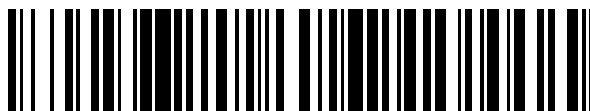


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 263**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/30** (2006.01)

**C08G 64/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.05.2013 PCT/JP2013/063345**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.11.2013 WO13172317**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2013 E 13790222 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2851385**

54 Título: **Método para producir de manera continua resina de policarbonato de alto peso molecular**

30 Prioridad:

**18.05.2012 JP 2012114936**

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

**11.04.2018**

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 2 663 263 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**

Método para producir de manera continua resina de policarbonato de alto peso molecular

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir de manera continua una resina de policarbonato de alto peso molecular que comprende una etapa para someter un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático a una reacción de unión y alta polimerización.

10

**Técnica anterior**

Los policarbonatos han venido a usarse recientemente en numerosos campos debido a su superior resistencia térmica, resistencia al impacto y transparencia. Previamente, se han llevado a cabo numerosos estudios sobre métodos para producir estos policarbonatos. Entre estos, los policarbonatos derivados de 2,2-bis(4-hidroxifenil) propano (que se denominarán "bisfenol A"), por ejemplo, se han industrializado mediante métodos tanto de producción de polimerización interfacial como de polimerización en fundido.

15

20

Según esta polimerización interfacial, se produce policarbonato a partir de bisfenol A y fosgeno, pero requiere el uso de fosgeno tóxico. Además, este método también tiene problemas tales como corrosión de los equipos por compuestos que contienen cloro tales como cloruro de hidrógeno subproducto y cloruro de sodio, así como cloruro de metileno usados en grandes cantidades como disolvente, y dificultad para eliminar impurezas tales como cloruro de sodio así como cloruro de metileno residual que tienen un efecto sobre las propiedades del polímero.

25

Por otro lado, la polimerización en fundido, que consiste en polimerizar, por ejemplo, bisfenol A y carbonato de difenilo en un estado fundido mediante una reacción de transesterificación mientras se eliminan compuestos monohidroxilos aromáticos subproducto (fenol en el caso de hacer reaccionar bisfenol A y carbonato de difenilo) se conoce desde hace tiempo como un método para producir policarbonatos a partir de compuestos dihidroxilos aromáticos y carbonatos de diarilo.

30

A diferencia de la polimerización interfacial, la polimerización en fundido ofrece ventajas tales como no usar un disolvente, pero también tiene el problema intrínseco de que aumenta rápidamente la viscosidad del polímero en el sistema según avanza la polimerización, haciendo, por tanto, difícil eliminar eficazmente compuestos monohidroxilos aromáticos subproducto fuera del sistema al tiempo que también hace difícil aumentar el grado de polimerización debido a una disminución extrema en la velocidad de la reacción. Por consiguiente, se busca un método eficaz para producir resina de policarbonato aromático de alto peso molecular usando polimerización en fundido.

35

Se han propuesto diversos dispositivos para extraer compuestos monohidroxilos aromáticos de polímeros altamente viscosos para su uso como métodos que resuelven los problemas mencionados anteriormente (documento de patente 1: publicación de patente japonesa examinada n.º S50-19600, documento de patente 2: publicación de patente japonesa no examinada n.º H2-153923, y documento de patente 3: patente estadounidense n.º 5.521.275).

40

Sin embargo, en los métodos divulgados en estas publicaciones, no es posible aumentar adecuadamente el peso molecular del policarbonato resultante. Cuando se lleva a cabo alta polimerización mediante un método que usa una gran cantidad de catalizador (documento de patente 2, documento de patente 3) o en condiciones severas en la manera de aplicar alta cizalladura (documento de patente 1) tal como se describió previamente, hay efectos perjudiciales considerables sobre las propiedades físicas de la resina, tal como tonalidad de resina inferior o el avance de reacciones de reticulación.

45

Además, también se han propuesto métodos para potenciar el grado de polimerización de policarbonatos añadiendo un promotor de polimerización o agente de unión y similares al sistema de reacción durante la polimerización en fundido (documentos de patente 4 a 10). Además, aunque el objetivo no es necesariamente el mismo, se han propuesto previamente métodos que consisten en la adición de un compuesto de diol a un sistema de reacción entre un compuesto dihidroxilo y carbonato de diéster (documentos de patente 11 y 12).

50

Sin embargo, estos métodos también tienen problemas tales como fallo para aumentar inadecuadamente el grado de polimerización o provocar disminuciones en las propiedades físicas inherentes de la resina de policarbonato resultante (tales como estabilidad térmica, resistencia al impacto o tonalidad).

55

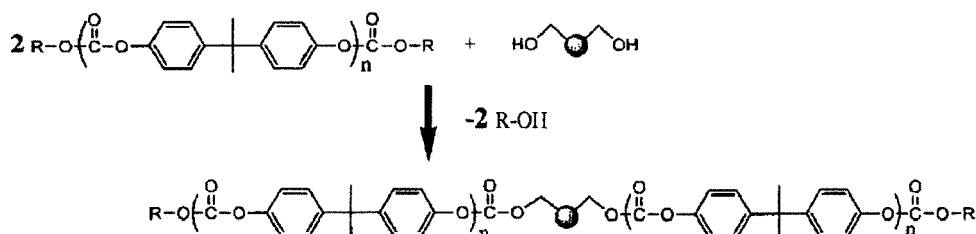
De esta manera, puesto que los métodos convencionales para producir policarbonatos aromáticos de alto peso molecular tienen numerosos problemas, hay un fuerte deseo de desarrollar un método de producción capaz de conservar las cualidades favorables inherentes de los policarbonatos mientras se logra una alta polimerización adecuada.

60

Los inventores de la presente invención propusieron previamente un método para producir una resina de policarbonato aromático de alto peso molecular capaz de conservar las cualidades favorables de las resinas de

65

5 policarbonato aromático mientras se polimeriza altamente de manera adecuada (documento de patente 13). Este método consistía en alta polimerización uniendo un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una concentración de grupos hidroxilo terminales extremadamente baja con un agente de unión compuesto por un compuesto de diol alifático, que tiene una estructura específica y tiene un grupo alifático que se une a un grupo hidroxilo terminal lo que contribuye a la formación de un enlace carbonato mediante transesterificación (que se denominará simplemente "compuesto de diol alifático"), mediante copolimerización en presencia de un catalizador de transesterificación en una condición de presión reducida, haciendo así posible obtener una resina de policarbonato altamente polimerizada de manera adecuada dotada de las propiedades físicas inherentes de las resinas de policarbonato aromático. Lo siguiente indica un ejemplo del esquema de reacción específico de esta
 10 reacción de unión y alta polimerización usando un compuesto de diol alifático.



15 Por otro lado, la etapa para someter un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático a una reacción de unión y alta polimerización también puede decirse que es una etapa para producir un copolímero del prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático. En general, en el caso de obtener un copolímero copolimerizando de manera continua componentes de copolimerización entre sí, todos los materiales (componentes de copolimerización o componentes de reacción) se mezclan normalmente de manera adecuada preliminarmente durante un periodo de tiempo comparativamente largo a presión normal con una mezcladora,
 20 seguido por transferencia a un recipiente de reacción y copolimerización. En una reacción de transesterificación durante la producción habitual de resinas de policarbonato aromático en particular, aunque se usa preferiblemente un recipiente de reacción grande con agitación horizontal que tiene una gran área de superficie de reacción para potenciar los efectos de desvolatilización sobre fenol subproducto y acelerar la reacción, puesto que la capacidad de agitación de los recipientes de reacción con agitación horizontal no es grande, los componentes de reacción se introducen normalmente en el recipiente de reacción con agitación horizontal después de haberse mezclado
 25 adecuadamente de antemano.

30 También se conocen en la técnica anterior métodos de polimerización de múltiples etapas continuos que consisten en disponer una pluralidad de tanques de polimerización en serie en la producción de una resina de policarbonato aromático (documentos de patente 14 a 16).

#### Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

- 35 Documento de patente 1: publicación de patente japonesa examinada n.º S50-19600  
 Documento de patente 2: publicación de patente japonesa no examinada n.º H2-153923  
 40 Documento de patente 3: patente estadounidense n.º 5.521.275  
 Documento de patente 4: patente europea n.º 0595608  
 Documento de patente 5: patente estadounidense n.º 5.696.222  
 45 Documento de patente 6: patente japonesa n.º 4112979  
 Documento de patente 7: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de la solicitud de PCT) n.º 2008-514754  
 50 Documento de patente 8: patente japonesa n.º 4286914  
 Documento de patente 9: publicación de patente japonesa examinada n.º H6-94501  
 55 Documento de patente 10: publicación de patente japonesa no examinada n.º 2009-102536  
 Documento de patente 11: patente japonesa n.º 3317555

Documento de patente 12: publicación de patente japonesa no examinada n.º H7-26009

Documento de patente 13: publicación internacional n.º WO 2011/062220

5 Documento de patente 14: publicación de patente japonesa no examinada n.º 2009-161745

Documento de patente 15: publicación de patente japonesa no examinada n.º 2010-150540

10 Documento de patente 16: publicación de patente japonesa no examinada n.º 2011-006553

## 10 **Divulgación de la invención**

Problemas que van a resolverse por la invención

15 Sin embargo, en el caso de alta polimerización uniendo un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático específico tal como se describió previamente, ya que la velocidad de la reacción del prepolímero y el compuesto de diol alifático es extremadamente alta y la reacción de unión avanza de manera extremadamente rápida, la reacción de unión avanza de manera rápida inmediatamente después del contacto entre el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático (de manera concreta, inmediatamente después de mezclar los dos), y los prepolímeros acaban uniéndose, polimerizando por tanto altamente mientras que también forman subproductos tales como fenol.

20 En el caso de producir de manera continua la resina de policarbonato de alto peso molecular mencionada anteriormente a gran escala, si los componentes se agitan y se mezclan a presión normal en una mezcladora como en la técnica anterior, una reacción de escisión (fragmentación) de la cadena principal del prepolímero avanza inversamente debido a los subproductos formados durante ese tiempo, provocando así una disminución en el peso molecular.

30 En el caso de producir en una escala comparativamente pequeña en lotes y similares, hay casos en los que el producto (resina de policarbonato de alto peso molecular) puede recuperarse sin la reacción de escisión (fragmentación) de la cadena principal del prepolímero que avanza significativamente debido a los cortos tiempos de disolución y agitación. Normalmente, en el caso de un método de producción continua llevado a cabo de manera industrial a gran escala, sin embargo, la transesterificación se produce también durante el tiempo de mezclado en la mezcladora, y como resultado de la misma, mientras que la reacción de unión avanza, la reacción de escisión (fragmentación) de la cadena principal del prepolímero también avanza debido a la presencia de subproductos formados.

35 Una vez que la reacción de escisión (fragmentación) de la cadena principal del prepolímero ha avanzado, los prepolímeros de policarbonato aromático deben hacerse reaccionar entre sí con el fin de aumentar el peso molecular, y la reacción requiere un largo periodo de tiempo. Como resultado, con el fin de lograr una alta polimerización adecuada, es necesario permitir que la mezcla de reacción permanezca en el recipiente de reacción para unir y polimerizar altamente durante un largo periodo de tiempo. A medida que la cantidad de tiempo que permanece la mezcla de reacción en el recipiente de reacción se alarga, hay una tendencia a que la calidad de la resina de policarbonato de alto peso molecular resultante disminuya en forma de un aumento en el grado de ramificación (un aumento en el valor N que va a definirse posteriormente que es un indicador de la viscosidad estructural), coloración intensificada que da como resultado un mal tono de color, y un aumento en la heterogeneidad estructural.

40 Además, en el método de polimerización de múltiples etapas continuo que consiste en disponer una pluralidad de tanques de polimerización en serie para producir un policarbonato aromático tal como se divulga en los documentos de patente mencionados anteriormente 14 a 16, no se han encontrado propuestas para idear dispositivos para emplear polimerización de múltiple etapa continua en una etapa de producción de una resina de policarbonato para aumentar el peso molecular uniendo un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático, y acortando el tiempo de retención de la mezcla de reacción en un recipiente de reacción para aumentar de manera continua el peso molecular usando una reacción de unión inhibiendo el avance de la reacción de escisión (fragmentación) provocado por los subproductos.

45 En vista de lo anterior, los inventores de la presente invención propusieron previamente un método para aumentar la velocidad de desvolatilización de fenol suministrando de manera continua un compuesto de diol alifático a presión reducida como estrategia para acortar el tiempo de retención en un recipiente de reacción de unión y alta polimerización inhibiendo el avance de una reacción de escisión (fragmentación) en una etapa para someter un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica a una reacción de unión y alta polimerización (solicitud de patente japonesa n.º 2011-287048 y PCT/JP2012/0839924). Además, el contenido descrito en la solicitud de patente japonesa n.º 2011-287048 y PCT/JP2012/0839924 se incorpora en el presente documento como referencia.

Aunque el método mencionado anteriormente propuesto por los inventores de la presente invención es un método más adecuado en el caso de usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente alto para el compuesto de diol alifático mencionado anteriormente que tiene una estructura específica, compuestos de diol alifáticos que tienen un punto de ebullición comparativamente alto pueden no ser siempre satisfactorios en cuanto al precio y suministro estable.

Por otro lado, entre los compuestos de diol alifáticos mencionados anteriormente que tienen una estructura específica, los compuestos de diol alifáticos que tienen un punto de ebullición comparativamente bajo, que puede esperarse que sean más económicos y disponibles en suministro estable, tienden a tener volatilidad ligeramente mayor que los compuestos de diol alifáticos que tienen un punto de ebullición comparativamente alto. Por tanto, en el caso de un método en el que el compuesto de diol alifático se suministra de manera continua a presión reducida, puede volatilizarse una cantidad considerable del compuesto de diol alifático durante el mezclado con el prepolímero, dando como resultado por tanto la posibilidad de provocar una disminución en la velocidad de adición (velocidad de inmovilización) y dando como resultado que sólo una porción del compuesto de diol alifático sea capaz de contribuir a la reacción de copolimerización. Por tanto, se requiere que se realicen adaptaciones de la misma manera que los métodos convencionales suministrado preliminarmente un exceso del compuesto de diol alifático o proporcionando una etapa para reciclar el compuesto de diol alifático, que no puede decirse necesariamente que sea ventajosa económicamente en el caso de producir de manera continua resina de policarbonato de alto peso molecular de manera industrial a gran escala.

Por consiguiente, se busca el desarrollo de un método que también sea adecuado para compuestos de diol alifáticos que tienen un punto de ebullición comparativamente bajo considerando el caso de usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo que puede esperarse que sea más económico y disponible en suministro estable.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método mejorado para producir de manera continua una resina de policarbonato de alto peso molecular que comprende una etapa para someter un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático a una reacción de unión y alta polimerización, que es capaz de contribuir eficazmente a la reacción de unión y alta polimerización incluso cuando se usa un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo, y permite que se produzca de manera tanto económica como ventajosa un policarbonato de alto peso molecular que tiene una calidad superior.

#### Medios para resolver los problemas

Como resultado de llevar a cabo amplios estudios para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención encontraron que, en una etapa para someter un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático a una reacción de unión y alta polimerización, los problemas mencionados anteriormente pueden resolverse suministrando de manera continua el compuesto de diol alifático en condiciones extremadamente limitadas, conduciendo así a la finalización de la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a un método para producir de manera continua una resina de policarbonato de alto peso molecular tal como se indica a continuación. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método de producción continua para obtener una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un rendimiento superior llevando a cabo rápidamente, en un método continuo que comprende una etapa para producir un prepolímero de policarbonato aromático, y una etapa para unir el prepolímero de policarbonato aromático resultante con un agente de unión compuesto por un compuesto de diol alifático para polimerizar altamente, la reacción de unión y alta polimerización entre el prepolímero y el agente de unión en ese momento.

(1) Un método para producir de manera continua una resina de policarbonato de alto peso molecular, que comprende:

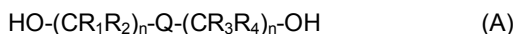
una etapa (A) para producir un prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de policondensación entre un compuesto dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster,

una etapa (B) para añadir un compuesto de diol alifático que tiene un grupo alifático que se une a un grupo hidroxilo terminal al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) para obtener una mezcla de prepolímero, y

una etapa (C) para someter la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa (B) a una reacción de unión y alta polimerización en una condición de presión reducida; en el que, en la etapa (B), el compuesto de diol alifático se añade al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) a una presión que supera 200 torr (27 kPa) para obtener la mezcla de prepolímero, y después, la mezcla de prepolímero se somete a una reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos en la etapa (C) antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm.

(2) El método de producción continua según (1), en el que la mezcla de prepolímero se somete a la reacción de unión y alta polimerización en la etapa (C) en el plazo de 7 minutos desde el inicio de la adición del compuesto de diol alifático.

5 (3) El método de producción continua según (1) o (2), en el que el compuesto de diol alifático es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A):



10 en la que Q representa un grupo hidrocarburo que tiene 3 o más átomos de carbono que puede contener un heteroátomo,

15  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  representan respectiva e independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono,

20  $n$  y  $m$  representan respectiva e independientemente un número entero de 0 a 10, siempre que  $n$  y  $m$  representen respectiva e independientemente un número entero de 1 a 10 en el caso de que Q no contenga un grupo hidrocarburo alifático que se une a un grupo OH terminal, y al menos uno de  $\text{R}_1$  y  $\text{R}_2$  y al menos uno de  $\text{R}_3$  y  $\text{R}_4$  se seleccionan respectivamente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo alifático.

(4) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (3), en el que el compuesto de diol alifático es un compuesto de diol primario.

25 (5) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (4), en el que el punto de ebullición del compuesto de diol alifático es de 350 °C o menos.

30 (6) El método de producción continua según (1) o (2), en el que el compuesto de diol alifático es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en pentaciclopentadecanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-adamantanodimetanol, decalin-2,6-dimetanol, triciclododecanodimetanol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 2,2-diisobutilpropano-1,3-diol, 2-etil-2-metilpropano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol y 2-metil-2-propilpropano-1,3-diol.

35 (7) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (6), en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) es de 1500 ppm o menos.

(8) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (7), en el que el valor N (índice de viscosidad estructural) tal como se representa mediante la siguiente ecuación (I) de la resina de policarbonato de alto peso molecular es de 1,30 o menos.

$$40 \quad \text{Valor N} = (\log(\text{valorQ}160) - \log(\text{valorQ}10)) / (\log 160 - \log 10) \quad (\text{I})$$

(9) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (8), en el que el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la resina de policarbonato de alto peso molecular y el peso molecular promedio en peso ( $M_w\text{PP}$ ) del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) se representan mediante la siguiente ecuación (IV):

$$45 \quad M_w = k' \times \text{tiempo de retención (min)} + M_w\text{PP (IV)}$$

en la que  $k'$  (unidades: aumento en  $M_w/\text{min}$ ) es un valor numérico de 500 o más.

50 (10) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (9), en el que la reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos en la etapa (C) se lleva a cabo usando un recipiente de reacción de unión y alta polimerización, el recipiente de reacción de unión y alta polimerización es un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje que tiene un solo eje de agitación o un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes de agitación, al menos uno de los ejes de agitación tiene un eje de rotación horizontal e impulsores mutuamente discontinuos unidos al eje de rotación horizontal en un ángulo casi recto, una razón L/D, cuando la longitud del eje de rotación horizontal se define como L y el diámetro de rotación de los impulsores se define como D, es de 1 a 15, y se proporciona un orificio de extracción para la resina de policarbonato de alto peso molecular formada en el lado opuesto de un orificio de alimentación para el prepolímero de policarbonato aromático.

60 (11) El método de producción continua según cualquiera de (9) a (10), en el que la reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos en la etapa (C) se lleva a cabo usando un recipiente de reacción de unión y alta polimerización, el recipiente de reacción de unión y alta polimerización es un recipiente de reacción de amasado horizontal de un solo eje del tipo de husillo continuo que tiene un solo eje de agitación o un recipiente de reacción de amasado horizontal de múltiples ejes del tipo de husillo continuo que tiene una pluralidad de ejes de agitación, una razón L/D cuando la longitud del eje de agitación se define como L y el diámetro del husillo

se define como D es de 20 a 100, y se proporciona un orificio de extracción para la resina de policarbonato de alto peso molecular formada en el lado opuesto de un orificio de alimentación para el prepolímero de policarbonato aromático.

5 (12) El método de producción continua según cualquiera de (1) a (11), en el que la adición y mezclado del compuesto de diol alifático con el prepolímero de policarbonato aromático en la etapa (B) se lleva a cabo usando una mezcladora en línea.

10 (13) El método de producción continua según (12), en el que la mezcladora en línea se selecciona del grupo que consiste en una mezcladora estática, una amasadora y una extrusora.

### Efectos de la invención

15 Aunque los materiales de partida se hacen reaccionar normalmente tras mezclar bien en métodos de polimerización de la técnica anterior, puesto que la reacción entre un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático avanza rápidamente, si se permite reaccionar a los materiales de partida tras mezclar bien, las reacciones que dan como resultado la formación de subproductos tales como fenol también avanzan rápidamente en el sistema, y una reacción de escisión (fragmentación) de la cadena principal del polímero termina avanzando debido a la presencia de esos subproductos. En el caso de que una reacción de escisión (fragmentación) de la  
20 cadena principal del prepolímero avance debido a la presencia de subproductos, el tiempo de reacción de la etapa de alta polimerización para polimerizar altamente debe prolongarse, y como resultado de lo mismo, la resina se somete a histéresis térmica durante un largo periodo de tiempo y la calidad de la resina tiende a disminuir.

25 En la presente invención, como resultado de mezclar un compuesto de diol alifático con un prepolímero de policarbonato aromático en una condición específica y suministrar de manera continua la mezcla de prepolímero resultante a una etapa para unir y polimerizar altamente en una etapa para unir y polimerizar altamente entre el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático, puede permitirse que la reacción de unión avance rápidamente mientras se inhibe una reacción de escisión (fragmentación) atribuible a los subproductos, haciendo posible, por tanto, acortar el tiempo de reacción en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización.

30 Concretamente, al obtener un compuesto de prepolímero añadiendo un compuesto de diol alifático a un prepolímero de policarbonato aromático a una presión que supera 200 torr (27 kPa), y suministrando a un recipiente de reacción de unión y alta polimerización antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm, puede obtenerse una mezcla de prepolímero sin provocar una disminución en la velocidad de adición (velocidad de inmovilización) mientras se inhibe la volatilización incluso en el caso de un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo, y la mezcla de prepolímero puede suministrarse al recipiente de reacción de unión y alta polimerización sin provocar una disminución en el peso molecular debido a una reacción de escisión (fragmentación).

40 De esta manera, puesto que el método de la presente invención es capaz de minimizar la volatilización y eliminar la necesidad de usar en exceso incluso en el caso de un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo, el método es económicamente ventajoso en el caso de producir industrialmente de manera continua. Además, se obtiene una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un peso molecular adecuadamente alto, bajo valor N, tonalidad superior y poca heterogeneidad estructural mediante un método económicamente superior. El método de la presente invención puede usar preferiblemente todos los compuestos de diol alifáticos aplicables como agentes de unión. Entre ellos, al usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo que puede esperarse que sea más económico y disponible en suministro estable en particular, el método de la presente invención permite obtener superioridad económica y tiene mejor valor  
50 para uso industrial.

### Breve descripción de los dibujos

55 La figura 1 es un dibujo esquemático que muestra un ejemplo de un aparato de producción usado en el método de producción de la presente invención (aparato de producción usado en el ejemplo 1).

### Mejor modo de llevar a cabo la invención

60 El método de producción de la presente invención comprende una etapa (A) para producir un prepolímero de policarbonato aromático usando un compuesto dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster como materiales de partida primarios y sometiendo estos materiales de partida a una reacción de policondensación (reacción de transesterificación) (etapa de policondensación), una etapa (B) para obtener una mezcla de prepolímero añadiendo un compuesto de diol alifático al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa mencionada anteriormente (A) (etapa de mezclado), y una etapa (C) para someter la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa mencionada anteriormente (B) a una reacción de unión y alta polimerización en una condición de presión reducida (etapa de unión y alta polimerización). La etapa (C) es una etapa para polimerizar altamente uniendo el prepolímero  
65

de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático, y también es una etapa de copolimerización que usa el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático como componentes de copolimerización.

5 En la presente invención, también pueden combinarse otras etapas convencionalmente conocidas, tal como una etapa de preparación de materia prima primaria para preparar los materiales de partida primarios en forma del compuesto dihidroxilo aromático y el carbonato de diéster, una etapa para desvolatilizar y eliminar materiales de partida y subproductos de reacción sin reaccionar presentes en la mezcla de reacción tras finalización de las etapas mencionadas anteriormente (A) a (C), una etapa para añadir un aditivo tal como un estabilizador térmico, agente de desmoldeo o colorante, o una etapa de granulación para moldear la resina de policarbonato de alto peso molecular resultante para dar gránulos de un tamaño de partícula indicado. Además, también puede incluirse una etapa de preparación de agente de unión para fundir y deshidratar preliminarmente el compuesto de diol alifático con el fin de mezclar rápida y uniformemente el compuesto de diol alifático (agente de unión) en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización.

15 Lo siguiente proporciona una explicación más detallada de los modos para llevar a cabo la presente invención basándose en el dibujo. Tal como se muestra en la figura 1 (dibujo esquemático que muestra específicamente un ejemplo de un aparato de producción usado en el método de la presente invención), en este ejemplo del método de producción de la presente invención, la resina de policarbonato de alto peso molecular de la presente invención se produce pasando en primer lugar por una etapa de preparación de materia prima primaria para preparar materiales de partida primarios en forma de un compuesto dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster, y una etapa de policondensación (A) para formar un prepolímero de policarbonato aromático mediante policondensación de estos materiales de partida en un estado fundido, seguido por pasar por una etapa (B) para obtener una mezcla de prepolímero añadiendo un compuesto de diol alifático (agente de unión) al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa mencionada anteriormente (A), y una etapa (C) para someter la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa mencionada anteriormente (B) a una reacción de unión y alta polimerización en una condición de presión reducida (etapa de unión y alta polimerización).

30 Posteriormente, se moldean gránulos de una resina de policarbonato de alto peso molecular deteniendo la reacción y pasando por una etapa para desvolatilizar y eliminar materiales de partida y subproductos de reacción sin reaccionar presentes en la disolución de reacción de polimerización (no mostrada), una etapa para añadir un estabilizador térmico, agente de desmoldeo o colorante y similares (no mostrada), y una etapa para moldear el policarbonato para dar gránulos de un tamaño de partícula indicado (no mostrada).

35 El método de la presente invención emplea un proceso de reacción de múltiples etapas, y la etapa (A) y etapa (C) se llevan a cabo usando recipientes de reacción respectivos y separados. El recipiente de reacción de policondensación usado para llevar a cabo la etapa (A) y el recipiente de reacción de unión y alta polimerización (recipiente de transesterificación) usado para llevar a cabo la etapa (C) se conectan en serie a través de la mezcladora usada para llevar a cabo la etapa (B).

40 El recipiente de reacción de policondensación de la etapa (A) puede estar compuesto por un solo recipiente de reacción, o puede estar compuesto por una pluralidad de recipientes de reacción conectados en serie. Preferiblemente dos o más y más preferiblemente de dos a seis recipientes de reacción se conectan en serie.

45 Por otro lado, el recipiente de reacción de unión y alta polimerización de la etapa (C) puede estar compuesto por un solo recipiente de reacción o puede estar compuesto por una pluralidad de recipientes de reacción conectados en serie, y está compuesto preferiblemente por un solo recipiente (único recipiente de reacción).

#### 1. Etapa de preparación de materia prima primaria

50 En la etapa de preparación de materia prima primaria, se preparan los materiales de partida primarios usados en el método de producción de la presente invención en forma de un compuesto dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster.

##### (1) Aparatos

55 Se proporcionan tanques de mezclado de materia prima (1Ra y 1Rb en la figura 1) y una bomba de alimentación de materia prima (1P en la figura 1) para suministrar los materiales de partida preparados a la etapa de policondensación como aparatos usados en la etapa de preparación de materia prima primaria. Se suministran de manera continua materiales de partida primarios en forma de un compuesto dihidroxilo aromático y carbonato de diéster en un estado fundido de orificios 1Ma y 1Mb de alimentación a los tanques 1Ra y 1Rb de mezclado de materia prima en una atmósfera de gas nitrógeno. En los tanques 1Ra y 1Rb de mezclado de materia prima, el compuesto dihidroxilo aromático y el carbonato de diéster se mezclan y se funden a una razón molar indicada (preferiblemente en una razón molar de carbonato de diéster con respecto a compuesto dihidroxilo aromático de 1,0 a 1,3) en una atmósfera de gas nitrógeno para preparar un fundido de materia prima. No hay limitaciones particulares sobre las especificaciones de los tanques 1Ra y 1Rb de mezclado de materia prima, y pueden usarse tanques de mezclado convencionalmente conocidos. Por ejemplo, pueden usarse tanques de mezclado dotados de





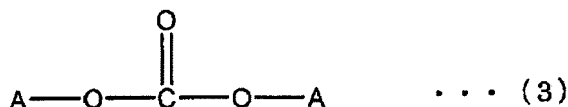
Entre estos, un ejemplo particularmente preferido es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (abreviado como bisfenol A o BPA) por razones tales como su estabilidad como monómero y la facilidad de adquirirlo con un contenido de nivel de impurezas bajo. También puede combinarse una pluralidad de tipos de los compuestos hidroxilos aromáticos mencionados anteriormente según sea necesario.

En la presente invención, puede usarse un compuesto de ácido dicarboxílico tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-dicarboxílico o ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico en combinación con el compuesto dihidroxilo aromático mencionado anteriormente según sea necesario, y puede usarse en forma de un carbonato de poliéster.

Además, también puede usarse un compuesto polifuncional que tiene tres o más, y preferiblemente de tres a seis, grupos funcionales en una molécula del mismo en combinación. Los ejemplos de tales compuestos polifuncionales usados incluyen compuestos que tienen grupos hidroxilo fenólicos o grupos carboxilo, y se usa 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano de manera particularmente preferible.

### (3) Carbonato de diéster

Los ejemplos del carbonato de diéster usado en la presente invención incluyen compuestos representados por la siguiente fórmula general (3).



En este caso, A en la fórmula general (3) representa un grupo hidrocarburo monovalente lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que pueden estar sustituidos. Los dos grupos representados por A pueden ser iguales o diferentes.

Los ejemplos específicos de carbonatos de diéster incluyen carbonatos aromáticos de diéster tales como carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, bis(2-clorofenil)carbonato, carbonato de m-cresilo, carbonato de dinaftilo o bis(4-fenilfenil)carbonato. Además, también pueden usarse carbonatos de diéster tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo o carbonato de dicitlohexilo según se desee. Entre estos, el carbonato de difenilo es preferible en cuanto a reactividad y estabilidad con respecto a la coloración de la resina resultante, y particularmente con respecto al coste.

### (4) Razón de alimentación

En la presente invención, el carbonato de diéster se usa preferiblemente en exceso con respecto al compuesto dihidroxilo aromático con el fin de introducir grupos terminales con los extremos ocupados durante la producción del prepolímero de policarbonato aromático. Más preferiblemente, la razón de alimentación entre el compuesto dihidroxilo aromático y el carbonato de diéster es tal que la razón de carbonato de diéster con respecto al compuesto dihidroxilo aromático es de 1,0 a 1,3 (razón molar). Concretamente, el carbonato de diéster se usa preferiblemente a una razón de 1,0 a 1,3, más preferiblemente a una razón de 1,02 a 1,20, y de manera particularmente preferible a una razón de 1,02 a 1,15, hasta un total de 1 mol del compuesto dihidroxilo aromático.

### (5) Catalizador

La reacción de policondensación entre el compuesto dihidroxilo aromático y el carbonato de diéster en la etapa (A) y la reacción de unión y alta polimerización entre el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático en la etapa (C) también puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador. Puede usarse un catalizador de transesterificación habitual tal como un catalizador de compuesto básico usado como catalizador para producir policarbonatos normales para el catalizador. El catalizador puede añadirse en cualquier etapa inmediatamente antes de la etapa (A), etapa (A), etapa (B) o etapa (C), o en múltiples etapas desde inmediatamente antes de la etapa (A) hasta la etapa (C) según las condiciones particulares.

En particular, los ejemplos de catalizadores de compuestos básicos incluyen compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo y compuestos que contienen nitrógeno.

Los ejemplos de compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo que se usan preferiblemente incluyen sales de ácido orgánico, sales inorgánicas, óxidos, hidróxidos, hidruros, alcóxidos, hidróxidos de amonio cuaternario o sales de los mismos y aminas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y estos compuestos pueden usarse solos o en combinación.

Los ejemplos específicos de compuestos de metal alcalino incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio,

5 hidróxido de cesio, hidróxido de litio, bicarbonato 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, borofenilato de sodio, boruro de tetrafenilo 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, o sales de disodio, sales de dipotasio, sales de dicesio y sal de dilitio de bisfenol A, o sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio y sales de litio de fenol.

10 Los ejemplos específicos de compuestos de metal alcalinotérreo incluyen hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio, bicarbonato de estroncio, bicarbonato 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.

15 Los ejemplos específicos de compuestos que contienen nitrógeno incluyen hidróxidos de amonio cuaternario que tienen un grupo alquilo y/o grupo arilo tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio o hidróxido de trimetilbencilamonio, aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina o trifetilamina, aminas secundarias tales como dietilamina, aminas primarias tales como propilamina o butilamina, imidazoles tales como 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol o benzoimidazol, y bases o sales básicas tales como amoniaco, borhidruro de tetrametilamonio, borhidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrafenilamonio o tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio.

25 Los ejemplos de otros catalizadores de transesterificación que se usan preferiblemente incluyen sales de zinc, estaño, circonio y plomo, y estas pueden usarse solas o en combinación.

30 Los ejemplos específicos de estos catalizadores de transesterificación incluyen acetato de zinc, benzoato de zinc, 2-etilhexanoato de zinc, cloruro de zinc (II), cloruro de zinc (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).

35 En el método de producción de la presente invención, se usa preferiblemente carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ), bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), boruro de tetrafenilo de sodio, fenilfosfato de disodio, carbonato de potasio o hidróxido de tetrametilamonio. Entre estos, son más preferibles carbonato de cesio, carbonato de potasio e hidróxido de tetrametilamonio. Estos catalizadores pueden usarse solos o en combinación.

40 Estos catalizadores se usan a una razón molar de  $1 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-3}$  moles y preferiblemente de  $1 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-5}$  moles con respecto a 1 mol de un total del compuesto dihidroxilo.

## 40 2. Etapa (A) (Etapa de policondensación)

45 En la etapa (A), se produce un prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de policondensación de materiales de partida primarios en forma de un compuesto dihidroxilo aromático y carbonato de diéster en un recipiente de reacción de condensación. Esta reacción de policondensación es una reacción de policondensación en fundido basada en una reacción de transesterificación.

### 45 (1) Aparatos

50 Se usan uno o dos o más recipientes de reacción para el recipiente de reacción de policondensación usado para llevar a cabo la etapa (A). En el caso de usar dos o más recipientes de reacción, los recipientes de reacción se conectan en serie. Preferiblemente se usan 2 o más, más preferiblemente de 2 a 6, y de manera particularmente preferible de 3 a 5 recipientes de reacción conectándolos en serie. Los recipientes de reacción de policondensación pueden ser del tipo vertical o tipo horizontal, y son preferiblemente del tipo vertical.

55 En la figura 1, por ejemplo, se proporcionan un primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical, un segundo recipiente 4R de reacción vertical, un tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical y un cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical como recipientes de reacción de policondensación de la etapa (A).

60 Cada uno de estos recipientes de reacción de policondensación puede estar dotado de un dispositivo de agitación tal como un impulsor convencionalmente conocido. Los ejemplos específicos de impulsores incluyen un impulsor de anclaje, impulsor Maxblend e impulsor de cinta de doble hélice.

65 Por ejemplo, el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical, el segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical y el tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical de la figura 1 están dotados respectivamente de impulsores 3Y, 4Y y 5Y Maxblend, mientras que el cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical está dotado de un impulsor 6Y de cinta de doble hélice.

Además, cada uno de los recipientes de reacción puede estar dotado de un precalentador, una bomba de engranajes, una tubería de efluente para descargar subproductos y similares formados por la reacción de policondensación, un condensador tal como un condensador o trampa de hielo seco, un recipiente de retención tal como un tanque de recuperación, o un dispositivo a vacío para mantenerlo en un estado indicado de presión reducida.

Además, todos los recipientes de reacción usados en una serie de un método de producción continua se ajustan para alcanzar intervalos de presión y temperatura internos preestablecidos.

En el ejemplo de un método de producción continua que usa el aparato de producción mostrado en la figura 1, 5 recipientes de reacción conectados en serie (etapa (A): primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical, segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical; etapa (B): mezcladora (6Mix), y etapa (C): quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal) se preestablecen en primer lugar respectivamente a una presión y temperatura internas correspondientes a cada reacción (reacción de policondensación en fundido y reacción de unión y alta polimerización).

En el aparato de la figura 1, por ejemplo, se proporcionan precalentadores 3H, 4H, 5H y 6H y bombas 3P, 4P, 5P y 6P de engranajes. Además, se unen tuberías 3F, 4F, 5F y 6F de efluente a cuatro de los recipientes de reacción. Las tuberías 3F, 4F, 5F y 6F de efluente están conectadas respectivamente a condensadores 3C, 4C, 5C y 6C, y cada recipiente de reacción se mantiene en un estado indicado de presión reducida mediante dispositivos 3V, 4V, 5V y 6V a vacío.

## (2) Reacción de policondensación

Se establecen respectivamente las condiciones de reacción en el recipiente de reacción de policondensación de manera que la temperatura y el vacío aumentan mientras disminuye la velocidad de agitación a medida que avanza la reacción de policondensación. Durante la reacción de policondensación, el nivel de líquido se controla de manera que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción, tal como el de los recipientes de reacción antes del inicio de la adición de agente de unión, es de aproximadamente 30 minutos a 120 minutos. Además, se descarga fenol formado como subproducto simultáneo a la reacción de policondensación en fundido en cada recipiente de reacción fuera del sistema mediante las tuberías 3F, 4F, 5F y 6F de efluente unidas a cada recipiente de reacción. El grado de vacío en la etapa (A) es preferiblemente de 100 torr a 0,0075 torr (de 13,3 kPa a 1 Pa), y la temperatura interna de los recipientes de reacción es preferiblemente de 140 °C a 300 °C.

Más específicamente, en el método mostrado en la figura 1, la etapa (A) se lleva a cabo con cuatro recipientes de reacción (recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto), y la temperatura y la presión se establecen normalmente de la manera descrita a continuación. Además, la siguiente explicación se aplica de manera similar a la mezcladora de la etapa (B) y el recipiente de reacción de unión y alta polimerización (quinto recipiente de reacción con agitación horizontal) conectados en serie a los cuatro recipientes de reacción de la etapa (A).

(Precalentador 1H) de 180 °C a 230 °C

(Primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical)

Temperatura interna: de 150 °C a 250 °C, presión: presión normal a 100 torr (13,3 kPa), temperatura de medio de calentamiento: de 220 °C a 280 °C

(Precalentador 3H) de 200 °C a 250 °C

(Segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical)

Temperatura interna: de 180 °C a 250 °C, presión: de 100 torr (13,3 kPa) a 75 torr (10 kPa), temperatura de medio de calentamiento: de 220 °C a 280 °C

(Precalentador 4H) de 230 °C a 270 °C

(Tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical)

Temperatura interna: de 220 °C a 270 °C, presión: de 75 torr (10 kPa) a 1 torr (133 Pa), temperatura de medio de calentamiento: de 220 °C a 280 °C

(Precalentador 5H) de 230 °C a 270 °C

(Cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical)

Temperatura interna: de 220 °C a 280 °C, presión: de 1 torr (133 Pa) a 0,0075 torr (1 Pa), temperatura de medio de calentamiento: de 220 °C a 300 °C

(Precalentador 6H) de 270 °C a 340 °C (mezcladora 6Mix)

5 Temperatura interna: de 220 °C a 300 °C, presión: de 200 torr (27 kPa) a 3700 torr (493 kPa), temperatura de medio de calentamiento: de 220 °C a 320 °C

(Quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal)

10 Temperatura interna: de 260 °C a 340 °C, presión: 10 torr o menos (1333 Pa o menos), temperatura de medio de calentamiento: de 260 °C a 340 °C

15 A continuación, después de que la temperatura y presión internas en todos los recipientes de reacción usados en el método de producción continua de la presente invención hayan alcanzado un intervalo de -5 % a +5 % de sus valores establecidos respectivos, se proporcionan de manera continua fundidos mezclados de materia prima preparados por separado en tanques 1R (1Ra y 1Rb) de mezclado de materia prima al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical por medio de la bomba 1P de alimentación de materia prima y el precalentador 1H. Además, de manera simultánea al inicio de suministro de los fundidos mezclados de materia prima, se suministra de manera continua un catalizador desde un orificio 1C de alimentación de catalizador en una ubicación intermedia en la línea de transferencia de los fundidos mezclados de materia prima en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical, después de lo cual empieza la policondensación del fundido basándose en una reacción de transesterificación.

25 Aunque no hay limitaciones particulares sobre la velocidad de rotación de los impulsores del recipiente de reacción, se mantiene preferiblemente a de 200 rpm a 10 rpm. La reacción de policondensación se lleva a cabo mientras se mantiene el nivel de líquido a un nivel constante para lograr un tiempo de retención promedio indicado mientras se descarga fenol formado como subproducto según avanza la reacción desde la tubería de efluente. No hay limitaciones particulares sobre el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción, y es normalmente de 30 minutos a 120 minutos.

35 En el aparato de producción de la figura 1, por ejemplo, la reacción de policondensación en fundido se lleva a cabo estableciendo el interior del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical hasta una temperatura de 200 °C y presión de 200 torr (27 kPa) en una atmósfera de nitrógeno, y manteniendo la velocidad de rotación del impulsor 3Y Maxblend a 160 rpm. La reacción de policondensación en fundido se lleva a cabo entonces mientras se mantiene el nivel de líquido a un nivel constante mientras se descarga fenol subproducto desde la tubería 3F de efluente de manera que el tiempo de retención promedio es de 60 minutos.

40 A continuación, la disolución de reacción de polimerización se descarga desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical mediante la bomba 3P de engranajes, después de lo cual se suministra secuencialmente a través del precalentador 3H al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, a través del precalentador 4H al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical mediante la bomba 4P de engranajes, y finalmente a través del precalentador 5H al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical mediante la bomba 5P de engranajes, provocando así que avance la reacción de policondensación y forme el prepolímero de policarbonato aromático.

(3) Prepolímero de policarbonato aromático

50 No hay limitaciones particulares sobre el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el recipiente de reacción de policondensación final de la etapa (A), y es preferiblemente de 10.000 a 50.000 y más preferiblemente de 1500 a 35.000 (en cuanto a patrón de poliestireno según se determina mediante GPC), y este prepolímero se suministra de manera continua a la etapa de mezclado de la etapa (B).

55 Además, la proporción de extremos sellados compuestos por compuestos monohidroxiolos aromáticos entre el número total de extremos en el prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el recipiente de reacción de policondensación final de la etapa mencionada anteriormente (A) es preferiblemente del 60 % o más. La concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el recipiente de reacción de policondensación final de la etapa (A) es preferiblemente de 1.500 ppm o menos, más preferiblemente de 1000 ppm o menos, además preferiblemente de 750 ppm o menos, y de manera particularmente preferible de 500 ppm o menos. En el caso de una concentración de grupos hidroxilo terminales en exceso de este intervalo o un número de extremos sellados que está por debajo de este intervalo, no puede obtenerse una resina de policarbonato de suficiente peso molecular.

65 En la presente descripción, puede analizarse la proporción de extremos sellados con respecto al número total de extremos y la concentración de grupos hidroxilo de un polímero (incluyendo el prepolímero y resina de policarbonato de alto peso molecular) mediante análisis de <sup>1</sup>H-RMN del polímero. El método de análisis de <sup>1</sup>H-RMN específico se

describe posteriormente en los ejemplos a continuación. La concentración de grupos hidroxilo terminales en el polímero también puede medirse mediante espectrometría usando un complejo de Ti. Más específicamente, se emplea un método mediante el cual se mide la concentración de grupos hidroxilo terminales (concentración de OH) en el polímero mediante análisis espectroscópico de absorción de UV visible (longitud de onda: 546 nm) de un complejo formado a partir del polímero y tetracloruro de metano en disolución de cloruro de metileno en cumplimiento con el método descrito en *Macromoleculare Chemie* 88 (1965) 215-231. Puede usarse el espectrofotómetro de UV visible modelo U-3500 de Hitachi para el aparato, por ejemplo. Se determina la concentración de grupos hidroxilo terminales (concentración de OH) en el polímero basándose en análisis espectroscópico de absorción de UV visible de una concentración conocida de un complejo formado a partir de BPA y tetracloruro de titanio.

La "cantidad total de grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático" a la que se hace referencia en este documento se calcula basándose en, por ejemplo, la cantidad total de grupos terminales que son 1 mol si hay 0,5 moles de policarbonato libre de ramificación (o policarbonato lineal).

Los ejemplos específicos de grupos terminales con los extremos ocupados incluyen un terminal fenilo, terminal cresilo, terminal o-tolilo, terminal p-tolilo, terminal p-terc-butilfenilo, terminal bifenilo, terminal o-metoxicarbonilfenilo y terminal p-cumilfenilo. Entre estos, son preferibles grupos terminales compuestos por compuestos monohidroxilos aromáticos de bajo punto de ebullición que se eliminan fácilmente del sistema de reacción en la reacción de unión y alta polimerización junto con el compuesto de diol alifático, y es particularmente preferible un terminal fenilo o terminal p-terc-butilfenilo.

En el método de fundido, pueden introducirse grupos terminales con los extremos ocupados usando el carbonato de diéster en exceso con respecto al compuesto dihidroxilo aromático durante la producción del prepolímero de policarbonato aromático. Aunque varía según el aparato usado para la reacción y las condiciones de reacción, la cantidad específica de carbonato de diéster usado con respecto a 1 mol del compuesto dihidroxilo aromático es preferiblemente de 1,0 mol a 1,3 moles, más preferiblemente de 1,02 moles a 1,20 moles, y de manera particularmente preferible de 1,02 moles a 1,15 moles. Como resultado, se obtiene un prepolímero de policarbonato aromático que satisface el requisito mencionado anteriormente para el número de grupos terminales con los extremos ocupados.

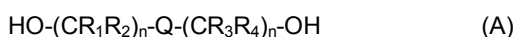
### 3. Etapa (B) (Etapa de mezclado)

En la etapa (B), se añade un compuesto de diol alifático al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa mencionada anteriormente (A) para obtener una mezcla de prepolímero.

#### (1) Compuesto de diol alifático (Agente de unión)

El compuesto de diol alifático usado en el método de producción continua de la presente invención es un compuesto que tiene grupos hidrocarburo alifáticos que se unen a los grupos hidroxilo terminales (grupos OH). En este caso, un grupo hidroxilo terminal se refiere a un grupo hidroxilo que contribuye a la formación de un enlace carbonato con el prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de transesterificación.

Los ejemplos de grupos hidrocarburo alifáticos incluyen grupos alquileo y grupos cicloalquileo, y una porción de los mismos puede sustituirse con un grupo aromático o grupo que contiene heterociclo y similares. Más específicamente, los ejemplos de compuestos de diol alifáticos incluyen compuestos que tienen grupos hidroxilo alcohólicos divalentes representados por la siguiente fórmula general (A).



En la fórmula general mencionada anteriormente (A), Q representa un grupo hidrocarburo que tiene 3 o más átomos de carbono que puede contener un heteroátomo. El límite inferior del número de átomos de carbono de este grupo hidrocarburo es 3, preferiblemente 6 y más preferiblemente 10, mientras que el límite superior del mismo es preferiblemente 40, más preferiblemente 30 e incluso más preferiblemente 25.

Los ejemplos del heteroátomo incluyen un átomo de oxígeno (O), átomo de azufre (S), átomo de nitrógeno (N), átomo de flúor (F) y átomo de silicio (Si). Entre estos, se prefieren particularmente un átomo de oxígeno (O) y átomo de azufre (S).

El grupo hidrocarburo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Además, Q puede contener una estructura cíclica tal como un anillo aromático o heterociclo.

En la fórmula general mencionada anteriormente (A), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan respectiva e independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y grupo hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos específicos de grupos hidrocarburo alifáticos incluyen grupos alquilo lineales o ramificados y grupos ciclohexilo. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo i-butilo, grupo t-butilo, grupo n-amilo, grupo isoamilo, grupo n-hexilo y grupo isohexilo.

Los ejemplos de grupos hidrocarburo aromáticos incluyen grupos arilo y grupos naftilo. Los ejemplos de grupos arilo incluyen un grupo fenilo, grupo fenetilo, grupo bencilo, grupo tolilo y grupo o-xililo, y un grupo fenilo es preferible.

Sin embargo, al menos uno de  $R_1$  y  $R_2$  y al menos uno de  $R_3$  y  $R_4$  se seleccionan respectivamente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y grupo hidrocarburo alifático.

$R_1$  a  $R_4$  representan respectiva e independientemente, de manera particularmente preferible un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono.

Los ejemplos particularmente preferibles de grupos hidrocarburo alifáticos incluyen grupos alquilo lineal o ramificado. Los ejemplos de estos grupos alquilo incluyen un grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo i-butilo, grupo t-butilo y grupo isoamilo.

$n$  y  $m$  representan respectiva e independientemente un número entero de 0 a 10 y preferiblemente un número entero de 0 a 4. Sin embargo, en el caso de que  $Q$  no contenga un grupo hidrocarburo alifático que se une a un grupo hidroxilo terminal,  $n$  y  $m$  representan respectiva e independientemente un número entero de 1 a 10 y preferiblemente un número entero de 1 a 4.

El compuesto de diol alifático es preferiblemente aquel en el que  $R_1$  a  $R_4$  son todos átomos de hidrógeno. Concretamente, el compuesto de diol alifático usado en la presente invención es preferiblemente un compuesto de diol primario, y más preferiblemente un compuesto de diol primario con la excepción de dioles alifáticos lineales.

Por otro lado, en la presente invención, también puede usarse un diol secundario en el que al menos uno de  $R_1$  a  $R_4$  es un grupo hidrocarburo alifático o  $n$  y  $m$  son 0 y  $Q$  es un grupo hidrocarburo alifático ramificado.

Los ejemplos del compuesto de diol alifático incluyen más preferiblemente un compuesto que tiene grupos hidroxilo alcohólicos divalentes representados por cualquiera de las siguientes fórmulas generales (i) a (iii).



En las fórmulas generales mencionadas anteriormente (i) a (iii),  $R_1$  a  $R_4$  representan respectiva e independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de los mismos son iguales que los enumerados para la fórmula general mencionada anteriormente (A).

En la fórmula general mencionada anteriormente (i),  $Q_1$  representa un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 40 átomos de carbono que contiene un anillo aromático, y preferiblemente un grupo hidrocarburo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono que contiene un anillo aromático. Además,  $Q_1$  puede contener al menos un tipo de heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno (O), átomo de azufre (S), átomo de nitrógeno (N), átomo de flúor (F) y átomo de silicio (Si).

$n_1$  y  $m_1$  representan respectiva e independientemente un número entero de 1 a 10 y preferiblemente un número entero de 1 a 4. Los ejemplos de un anillo aromático incluyen un grupo fenilo, grupo bifenilo, grupo fluorenilo y grupo naftilo.

En la fórmula general mencionada anteriormente (ii),  $Q_2$  representa un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 3 a 40 átomos de carbono que puede contener un heterociclo, y preferiblemente un grupo hidrocarburo lineal o ramificado que tiene de 3 a 30 átomos de carbono que puede contener un heterociclo.  $Q_2$  es de manera particularmente preferible un grupo hidrocarburo lineal que tiene de 3 a 40 átomos de carbono, y más preferiblemente de 3 a 30 átomos de carbono, que tiene una ramificación y no contiene un heterociclo.

Además,  $Q_2$  también puede contener al menos un tipo de heteroátomo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno (O), átomo de azufre (S), átomo de nitrógeno (N), átomo de flúor (F) y átomo de silicio (Si).  $n_2$  y  $m_2$  representan respectiva e independientemente un número entero de 0 a 10 y preferiblemente un número entero

de 0 a 4.

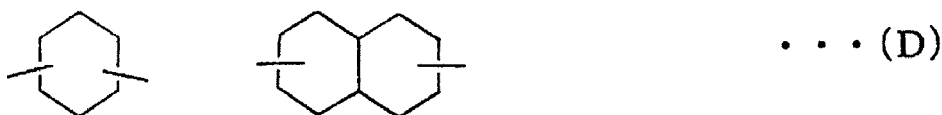
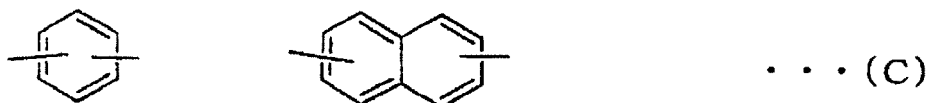
En la fórmula general mencionada anteriormente (iii), Q<sub>3</sub> representa un grupo que contiene un grupo hidrocarburo cíclico (grupo cicloalquileo) que tiene de 6 a 40 átomos de carbono y preferiblemente un grupo que contiene un grupo hidrocarburo cíclico que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. n<sub>3</sub> y m<sub>3</sub> representan respectivamente e independientemente un número entero de 0 a 10 y preferiblemente un número entero de 1 a 4. Los ejemplos de grupos cicloalquileo incluyen un grupo ciclohexilo, grupo biciclohexano y grupo triciclohexano.

Entre los compuestos de diol alifáticos representados por cualquiera de las fórmulas generales mencionadas anteriormente (i) a (iii), los compuestos representados por las fórmulas generales (i) y (ii) son más preferibles, y los compuestos representados por la fórmula general (ii) son particularmente preferibles. Además, el compuesto de diol alifático representado por cualquiera de las fórmulas generales mencionadas anteriormente (i) a (iii) es de manera particularmente preferible un compuesto de diol primario e incluso más preferiblemente un compuesto de diol primario con la excepción de dioles alifáticos lineales.

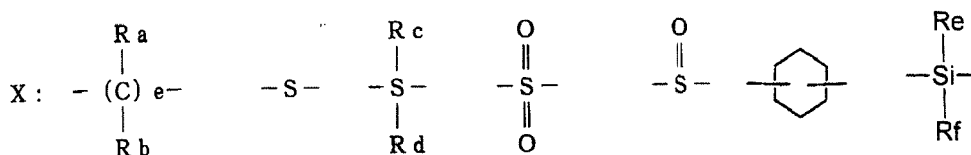
Los ejemplos específicos de compuestos de diol alifáticos representados por cualquiera de las fórmulas generales mencionadas anteriormente (i) a (iii) de la presente invención que pueden usarse son tal como se indica a continuación cuando se clasifican como dioles primarios y dioles secundarios.

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

Los ejemplos preferibles del compuesto de diol alifático de la presente invención incluyen compuestos que contienen grupo 2-hidroxietoxilo representados por HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-Y-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH. En este caso, los ejemplos de Y incluyen grupos orgánicos (A), grupos orgánicos (B), grupos orgánicos (C) seleccionados de grupos fenileno divalentes o grupos naftaleno que tienen cada uno las estructuras indicadas a continuación, y grupos cicloalquileo (D) seleccionados de las siguientes fórmulas estructurales.



En este caso, X representa un enlace sencillo o grupo que tiene una de las estructuras indicadas a continuación. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan respectivamente e independientemente un átomo de hidrógeno, grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, grupo fenilo o grupo cicloalquilo, y cada uno puede contener un átomo de flúor. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son preferiblemente átomos de hidrógeno o grupos metilo. p y q representan respectivamente e independientemente un número entero de 0 a 4 (y preferiblemente de 0 a 3).





5 En las estructuras mencionadas anteriormente, Ra y Rb representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono y de manera particularmente preferible de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o Ra y Rb pueden unirse mutuamente formando un anillo.

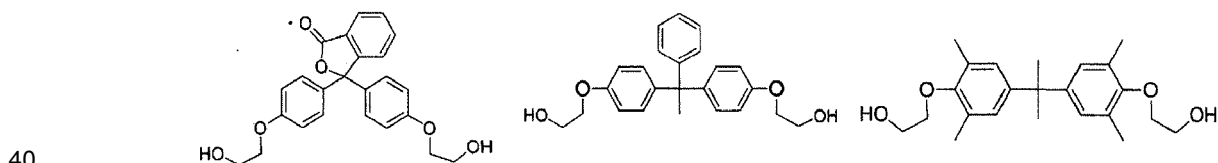
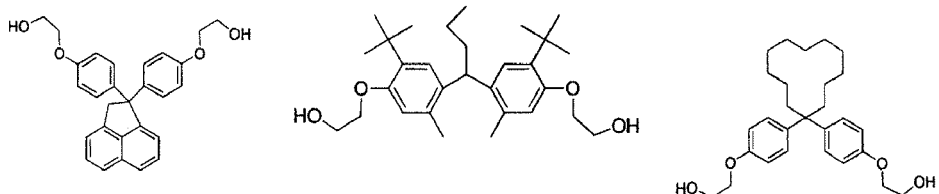
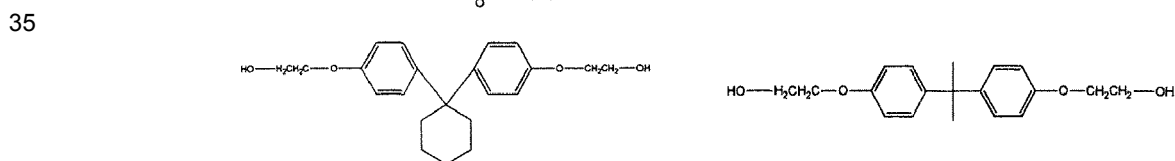
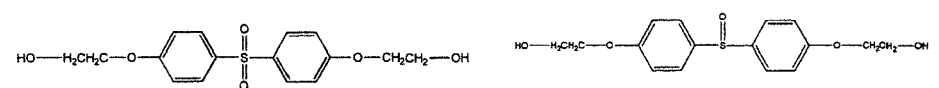
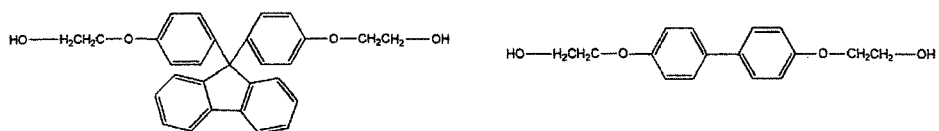
10 Los ejemplos de anillos incluyen anillos aromáticos, anillos alifáticos y heterociclos (que contienen átomos de O y/o S) y combinaciones arbitrarias de los mismos. En el caso de que Ra y Rb sean grupos alquilo o juntos formen un anillo, también pueden contener un átomo de flúor. Rc y Rd representan respectiva e independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono (y representan de manera particularmente preferible un grupo metilo o grupo etilo), y pueden contener un átomo de flúor. e representa un número entero de 1 a 20 y preferiblemente un número entero de 1 a 12.

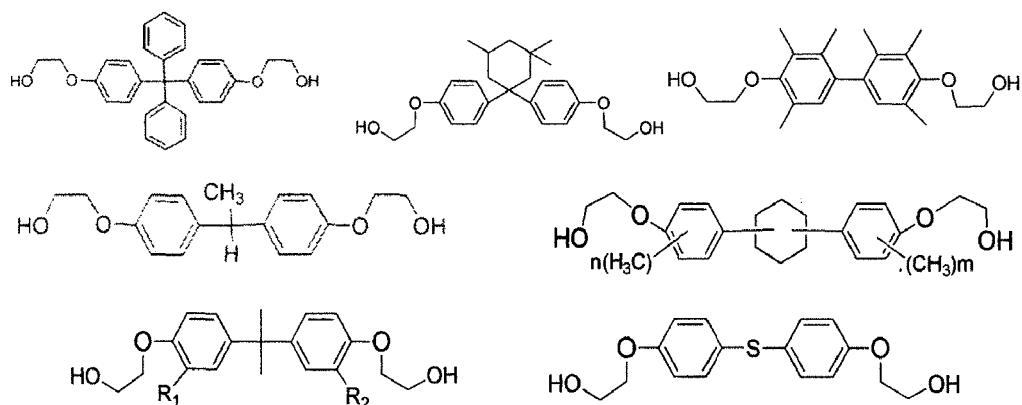
15 Re y Rf representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y pueden contener un átomo de flúor. Además, pueden formar juntos un anillo. Los ejemplos de grupos alquilo lineales o ramificados incluyen preferiblemente los que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y más preferiblemente los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, y son de manera particularmente preferible un grupo metilo o grupo etilo. Un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono es preferiblemente un grupo metoxilo o grupo etoxilo.

25 A continuación se indican más ejemplos específicos del compuesto de diol alifático. En las siguientes fórmulas, n y m representan respectiva e independientemente un número entero de 0 a 4. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo butilo, grupo isopropilo, grupo isobutilo, grupo fenilo o grupo ciclohexilo.

<Casos en los que Y representa un grupo orgánico (A)>

30 A continuación se indican ejemplos preferibles de compuestos en los que Y es un grupo orgánico (A).



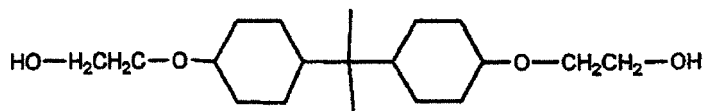


5

<Casos en los que Y representa un grupo orgánico (B)>

10

En casos en los que Y representa un grupo orgánico (B), X representa preferiblemente -CRaRb- (donde, Ra y Rb representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno o grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, y preferiblemente un grupo metilo). Los ejemplos específicos incluyen los compuestos indicados a continuación.

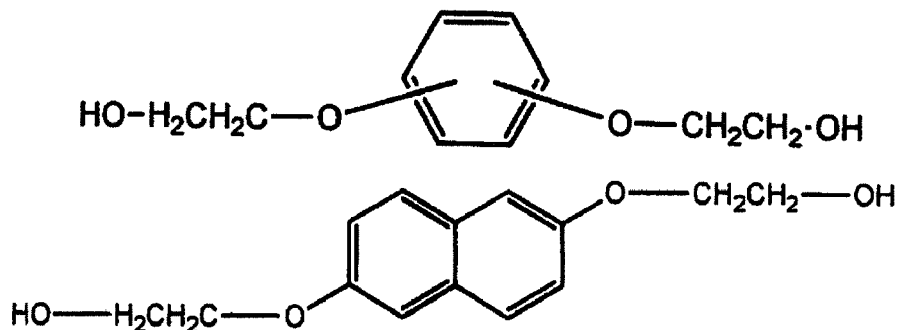


15

<Casos en los que Y representa un grupo orgánico (C)>

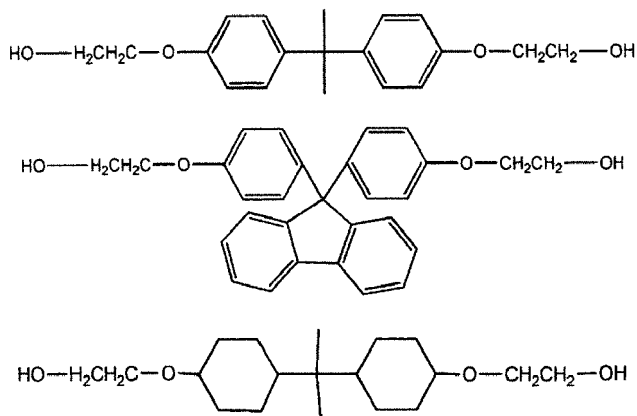
20

A continuación se indican ejemplos preferibles de compuestos en el caso de que Y represente un grupo orgánico (C).

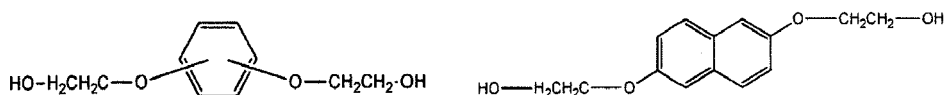


25

A continuación se indican ejemplos particularmente preferibles de los compuestos que contienen grupo 2-hidroxietilo mencionados anteriormente.



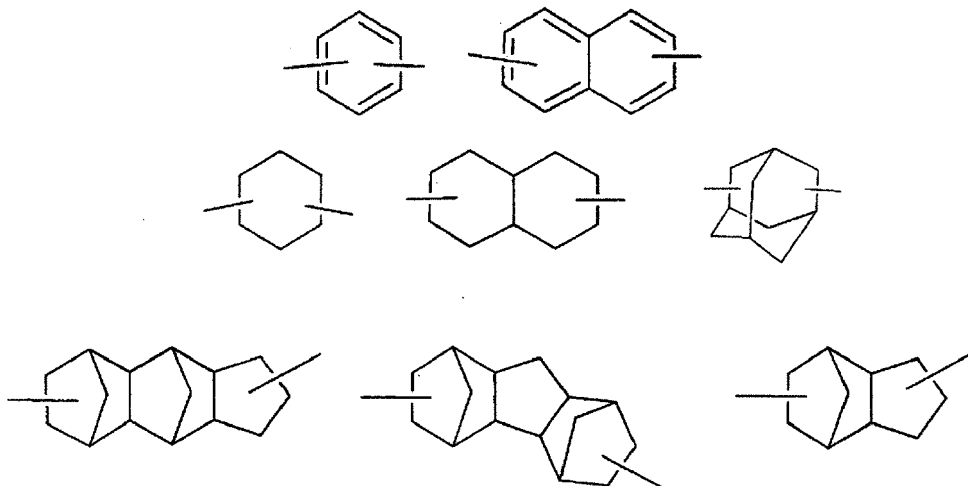
30



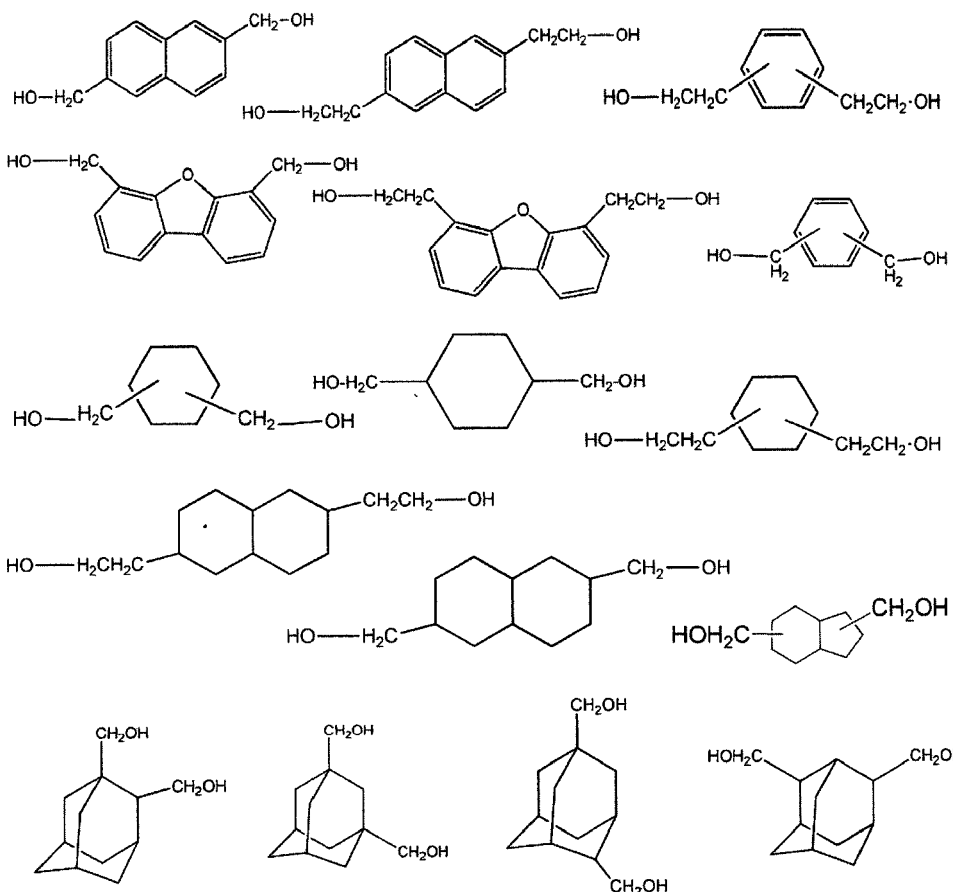
(ii) Dioles primarios: compuestos que contienen grupo hidroxialquilo

5 Los ejemplos preferibles del compuesto de diol alifático de la presente invención incluyen compuestos que contienen grupo hidroxialquilo representado por HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-OH. En este caso, r es 1 ó 2. Concretamente, los grupos hidroxialquilo consisten en grupos hidroximetilo y grupos hidroxietilo.

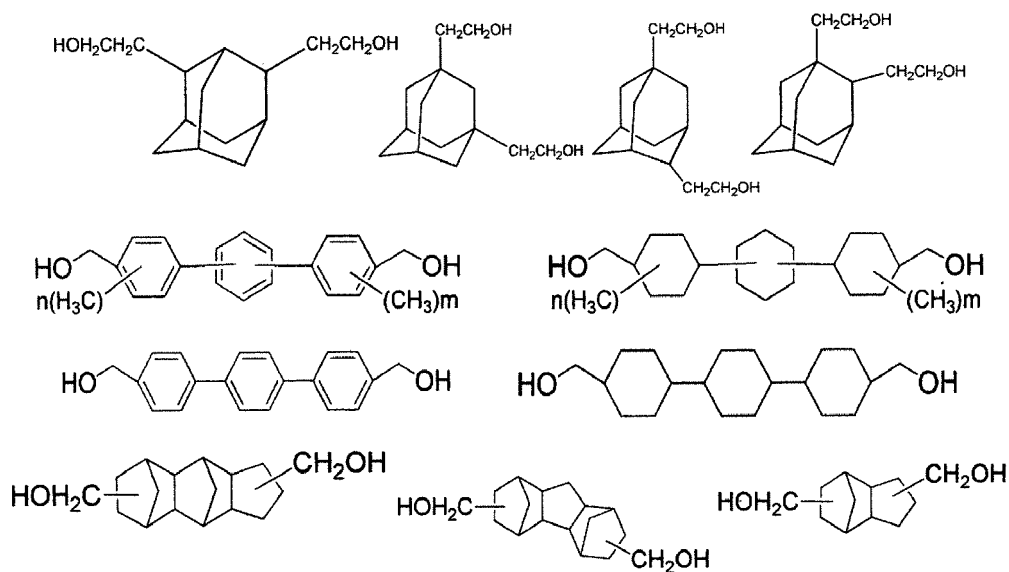
10 Los ejemplos de Z incluyen los grupos orgánicos indicados a continuación.



15 A continuación se indican ejemplos preferibles de compuestos que contienen grupo hidroxialquilo. En las siguientes fórmulas, n y m representan respectiva e independientemente un número entero de 0 a 4.



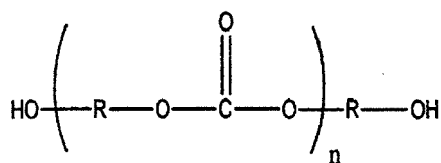
5



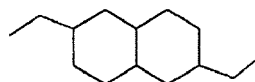
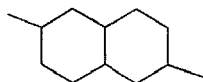
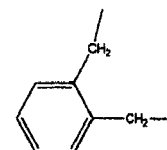
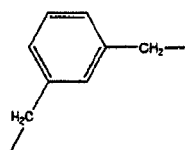
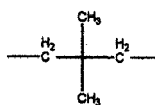
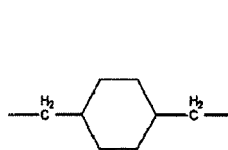
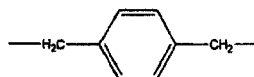
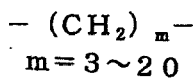
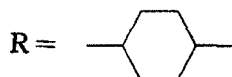
10 (iii) Dioles primarios: compuestos a base de diol de carbonato

Los ejemplos preferibles del compuesto de diol alifático de la presente invención incluyen compuestos a base de diol de carbonato representados por las siguientes fórmulas. En este caso, los ejemplos de R incluyen grupos orgánicos que tienen las estructuras indicadas a continuación. En las siguientes fórmulas, n es un número entero de 1 a 20 y preferiblemente un número entero de 1 a 2. m es un número entero de 3 a 20 y preferiblemente un número entero de 3 a 10.

20



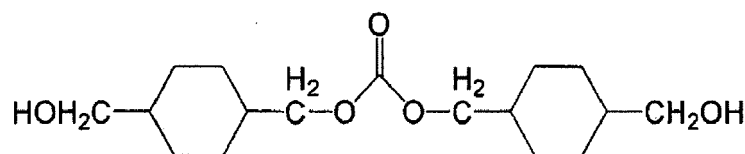
n = de 1 a 20 (preferiblemente de 1 a 2)

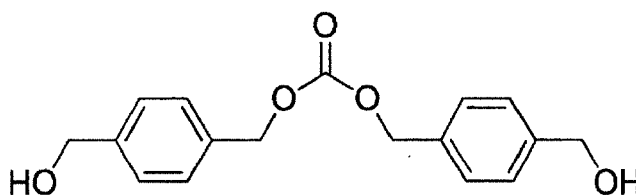
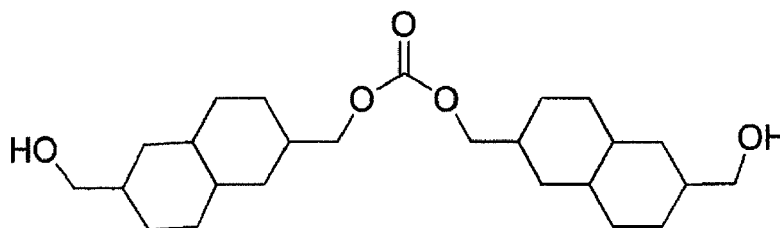
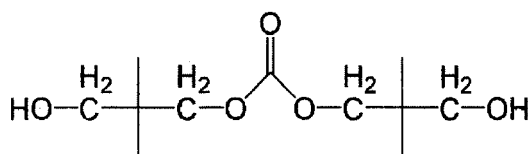


25

Los ejemplos preferibles de los compuestos a base de diol de policarbonato mencionados anteriormente incluyen los dioles indicados a continuación (dímeros de ciclohexanodimetanol o neopentilglicol) y compuestos que tienen estos dioles como componentes principales de los mismos.

30





5

Se usa preferiblemente un diol primario seleccionado del grupo que consiste en (i) los compuestos que contienen grupo 2-hidroxietoxilo, (ii) compuestos que contienen grupo hidroxialquilo, y (iii) compuestos a base de carbonato diol mencionados anteriormente para el compuesto de diol alifático de la presente invención.

10

Además, el compuesto de diol alifático de la presente invención no se limita particularmente a los dioles primarios específicos mencionados anteriormente, sino que hay algunos compuestos de dioles primarios o compuestos de dioles secundarios que pueden usarse además de los dioles primarios mencionados anteriormente. A continuación se indican ejemplos de otros compuestos de dioles primarios o compuestos de dioles secundarios que también pueden usarse.

15

Además, en las siguientes fórmulas,  $R_1$  y  $R_2$  representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo amino, grupo nitro, grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, grupo cicloalcoxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o grupo ariloxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, y representan preferiblemente un átomo de hidrógeno, átomo de flúor, grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo *i*-propilo, grupo *n*-butilo, grupo *i*-butilo, grupo *sec*-butilo, grupo *terc*-butilo, grupo pentilo, grupo isoamilo, grupo ciclohexilo, grupo fenilo, grupo bencilo, grupo metoxilo o grupo etoxilo.

20

$R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  son átomos de hidrógeno o grupos alquilo monovalentes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono.  $R_9$  y  $R_{10}$  representan respectiva e independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

25

$R_a$  y  $R_b$  representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono y de manera particularmente preferible de 1 a 4 átomos de carbono, grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, o pueden formar juntos entre sí un anillo. Los ejemplos de anillos incluyen anillos aromáticos, anillos alifáticos y heterociclos (que contienen O y/o S), así como combinaciones arbitrarias de los mismos. En el caso de que  $R_a$  y  $R_b$  representen grupos alquilo o formen un anillo juntos entre sí, pueden contener un átomo de flúor.

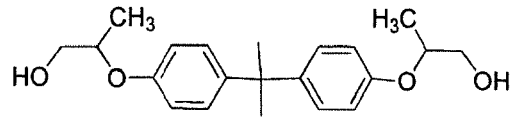
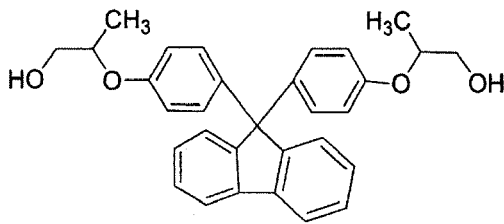
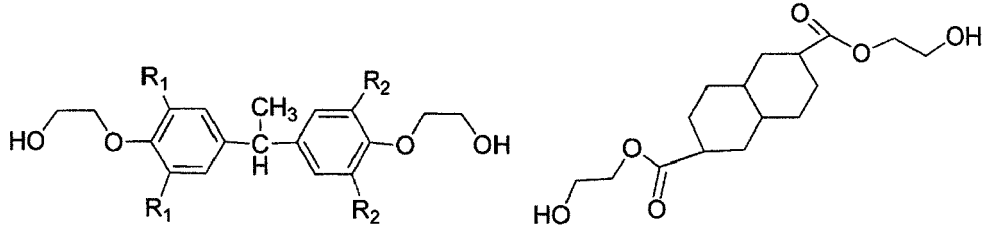
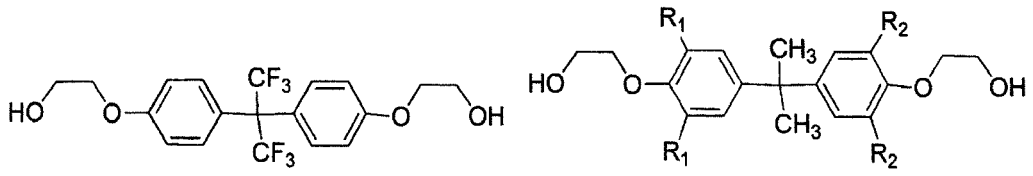
30

35

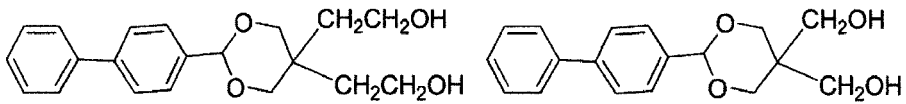
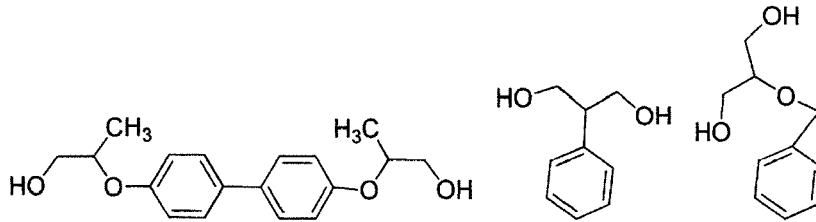
$R'$  es un grupo alquilenilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono.  $R_e$  y  $R_f$  representan respectiva e independientemente un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno, grupo metilo, grupo etilo, grupo *n*-propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo isobutilo, grupo fenilo, grupo metoxilo o grupo etoxilo.  $m'$  es un número entero de 4 a 20 y preferiblemente un número entero de 4 a 12.  $m''$  es un número entero de 1 a 10 y preferiblemente un número entero de 1 a 5.  $e$  es un número entero de 1 a 10.

40

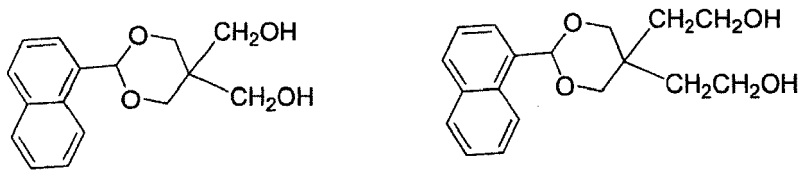
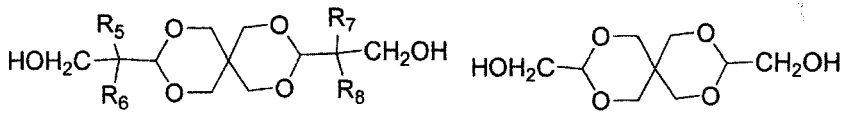
<Otros dioles primarios>



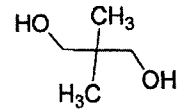
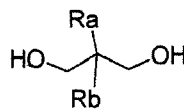
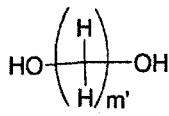
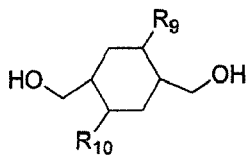
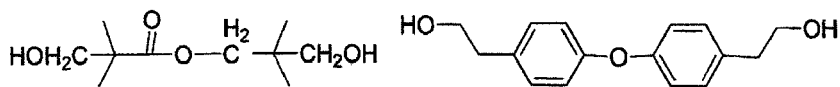
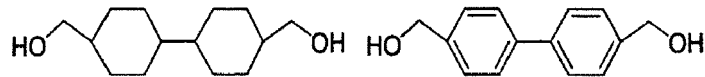
5



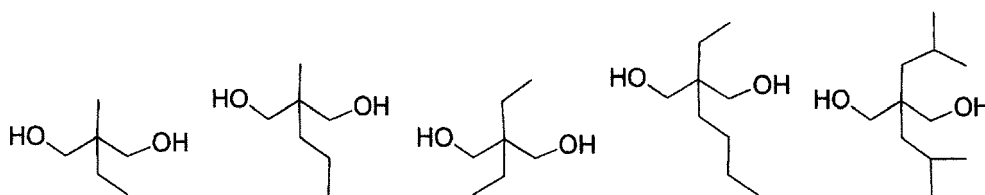
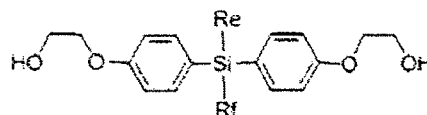
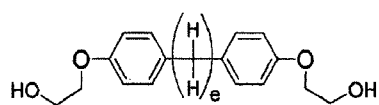
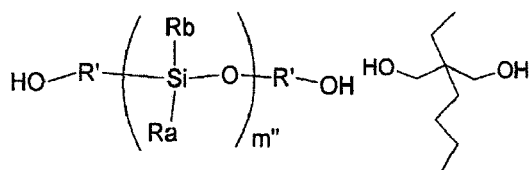
10



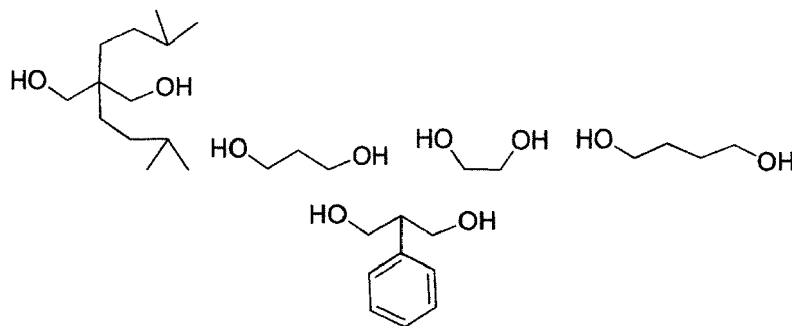
15



20

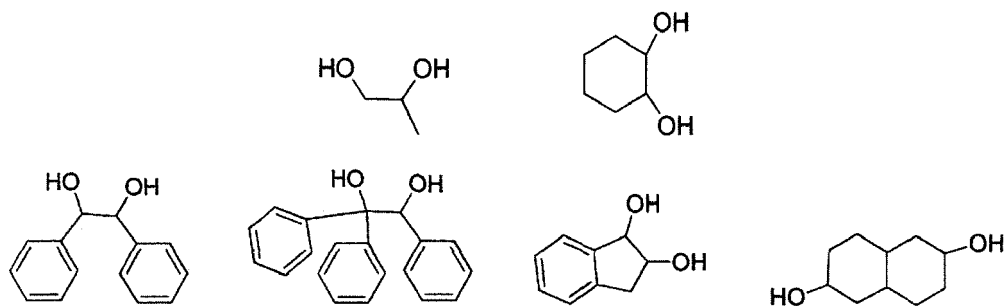


5

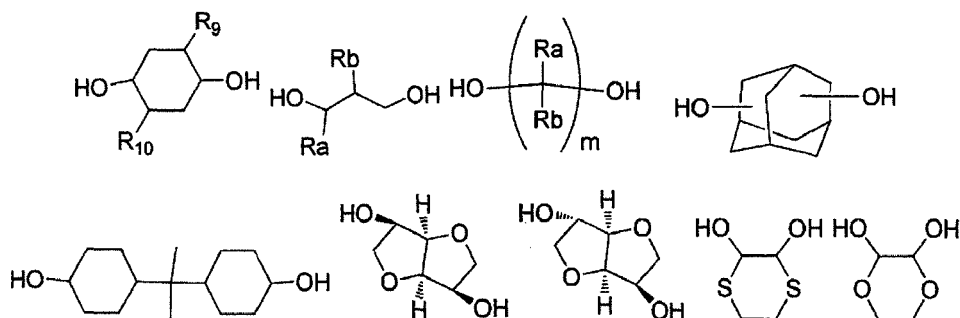


10

<Dioles secundarios>



15



20

25

Más ejemplos específicos de compuestos de diol alifáticos usados en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen una estructura cíclica tal como 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-ciclohexanodimetanol, triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decano dimetanol, decalin-2,6-dimetanol, pentaciclopentadecanodimetanol, isosorbida, isomanida o 1,3-adamantanodimetanol; dioles alifáticos que contienen un anillo aromático tales como p-xilenglicol, m-xilenglicol, naftalenodimetanol, bifenil-dimetanol, 1,4-bis(2-hidroxi-etoxi)fenilo, 4,4'-bis(2-hidroxi-etoxi)bifenilo, 2,2'-bis[(2-hidroxi-etoxi)fenil]propano, 9,9-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]fluoreno (BPEF), 9,9-

bis(hidroximetil)fluoreno, 9,9-bis(hidroxietil)fluoreno, fluorenglicol o fluoreno-dietanol; dioles de poliéster alifáticos tales como policaprolactona-diol, poli(1,4-butanodiol-adipato)diol o poli(1,4-butanodiol-succinato)diol; dioles alifáticos ramificados tales como 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol (butiletilpropanoglicol), 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2,2-diisobutilpropano-1,3-diol, 2-etil-2-metilpropano-1,3-diol, 2-metil-2-propilpropanodiol o 2-metilpropano-1,3-diol; y compuestos a base de diol de carbonato tales como bis(3-hidroxi-2,2-dimetilpropil)carbonato.

Los compuestos de diol alifáticos mencionados anteriormente pueden usarse solos o dos o en combinación de dos o más tipos de estos. Además, los tipos de compuestos de diol alifáticos que realmente pueden usarse pueden diferir según las condiciones de reacción y similares, y pueden seleccionarse adecuadamente según las condiciones de reacción usadas y similares.

No hay limitaciones particulares sobre el límite superior del punto de ebullición del compuesto de diol alifático usado en la presente invención, y un punto de ebullición de 500 °C o menos es adecuado. Además, según el método de la presente invención, incluso un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo es capaz de contribuir eficazmente a la reacción de unión para aumentar peso molecular sin provocar una disminución en la velocidad de adición (velocidad de inmovilización). Por consiguiente, el compuesto de diol alifático usado en la presente invención es más preferiblemente aquel que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo de 350 °C o menos.

De esta manera, aunque se use un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo, el método de la presente invención es económicamente ventajoso para la producción continua en una escala industrial puesto que se minimiza la volatilización y se elimina la necesidad de usarlo en exceso.

Por otro lado, no hay limitaciones particulares sobre el límite inferior del punto de ebullición del compuesto de diol alifático usado en la presente invención. En consideración de la eliminación de compuestos monohidroxilos aromáticos formados como subproductos que acompañan a la reacción entre el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático, el compuesto de diol alifático usado es preferiblemente aquel que tiene un punto de ebullición que es mayor que el de los compuestos monohidroxilos aromáticos. Además, también es necesario que se permita que la reacción avance de forma fiable sin provocar volatilización a una presión y temperatura constantes.

Por consiguiente, más ejemplos preferibles específicos del compuesto de diol alifático mencionado anteriormente incluyen 1,4-ciclohexanodiol, 1,6-ciclohexanodiol (punto de ebullición: 283 °C), decalin-2,6-dimetanol (341 °C), pentaciclopentadecandimetanol, 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenilo, 2,2'-bis[(2-hidroxietoxi)fenil]propano, 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno (BPEF), 9,9-bis(hidroximetil)fluoreno, 9,9-bis(hidroxietil)fluoreno, fluorenoglicol, fluoreno-dietanol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol (271 °C), 2,2-dietilpropano-1,3-diol (250 °C), 2,2-diisobutilpropano-1,3-diol (280 °C), bis(3-hidroxi-2,2-dimetilpropil)carbonato, 2-etil-2-metilpropano-1,3-diol (226 °C), 2-metil-2-propilpropano-1,3-diol (230 °C) y propano-1,2-diol (188 °C).

Ejemplos particularmente preferibles específicos del compuesto de diol alifático mencionado anteriormente se seleccionan del grupo que consiste en pentaciclopentadecandimetanol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,3-adamantanodimetanol, decalin-2,6-dimetanol, triciclodecandimetanol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 2,2-diisobutilpropano-1,3-diol, 2-etil-2-metilpropano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol y 2-metil-2-propilpropano-1,3-diol. Entre estos, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol es más preferible.

La cantidad del compuesto de diol alifático usado es preferiblemente de 0,01 moles a 1,0 mol, más preferiblemente de 0,1 moles a 1,0 mol, incluso más preferiblemente de 0,1 moles a 0,5 moles y de manera particularmente preferible de 0,2 moles a 0,4 moles con respecto a 1 mol de la cantidad total de grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático.

Si la cantidad del compuesto de diol alifático usado supera los intervalos mencionados anteriormente, se produce una reacción de inserción en la que el compuesto de diol alifático se inserta en la cadena principal de la resina de policarbonato aromático como un componente de copolímero, y puesto que la razón de copolimerización del mismo aumenta, la copolimerización tiene un efecto considerable sobre las propiedades físicas. Como resultado, aunque es posible mejorar esas propiedades, esto no es deseable como efecto de alta polimerización del policarbonato aromático. Además, una cantidad que está por debajo de los intervalos mencionados anteriormente tampoco es deseable puesto que hay poco efecto sobre la alta polimerización.

## (2) Aparato de la etapa (B)

En la etapa (B), se proporciona una mezcladora conectándola en serie al recipiente de reacción de policondensación de la etapa (A) (conectada al recipiente de reacción de policondensación final en el caso de usar una pluralidad de recipientes de reacción en la etapa (A)). Más específicamente, en el aparato de la figura 1, se proporciona una mezcladora 6Mix conectada en serie después del cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical, y se suministra el compuesto de diol alifático (agente de unión) a la mezcladora 6Mix a partir de dispositivos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión. El quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal individual se



proporciona conectado en serie a la mezcladora 6Mix, y la mezcla de prepolímero se suministra de manera continua al mismo desde la mezcladora 6Mix.

5 No hay limitaciones particulares sobre la mezcladora usada en la etapa (B) siempre que se use para preparar una mezcla de resina convencionalmente conocida, y se usa preferiblemente una mezcladora en línea.

10 Una mezcla en línea se refiere a una mezcladora para mezclar directamente dos o más tipos de fluidos (gas y/o líquido) presentes en una línea para obtener una mezcla homogénea. Los ejemplos de esta mezcladora en línea incluyen una mezcladora estática, mezcladora dinámica, mezcladora planetaria, mezcladora de anclaje, amasadora, extrusora, amasadora de alta velocidad de doble husillo y mezclador continuo.

15 Los ejemplos de mezcladoras estáticas incluyen una mezcladora Sulzer fabricada por Sulzer Ltd. (modelo SMX o modelo SMB-H), una mezcladora estática fabricada por Tokyo Nisshin Jabara Co., Ltd. (modelo WB-32A), y una mezcladora estática fabricada por Co., Ltd.

Los ejemplos de amasadoras incluyen la amasadora KRC y el reactor KRC fabricados por Kurimoto, Ltd., y la amasadora NES-KO fabricada por Chemical Engineering Co., Ltd.

20 Los ejemplos de amasadoras de alta velocidad de doble husillo incluyen la amasadora modelo FCM fabricada por Farrel Corp. (EE.UU.), y la amasadora modelo LCM fabricada por Kobe Steel Ltd., y las amasadoras modelo CIM y modelo CPM fabricadas por Japan Steel Works Ltd.

25 Los ejemplos de extrusoras incluyen la extrusora de doble husillo modelo ZSK fabricada por Werner and Pfleiderer GmbH (Alemania).

Los ejemplos de mezcladores continuos incluyen el mezclador modelo NES-KO fabricado por Chemical Engineering Co., Ltd.

30 El prepolímero de policarbonato aromático y compuesto de diol alifático en la etapa (B) de la presente invención se mezclan a una presión que supera 200 torr (27 kPa), preferiblemente 500 torr (67 kPa) o superior, más preferiblemente 700 torr (93 kPa) o superior, e incluso más preferiblemente presión normal (760 torr (101 kPa)). Si se mezclan a una presión por debajo de 200 torr (27 kPa), los compuestos de diol alifáticos que tienen un punto de ebullición comparativamente bajo se volatilizan fácilmente, provocando así una disminución en la velocidad de adición (velocidad de inmovilización). En este caso, la velocidad de adición (velocidad de inmovilización) se refiere a la proporción del compuesto de diol alifático añadido que reacciona con el prepolímero de policarbonato aromático en la posterior etapa (C) y contribuye a una unión y alta polimerización.

35 Además, el prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) tiene una alta proporción de grupos terminales con los extremos ocupados y una concentración comparativamente baja de grupos hidroxilo terminales (en los que la concentración de grupos hidroxilo terminales del mismo es preferiblemente de 1.500 ppm o menos), y cuando el compuesto de diol alifático se añade al mismo, además de la reacción entre los extremos del prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático que avanza extremadamente rápido, avanza una reacción de escisión (fragmentación) del prepolímero de policarbonato aromático debido a la presencia de fenol y otros subproductos formados por la reacción, dando como resultado por tanto un aumento en la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático.

40 Si el aumento en la concentración de grupos hidroxilo terminales provocado por la reacción de escisión (fragmentación) es excesivamente grande, el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de polímero suministrada a la etapa (C) disminuye excesivamente, entonces no hay aumento en el peso molecular (no se obtiene un producto altamente polimerizado), o se requiere un tiempo de reacción más largo (tiempo de retención) en la etapa (C) para obtener un policarbonato de alto peso molecular. Si el tiempo de reacción (tiempo de retención) en la etapa (C) se hace más largo, la calidad de la resina de policarbonato de alto peso molecular resultante disminuye en cuanto a, por ejemplo, un valor N superior, aumento en la coloración y aumento en la heterogeneidad estructural.

45 Por consiguiente, en el método de la presente invención, es necesario que el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático se mezclen a una presión que supera 200 torr (27 kPa) para obtener una mezcla de prepolímero, y después, la mezcla de prepolímero se somete a la reacción de unión y alta polimerización en la etapa (C) en una condición de presión reducida antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm. Más específicamente, la mezcla de prepolímero se suministra de manera continua al recipiente de reacción de unión y alta polimerización de la etapa (C) antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm.

50 La concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero cuando se suministra al recipiente de reacción de unión y alta polimerización es preferiblemente de

menos de 1800 ppm y más preferiblemente de menos de 1600 ppm.

De manera más ideal, el tiempo de mezclado, la temperatura de mezclado y otras condiciones de mezclado se establecen preferiblemente de manera que sólo un extremo del compuesto de diol alifático añadido reacciona con el prepolímero de policarbonato aromático. Concretamente, el prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A), el compuesto de diol alifático, y un reactivo que resulta de la reacción del compuesto de diol alifático con el prepolímero de policarbonato aromático (y más preferiblemente un reactivo obtenido como resultado de que sólo un extremo del compuesto de diol alifático reacciona con el prepolímero de policarbonato aromático) están contenidos en la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa (B).

Además, la mezcla de prepolímero mencionada anteriormente también puede contener, además de los compuestos mencionados anteriormente, carbonatos cíclicos derivados del compuesto de diol alifático y compuestos monohidroxilos aromáticos tales como fenol presentes como subproductos de reacción. Además, también pueden estar contenidos monómeros de materias prima sin reaccionar.

No hay limitaciones particulares sobre el tiempo de mezclado en la etapa (B) siempre que sea un tiempo hasta un grado en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático tal como se describió previamente no alcance 2000 ppm, y puede establecerse de manera adecuada correspondiente a otras condiciones de mezclado (tales como temperatura de mezclado o tipo de mezcladora), y es preferiblemente de 7 minutos o menos, más preferiblemente 5 minutos o menos, y de manera particularmente preferible 3 minutos o menos. Concretamente, la mezcla de prepolímero resultante se suministra preferiblemente al recipiente de reacción de unión y alta polimerización de la etapa (C) y se somete a una reacción de unión y alta polimerización en una condición de presión reducida en el plazo de 7 minutos, preferiblemente en el plazo de 5 minutos y de manera particularmente preferible en el plazo de 3 minutos desde el momento en el que se añade el compuesto de diol alifático al prepolímero de policarbonato aromático en la etapa (B).

Si el tiempo de mezclado es excesivamente largo, avanza una reacción de escisión (fragmentación) del prepolímero de policarbonato aromático, el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero suministrado a la etapa (C) puede disminuir excesivamente, y la calidad de la resina de policarbonato de alto peso molecular resultante puede disminuir.

No hay limitaciones particulares sobre la misma, y la temperatura de mezclado en la etapa (B) es preferiblemente de 220 °C a 300 °C y más preferiblemente de 260 °C a 300 °C.

No hay limitaciones particulares sobre el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa (B), y es preferiblemente de 10.000 a 40.000 y más preferiblemente de 12.000 a 35.000 (en cuanto a patrón de poliestireno según se determina mediante GPC), y la mezcla de prepolímero que contiene el prepolímero de policarbonato aromático se suministra de manera continua a la etapa de unión y alta polimerización de la etapa (C).

### (3) Preparación de compuesto de diol alifático

Cuando el compuesto de diol alifático (agente de unión) se suministra a la mezcladora de la etapa (B), puede suministrarse después de preparar de antemano en primer lugar en un tanque de preparación de agente de unión y similar. Por ejemplo, el compuesto de diol alifático se funde preferiblemente de manera preliminar a un estado líquido en un dispositivo de fundido de agente de unión. En este momento, la viscosidad del compuesto de diol alifático es preferiblemente de 0,1 poise a 10.000 poise y más preferiblemente de 1 poise a 100 poise. Como resultado de hacer que la viscosidad del compuesto de diol alifático esté dentro de estos intervalos, el compuesto de diol alifático puede suministrarse de manera estable y cuantitativa al recipiente de reacción de unión y alta polimerización, y la reacción con el prepolímero de policarbonato aromático puede llevarse a cabo rápida y uniformemente.

Además, el compuesto de diol alifático se deshidrata preferiblemente de manera preliminar en un estado fundido antes de suministrarlo al recipiente de reacción de unión y alta polimerización. Con el fin de deshidratar el compuesto de diol alifático hasta un grado en el que la humedad no afecte a la reacción de unión y alta polimerización, se lleva a cabo deshidratación a presión reducida de preferiblemente 0,01 torr (1,3 Pa) a 300 torr (40 kPa) y dentro de un intervalo de temperatura que es 50 °C mayor que el punto de fusión del compuesto de diol alifático mencionado anteriormente. No hay limitaciones particulares sobre el grado de deshidratación, y el contenido de humedad en el compuesto de diol alifático tras la deshidratación es preferiblemente del 3 % en peso o menos y más preferiblemente del 1 % en peso o menos.

### 4. Etapa (C) (etapa de alta polimerización)

En la etapa (C), la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa (B) se somete a una reacción de unión y alta polimerización en una condición de presión reducida para producir una resina de policarbonato de alto peso molecular.

En la etapa (C), se proporciona un recipiente de reacción de unión y alta polimerización conectándolo en serie a la mezcladora de la etapa (B). Puede usarse un tipo o dos o más tipos de recipientes de reacción para el recipiente de reacción de unión y alta polimerización usado en la etapa (C), y se usa preferiblemente un tipo (único recipiente de reacción).

Más específicamente, en el aparato de la figura 1, se proporciona un quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal individual conectado en serie a la mezcladora 6Mix, y la mezcla de prepolímero se suministra de manera continua desde la mezcladora 6Mix. Se establecen condiciones específicas de temperatura, presión y similares del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal de la manera descrita a continuación.

(Precalentador 6H) de 270 °C a 340 °C

(Quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal)

Temperatura interna: de 260 °C a 340 °C, presión: 10 torr o menos (1333 Pa o menos), temperatura de medio de calentamiento: de 260 °C a 340 °C

Se usa preferiblemente una bomba cuantitativa para suministrar la mezcla de prepolímero al recipiente de reacción de unión y alta polimerización con cuantitatividad favorable. Los ejemplos de bombas cuantitativas incluyen una bomba centrífuga, bomba de flujo mixto, bomba de flujo axial, bomba de émbolo, bomba de diafragma, bomba de pistón, bomba de engranajes, bomba de paletas y bomba de husillo.

Además, puesto que la presión dentro del recipiente de reacción de unión y alta polimerización se reduce, se proporciona preferiblemente una válvula de contrapresión en la línea usada para suministrar (bombear) la mezcla de prepolímero desde la bomba cuantitativa hasta el recipiente de reacción de unión y alta polimerización en una ubicación más próxima al recipiente de reacción de unión y alta polimerización que el dispositivo de suministro de agente de unión, y preferiblemente en una ubicación dentro de 50 cm del recipiente de reacción de unión y alta polimerización, con el fin de alimentar (suministrar) al sistema a presión reducida. Por ejemplo, en el aparato mostrado en la figura 1, se proporciona una válvula de contrapresión en una ubicación más próxima al recipiente de reacción que el dispositivo de suministro de agente de unión en la línea usada para suministrar la mezcla de prepolímero desde la bomba 2P cuantitativa mencionada anteriormente al recipiente 7R de reacción con agitación horizontal.

Además, la concentración de oxígeno en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización es preferiblemente del 0,0001 % en volumen al 10 % en volumen y más preferiblemente del 0,0001 % en volumen al 5 % en volumen con el fin de evitar la degradación oxidativa del compuesto de diol alifático. El gas dentro del recipiente de reacción se sustituye preferiblemente con gas que tiene una concentración de oxígeno del 10 % en volumen o menos y se desvolatiliza adicionalmente con el fin de obtener estas condiciones de concentración de oxígeno.

Se usa un recipiente de reacción con agitación horizontal para el recipiente de reacción de unión y alta polimerización usado en la etapa (C) mencionada anteriormente. El recipiente de reacción es preferiblemente un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje que tiene un solo eje de agitación o un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes de agitación, al menos uno de los ejes de agitación tiene un eje de rotación horizontal e impulsores mutuamente discontinuos unidos en un ángulo casi recto con respecto al eje de rotación horizontal, y cuando la longitud del eje de rotación horizontal se define como L y el diámetro de rotación de los impulsores se define como D, la razón de L/D es de 1 a 15 y preferiblemente de 2 a 10. Entre los recipientes de reacción descritos anteriormente, es más preferible un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes de agitación.

Además, también puede usarse un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje de tipo husillo continuo que tiene un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje o de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes, como se muestra a modo de ejemplo mediante una extrusora, en el que, cuando la longitud del eje de agitación se define como L y el diámetro del husillo se define como D, la razón de L/D es preferiblemente de 20 a 100 y más preferiblemente de 40 a 80. Entre los recipientes de reacción mencionados anteriormente, es más preferible un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes de agitación.

Cada uno de estos recipientes de reacción con agitación horizontal tiene preferiblemente un orificio de extracción para la resina de policarbonato de alto peso molecular formada que está ubicado en el lado opuesto del orificio de alimentación de la mezcla de prepolímero.

Puede proporcionarse un dispositivo de agitación convencionalmente conocido tal como un impulsor en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización. Los ejemplos específicos de impulsores incluyen un impulsor de doble eje, impulsor de paletas, impulsor de tipo rejilla, impulsor en forma de gafas y extrusora equipada con un husillo.

Además, puede proporcionarse un extractor en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización mencionado anteriormente. Se usa preferiblemente un dispositivo de extracción puesto que la resina de policarbonato de alto peso molecular (copolímero de policarbonato) obtenida en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización mencionado anteriormente es una resina altamente viscosa que tiene fluidez a 280 °C de aproximadamente 2500 Pa·s (o aproximadamente 5,3 g/10 min en cuanto a velocidad de flujo del fundido tal como se determina basándose en la norma ISO 1133), y hay casos en los que puede ser difícil extraer la resina del recipiente de reacción de unión y alta polimerización. Los ejemplos específicos de extractores incluyen una bomba de engranajes o extractor de husillo, y se usa preferiblemente un extractor de husillo.

Por ejemplo, se proporcionan un impulsor 7Y de doble eje y un extractor 7P de husillo en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal de la figura 1.

Además de una tubería de efluente, puede proporcionarse un condensador tal como un condensador o trampa de hielo seco, recipiente de retención tal como un tanque de recuperación, o dispositivo de vacío para mantener un estado de presión reducida indicado en cada recipiente de reacción para descargar subproductos y similares formados por la reacción.

Por ejemplo, una tubería 7F de efluente se une al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal de la figura 1. La tubería 7F de efluente está conectada a un condensador 7C, y el recipiente de reacción se mantiene en un estado de presión reducida indicada por un dispositivo 7V de vacío.

Además, en el recipiente de reacción con agitación horizontal mencionado anteriormente, se proporciona preferiblemente un extractor para la resina de policarbonato resultante en el lado opuesto del orificio de alimentación de la mezcla de prepolímero. Se usa preferiblemente una bomba de engranajes o extractor de husillo para el extractor, y se usa de manera particularmente preferible un extractor de husillo.

Además, se emplea preferiblemente un mecanismo de sellado que contiene un sello mecánico para el sello de eje del eje de rotación mencionado anteriormente.

No hay limitaciones particulares sobre la renovabilidad de la superficie del recipiente de reacción de unión y alta polimerización usado en la etapa (C) mencionada anteriormente con el fin de eliminar eficazmente compuestos hidroxilo aromáticos como subproducto, un efecto de renovación de la superficie representado por la siguiente ecuación (II) se encuentra preferiblemente dentro del intervalo de 0,01 a 500, más preferiblemente dentro del intervalo de 0,01 a 100 y de manera particularmente preferible dentro del intervalo de 0,01 a 50.

$$\text{Efecto de renovación de la superficie} = a \times \text{Re}^{0.5} \times n \div V \quad (\text{II})$$

A: Área superficial (m<sup>2</sup>)

n: n.º de rotaciones/s

V: Volumen de líquido (m<sup>3</sup>)

Re (número de Reynolds):  $\text{Re} = \rho \times n \times r^2 \div \mu$

ρ: Densidad del líquido (kg/m<sup>3</sup>)

r: Radio de impulsor (m)

μ: Viscosidad del líquido (kg/m·s)

El material de los recipientes de reacción usados en el método de producción de la presente invención es preferiblemente al menos un tipo de material seleccionado del grupo que consiste en (a) metal que tiene un contenido en hierro del 1 % en peso o menos, (b) acero inoxidable que contiene el 1 % en peso o más de un metal seleccionado del grupo que consiste en Mo, Ti, Zr y Nb, y (c) vidrio en una región que representa al menos el 90 % del área superficial total de la porción que entra en contacto con el monómero de materia prima o la mezcla de reacción (que va a denominarse "porción en contacto con el líquido"). En el caso de que el material mencionado anteriormente sea vidrio, la cantidad de metal alcalino eluido cuando se sumerge en agua pura a 50 °C durante 120 horas es preferiblemente de 15 ppb/cm<sup>2</sup> o menos.

En la presente invención, aunque lo más preferiblemente las porciones en contacto con el líquido de todos los recipientes de reacción usados en el método de producción de la presente invención se componen de los materiales mencionados anteriormente, no se requiere necesariamente que las porciones en contacto con el líquido de todos los recipientes de reacción se compongan de esos materiales, sino que al menos las porciones en contacto con el líquido del recipiente de reacción de unión y alta polimerización usado en la etapa (C) mencionada anteriormente se componen preferiblemente de los materiales mencionados anteriormente.

Además, los recipientes de reacción usados en el método de producción de la presente invención se someten preferiblemente a pulido electrolítico en una región que representa al menos el 90 % del área superficial total de las porciones en contacto con el líquido de los mismos.

Aunque lo más preferiblemente las porciones en contacto con el líquido de todos los recipientes de reacción usados en el método de producción de la presente invención se someten a pulido electrolítico, no se requiere necesariamente que las porciones en contacto con el líquido de todos los recipientes de reacción se sometan a pulido electrolítico, sino que al menos la porción en contacto con el líquido del recipiente de reacción de unión y alta polimerización usado en la etapa (C) mencionada anteriormente se somete preferiblemente a pulido electrolítico.

Lo siguiente indica ejemplos específicos de un recipiente de reacción preferible de la presente invención tal como se describió anteriormente, pero el recipiente de reacción no se limita a los mismos.

1) Los ejemplos específicos de un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes de agitación en el que al menos uno de los ejes de agitación tiene un eje de rotación horizontal e impulsores mutuamente discontinuos unidos en un ángulo casi recto con respecto al eje de rotación horizontal, y en el que, cuando la longitud de los ejes de rotación horizontales se define como L y el diámetro de rotación de los impulsores se define como D, la razón L/D es de 1 a 15, incluyen un recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas (Hitachi, Ltd.), reactor de amasadora continuo LIST (List Inc.), reactor AP (List Inc.), SCR (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.) y reactor KRC (Kurimoto, Ltd.).

2) Los ejemplos específicos de un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje que tiene un solo eje en el que el eje de agitación tiene un eje de rotación horizontal e impulsores mutuamente discontinuos unidos en un ángulo casi recto con respecto al eje de rotación horizontal, y en el que, cuando la longitud del eje de rotación horizontal se define como L y el diámetro de rotación de los impulsores se define como D, la razón L/D es de 1 a 15, incluyen un reactor de amasadora continuo LIST (List Inc.).

3) Los ejemplos específicos de un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes de tipo husillo continuo que tiene una pluralidad de ejes de agitación en el que, cuando la longitud de los ejes de agitación se define como L y el diámetro del husillo se define como D, la razón L/D es de 20 a 100, incluye miembros de la serie TEX de extrusoras de doble husillo (Japan Steel Works Ltd.), miembros de la serie TEM de extrusoras de doble husillo (Toshiba Machine Co., Ltd.), y la extrusora de doble husillo de modelo ZSK (Werner and Pfeleiderer GmbH).

4) Los ejemplos específicos de un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje de tipo husillo continuo que tiene un solo eje de agitación en el que, cuando la longitud del eje de agitación se define como L y el diámetro del husillo se define como D, la razón L/D es de 20 a 100, incluyen una amasadora Buss Ko (Buss, Inc.).

#### 5. Método de producción continua

Lo siguiente proporciona una explicación detallada de un ejemplo del método de producción continua de la presente invención basándose en la figura 1.

El prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el recipiente de reacción de policondensación de la etapa (A) (el recipiente de reacción final en el caso de usar una pluralidad de recipientes de reacción en la etapa (A)) se suministra a la mezcladora de la etapa (B). Por otro lado, se suministra (bombea) el agente de unión (compuesto de diol alifático) que se ha fundido y deshidratado a presión reducida en un dispositivo de preparación de agente de unión directamente a la mezcladora desde el dispositivo de preparación de agente de unión. El prepolímero de policarbonato aromático y compuesto de diol alifático que se han suministrado a la mezcladora se mezclan entonces en la mezcladora y se suministran de manera continua al recipiente de reacción de unión y alta polimerización de la etapa (C) en forma de la mezcla de prepolímero.

Por ejemplo, en el aparato de producción mostrado en la figura 1, el prepolímero descargado del cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical se suministra secuencial y continuamente a través del precalentador 6H a la mezcladora 6Mix mediante la bomba 6P de engranajes. Por otro lado, el agente de unión se suministra continuamente desde los orificios (2Ma, 2Mb) de alimentación hasta los tanques (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión, tras lo cual el agente de unión fundido se suministra de manera continua a la mezcladora 6Mix por medio de la bomba 2P de alimentación cuantitativa de agente de unión.

La mezcla de prepolímero que se ha descargado desde la mezcladora 6Mix se suministra secuencial y continuamente al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal, y la reacción de unión y alta polimerización avanza en condiciones de presión y temperatura adecuadas para llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal. Se eliminan fenol subproducto y una porción de monómeros sin reaccionar fuera del sistema a través de un conducto 7F de ventilación.

Pueden usarse equipos tales tuberías de doble pared, en los que el compuesto de diol alifático fluye por el interior y

el medio de calentamiento fluye por el exterior, así como válvula con camisa, y más preferiblemente con camisa completa, bombas y similares para las líneas de alimentación del compuesto de diol alifático, válvulas, bombas y otros equipos con el fin de evitar solidificación del compuesto de diol alifático.

5 En la etapa (C), aunque el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el recipiente de reacción de unión y alta polimerización (tiempo desde el momento en el que se suministra la mezcla de prepolímero hasta el momento en el que se extrae la resina de policarbonato de alto peso molecular resultante) tiende a depender del dispositivo de reacción (recipiente de reacción) usado y, por tanto, no puede definirse de manera uniforme, es preferiblemente de 60 minutos o menos, más preferiblemente de 1 minuto a 60 minutos, incluso más preferiblemente de 5 minutos a 10 60 minutos, de manera adicionalmente preferible de 20 minutos a 60 minutos, de manera adicionalmente preferible de 25 minutos a 60 minutos, y de manera particularmente preferible de 30 minutos a 60 minutos.

Según el método de la presente invención, en un método para producir de manera continua una resina de policarbonato de alto peso molecular mezclando de manera preliminar un prepolímero de policarbonato aromático y compuesto de diol alifático en una mezcladora, seguido por suministro de manera continua a un recipiente de reacción de unión y alta polimerización y sometiendo a una reacción de unión y alta polimerización, el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático se mezclan a una presión de 200 torr (27 kPa) o más para obtener una mezcla de prepolímero, y después, la mezcla de prepolímero se suministra de manera continua a un recipiente de reacción de unión y alta polimerización antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm, mediante lo cual la mezcla de prepolímero puede someterse a la reacción de unión y alta polimerización mientras que inhibe la volatilización del compuesto de diol alifático e inhibe disminuciones en el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático. Como resultado, puede producirse una resina de policarbonato de alto peso molecular de alta calidad que tiene un bajo valor N, tono de color favorable y en la que se han inhibido aumentos en 15 20 25 heterogeneidad estructural.

Las condiciones de reacción en la etapa (C) se establecen de manera que puede garantizarse una alta renovabilidad de la superficie a alta temperatura y alto vacío seleccionando dispositivos de polimerización e impulsores adecuados.

30 La temperatura de reacción dentro del recipiente de reacción de unión y alta polimerización en la etapa (C) está normalmente dentro del intervalo de 270 °C a 340 °C y preferiblemente dentro del intervalo de 280 °C a 320 °C, y la presión de reacción es normalmente de 10 torr o menos (1333 Pa o menos), preferiblemente de 2,0 torr o menos (267 Pa o menos), más preferiblemente de 0,01 torr a 1,5 torr (de 1,3 Pa a 200 Pa), e incluso más preferiblemente de 0,01 torr a 1,0 torr (de 1,3 Pa a 133 Pa). Por consiguiente, se usa preferiblemente un mecanismo de sellado que incluye un sello mecánico para los sellos de ejes de agitación.

En la etapa (C), es deseable controlar el nivel de líquido de manera que el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción de la reacción de unión y alta polimerización sea preferiblemente de 60 minutos o menos, más preferiblemente de 5 minutos a 60 minutos e incluso más preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a 45 minutos. Además, se elimina por destilación fenol subproducto en el recipiente de reacción a través de una tubería de efluente.

Además, en el aparato de producción mostrado en la figura 1, fenol y otros subproductos se licuan de manera continua y se recuperan de los condensadores 3C y 4C respectivamente unidos al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical y el segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical. Los condensadores 3C y 4C se dividen respectivamente en dos o más condensadores, y si se permite que todos o una porción de los efluentes condensados en el condensador más próximo al recipiente de reacción fluyan de nuevo al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical y segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, la razón molar de materia prima puede controlarse fácilmente, haciendo, por tanto, que esto sea preferible. Además, se proporcionan respectivamente trampas frías (no mostradas) aguas abajo de los condensadores 5C, 6C y 7C respectivamente unidos al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, el cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal, permitiendo que se solidifiquen y recuperen continuamente subproductos.

Además, los subproductos recuperados pueden volver a usarse posteriormente (reciclarse) pasando por etapas de hidrólisis o purificación y similares. Los ejemplos de subproductos principales incluyen fenol y otros compuestos monohidroxilos aromáticos y diol alifático sin reaccionar. Tras la recuperación de fenol en particular, el fenol puede reciclarse suministrándolo a una etapa de producción de carbonato de difenilo. Además, en el caso de la formación de carbonatos cíclicos como subproducto derivados del compuesto de diol alifático, estos carbonatos cíclicos también pueden recuperarse y reciclarse de manera similar.

De esta manera, en el aparato de producción continua mostrado en la figura 1, un fundido mixto de materia prima y catalizador se suministran continuamente por medio de un precalentador después de que las temperaturas y presiones internas de cinco recipientes de reacción hayan alcanzado niveles indicados, momento en el que se inicia la policondensación del fundido basándose en una reacción de transesterificación. Por consiguiente, el tiempo de 65

retención promedio de la disolución de reacción de polimerización en cada recipiente de reacción es igual al tiempo durante una operación de estado estacionario que empieza inmediatamente después del inicio de la policondensación del fundido. Además, puesto que se unen entre sí prepolímeros de bajo peso molecular con un compuesto de diol alifático que tiene una velocidad de reacción de transesterificación rápida y se logra alta polimerización en un corto periodo de tiempo, el producto de alto peso molecular resultante no se somete a histéresis térmica más allá de lo que es necesario y es resistente a la aparición de ramificaciones. Además, el tono de color es también favorable.

Una de las características del método de la presente invención es que puede lograrse alta polimerización en un corto periodo de tiempo tras el inicio de la reacción con el compuesto de diol alifático en la etapa (C). Por ejemplo, puede aumentarse el peso molecular promedio en peso (Mw) a una velocidad de 500 o más, preferiblemente 600 o más, y más preferiblemente 700 o más por minuto de tiempo de retención durante el corto tiempo de retención de la presente invención.

Más específicamente, según el método de la presente invención, la relación entre el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) ( $M_{wPP}$ ) y el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato de alto peso molecular obtenida en la etapa (C) (Mw) puede representarse con la siguiente ecuación (IV). En la siguiente ecuación (IV),  $k'$  (unidades: aumento de Mw/min) es un valor numérico de 500 o más.

$$Mw = k' \times \text{tiempo de retención (min)} + M_{wPP} \quad (IV)$$

Según el método de la presente invención, puede hacerse que el valor numérico  $k'$  en la ecuación mencionada anteriormente (IV) sea de 500 o más, preferiblemente 600 o más y más preferiblemente 700 o más. Concretamente, puede aumentarse el peso molecular para alcanzar un alto peso molecular indicado en un corto periodo de tiempo desde el inicio de la reacción en la etapa (B).

El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato de alto peso molecular obtenida con el método de producción continua de la presente invención es preferiblemente de 35.000 a 100.000, más preferiblemente de 35.000 a 80.000 y de manera particularmente preferible de 40.000 a 75.000.

Puesto que una resina de policarbonato que tiene un alto peso molecular tiene alta tensión de fundido y es resistente a la aparición de descenso del nivel, es preferible para aplicaciones tales como moldeo por soplado y moldeo por extrusión. Además, también demuestra una capacidad de moldeo favorable tal como no dar como resultado la aparición de descolgamiento incluso en el caso de usarla en moldeo por inyección. Además, el producto moldeado resultante que tiene propiedades mecánicas, resistencia térmica, resistencia a disolventes orgánicos y otras propiedades físicas superiores.

Además, la resina de policarbonato de alto peso molecular de la presente invención tiene alta fluidez a pesar de su alto peso molecular, y el límite inferior del valor Q (280 °C, 160 kg de carga) que sirve como indicador de la fluidez es preferiblemente de 0,02 ml/s, más preferiblemente de 0,022 ml/s, incluso más preferiblemente de 0,025 ml/s, de manera particularmente preferible de 0,027 ml/s, y lo más preferiblemente de 0,03 ml/s. El límite superior del valor Q es preferiblemente de 1,0 ml/s y más preferiblemente de 0,5 ml/s. En general, las características de fundido de las resinas de policarbonato pueden indicarse mediante  $Q = K \cdot P^N$ . En la ecuación, el valor Q es el volumen de flujo de la resina fundida (ml/s), K es una variable independiente de una fórmula de regresión unilateral (derivada del peso molecular y la estructura de la resina de policarbonato), P es la presión medida a 280 °C usando dispositivo de prueba de flujo de tipo orificio con carga constante (carga: de 10 kgf a 160 kgf) ( $\text{kg/cm}^2$ ), y N representa el índice de viscosidad estructural. Un alto valor Q indicativo de alta fluidez da como resultado una capacidad de moldeo favorable para moldeo por inyección de componentes de precisión y productos de pared delgada.

Además, en la resina de policarbonato de alto peso molecular de la presente invención, el valor de N (índice de viscosidad estructural) tal como se representa con la siguiente ecuación (I) es preferiblemente 1,30 o menos, más preferiblemente 1,28 o menos y de manera particularmente preferible 1,25 o menos.

$$\text{Valor N} = (\log(\text{valorQ160}) - \log(\text{valorQ10})) / (\log 160 - \log 10) \quad (I)$$

En la ecuación mencionada anteriormente (I), el valor Q160 representa el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido a 280 °C y carga de 160 kg (medido usando el dispositivo modelo CFT-500 fabricado por Shimadzu Corp. (para aplicar de manera similar a continuación en el presente documento) y se calcula basándose en una carrera de 7,0 mm a 10,0 mm), mientras que el valor Q10 el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido a 280 °C y carga de 10 kg (y calculado basándose en una carrera de 7,0 mm a 10,0 mm) (diámetro de la boquilla de 1 mm x longitud de la boquilla de 10 mm).

El índice de viscosidad estructural (valor N) se considera que es un indicador del grado de ramificación de una resina de policarbonato aromático. El copolímero de policarbonato de la presente invención tiene un bajo valor N, una baja razón de contenido de estructuras de ramificación y una alta razón de estructuras lineales. Aunque las

resinas de policarbonato tienden generalmente a tener mayor fluidez (valores Q mayores) aunque la proporción de las estructuras de ramificación se aumente para el mismo peso molecular (Mw), la resina de policarbonato de alto peso molecular obtenida con el método de producción continua de la presente invención logra una alta fluidez (alto valor Q) mientras conserva un bajo valor N.

5 Según la presente invención, dado que puede obtenerse una mezcla de prepolímero mientras se inhibe la volatilización incluso cuando se usa un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo y que también inhibe disminuciones en el peso molecular de un prepolímero de policarbonato aromático, añadiendo un compuesto de diol alifático a un prepolímero de policarbonato aromático a una presión que supera 200 torr (27 kPa), seguido por suministro de la mezcla de prepolímero a una reacción de unión y alta polimerización en una condición de presión reducida en la etapa (C) antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm, se logra una alta polimerización de manera eficaz y sin provocar una disminución en la velocidad de adición (velocidad de inmovilización), y puede obtenerse una resina de policarbonato de alto peso molecular de alta calidad que tiene un bajo valor N, tono de color favorable y poca heterogeneidad estructural.

### Ejemplos

20 A continuación se proporciona una explicación más detallada de la presente invención mediante ejemplos de la misma, pero la presente invención no se somete a ninguna limitación de los ejemplos.

Además, las propiedades físicas se midieron de la manera descrita a continuación.

25 (1) Peso molecular promedio en peso: Se midió el peso molecular promedio en peso mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y se indica en cuanto a patrón de poliestireno según se determina a partir de una curva patrón de patrones de poliestireno preparada por adelantado.

30 Peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a patrón de poliestireno: Se preparó una curva patrón usando patrones de poliestireno que tenían un peso molecular conocido (distribución de peso molecular = 1) mediante GPC usando cloroformo como disolvente de revelado. Se trazó cada tiempo de elución de picos y valor de peso molecular a partir de los patrones de poliestireno medidos y se aproximaron los resultados con una ecuación cúbica para generar una curva de calibración. Se determinó el peso molecular promedio en peso (Mw) usando la siguiente fórmula de cálculo.

35 [Fórmula de cálculo]

$$M_w = \frac{\sum P_1}{\sum P_0}$$

40 Aquí, P<sub>0</sub> representa "intensidad de señal de un detector de RI" y P<sub>1</sub> representa "intensidad de señal de un detector de RI x peso molecular". Además, el peso molecular representa el valor de peso molecular de poliestireno al mismo tiempo de elución en la curva de calibración.

[Condiciones de medición]

45 Aparato: HLC-8320GPC, Tosoh Corp.

Columnas: Precolumna: TSK Guard Column Super MPHZ-M x 1

50 Columna analítica: TSK Gel Super Multipore HZM x 3

Disolvente: cloroformo de calidad para HPLC

Volumen de inyección: 10 µl

55 Concentración de muestra: disolución en cloroformo de calidad para HPLC al 0,2 % p/v

Velocidad de flujo de disolvente: 0,35 ml/min

60 Temperatura de medición: 40 °C

Detector: RI

65 (2) N.º de grupos fenilo terminales y concentración de grupos fenilo terminales: se disolvieron 0,05 g de muestra de resina en 1 ml de deuteriocloroformo (que contenía TMS al 0,05 % p/v), seguido por medición del número de grupos fenilo terminales del prepolímero (PP) usando un aparato de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN) a 23 °C.



[Condiciones de medición]

Aparato: LA-500 (500 MHz), JEOL Co., Ltd.

5 Núcleo medido:  $^1\text{H}$

Retardo de relajación: 1 s

10 x ángulo: 45 grados

x anchura a 90: 20  $\mu\text{s}$

15 x pulso: 10  $\mu\text{s}$

Barrido: 500 veces

[Cálculo]

20 Se determinaron el número de grupos fenilo terminales y la concentración de grupos fenilo terminales a partir de la razón de integración entre grupos fenilo terminales a aproximadamente 7,4 ppm y grupos fenileno en la proximidad de 7,0 ppm a 7,3 ppm (derivado a partir de la estructura principal de BPA).

(3) Concentración de grupos hidroxilo terminales:

25 Se disolvieron 0,05 g de muestra de resina en 1 ml de deuterocloroformo (que contenía TMS al 0,05 % p/v) y se midieron las concentraciones de grupos hidroxilo terminales (concentraciones de OH) en el prepolímero (PP) y la resina de policarbonato (PC) altamente polimerizado usando un aparato de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ -RMN) a 23 °C.

30 [Condiciones de medición]

Aparato: LA-500 (500 MHz), JEOL Co., Ltd.

35 Núcleo medido:  $^1\text{H}$

Retardo de relajación: 1 s

40 x ángulo: 45 grados

x anchura a 90: 20  $\mu\text{s}$

45 x pulso: 10  $\mu\text{s}$

Barrido: 500 veces

[Cálculo]

50 Se calcularon las concentraciones de grupos hidroxilo terminales (concentraciones de OH) en PP y PC altamente polimerizado a partir de la razón de integración entre un pico de grupo hidroxilo a 4,7 ppm y grupos fenilo y fenileno en la proximidad de 7,0 ppm a 7,5 ppm (grupos fenilo terminales y grupos fenileno derivados de la estructura principal de BPA).

(4) Valor N: se calculó el valor N a partir de la siguiente ecuación (I).

55 [Ecuación 1]

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

60 El valor Q160 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido a 280 °C y una carga de 160 kg, y se midió usando el dispositivo modelo CFT-500D fabricado por Shimadzu Corp. y se calculó basándose en una carrera de 7,0 mm a 10,0 mm usando un diámetro de boquilla de 1 mm x longitud de boquilla de 10 mm.

65 El valor Q10 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido a 280 °C y una carga de 10 kgm, y se midió usando el dispositivo modelo CFT-500D fabricado por Shimadzu Corp. y se calculó basándose en una carrera de 7,0 mm a 10,0 mm usando un diámetro de boquilla de 1 mm x longitud de boquilla de 10 mm.

(5) Valor de YI (índice de amarillo): El valor de YI se refiere al grado en el que la tonalidad se aleja del estado incoloro o blanco en el sentido hacia el amarillo. Se disolvieron 6 g de muestra de resina en 60 ml de cloruro de metileno para obtener un líquido, seguido por medición en cumplimiento con la norma JIS K7105 usando un dispositivo de medición de diferencia de color espectral (SE2000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

[Ejemplo 1]

Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos (1Ra, 1Rb) de preparación de materia prima primarios, dos depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión, cuatro recipientes (3R a 6R) de reacción con agitación verticales y un recipiente (7R) de reacción con agitación horizontal.

En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.

Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,12 al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 46,8 kg/h, y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 1,0 μmol con respecto a 1 mol de BPA (4,2 ml/h).

Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix.

Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 25736 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (1,4-ciclohexanodimetanol: CHDM) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 264 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales (grupos fenilo terminales con los extremos ocupados) del PP).

El peso molecular promedio en peso (Mw) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 20.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 7,3 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 500 ppm.

La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de unión y alta polimerización (transesterificación) en una condición de presión reducida era de 3 minutos.

Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 26.000 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).

Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (150 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.

Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 30 minutos, y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.

La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 1500 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 15.000.

El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 63.000, y el aumento del Mw por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente

## ES 2 663 263 T3

7R de reacción con agitación horizontal era de 1303. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,22, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 280 ppm y el valor de YI era de 1,1.

Los recipientes de reacción usados en el ejemplo 1 fueron tal como se indica a continuación.

5 Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:

Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

10 Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Impulsores:

15 Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero

Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical

Amasadora (mezcladora en línea):

20 Reactor SIKRC, Kurimoto, Ltd. (amasadora tipo A en la tabla 1)

Tamaño: D = 25 mm x 255 mm (L/D = 10,2)

Bomba de alimentación de diol:

25 Bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.

Líneas de alimentación:

30 Calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)

Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:

Fabricante: Hitachi Ltd.

35 Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34L

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

40 Extractor: extractor de tipo husillo

Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno

45 Además, el tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.

50 En el presente ejemplo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 26.000 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 30 minutos.

[Ejemplo 2]

55 Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos de preparación de materia prima primarios, dos depósitos de preparación de agente de unión, cuatro recipientes de reacción con agitación verticales y un recipiente de reacción con agitación horizontal.

60 En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.

65 Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,15 al primer recipiente 3R de reacción con

- 5 agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 46,9 kg/h y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 0,5  $\mu\text{mol}$  a 1 mol de BPA (8,2 ml/h).
- 10 Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix.
- 15 Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 25801 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (1,4-ciclohexanodimetanol: CHDM) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 199 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales (grupos fenilo terminales con los extremos ocupados) del PP).
- 20 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 30.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 5,5 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 80 ppm.
- 25 La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de transesterificación en una condición de presión reducida era de 3 minutos.
- 30 Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 26.000 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).
- Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (150 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión, y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.
- 35 Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 30 minutos y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.
- 40 La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 700 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 22.000.
- 45 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 61.000 y el aumento del  $M_w$  por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 939. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,22, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 430 ppm, y el valor de YI era de 1,2.
- 50 Los recipientes de reacción usados en el ejemplo 2 fueron tal como se indica a continuación.
- Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:
- 55 Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.
- Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L
- Impulsores:
- 60 Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero
- Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical
- 65 Amasadora (mezcladora en línea):

## ES 2 663 263 T3

Reactor SIKRC, Kurimoto, Ltd. (amasadora tipo A en la tabla 1)

Tamaño: D = 25 mm x 255 mm (L/D = 10,2)

5 Bomba de alimentación de diol:

Bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.

Líneas de alimentación:

10

Calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)

Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:

15 Fabricante: Hitachi Ltd.

Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34 l

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

20

Extractor: extractor de tipo husillo

Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno

25 Además, el tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.

30 En el presente ejemplo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 26.000 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 30 minutos.

35 [Ejemplo 3]

40 Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos de preparación de materia prima primarios, dos depósitos de preparación de agente de unión, cuatro recipientes de reacción con agitación verticales y un recipiente de reacción con agitación horizontal.

En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.

45 Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,12 al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 46,6 kg/h, y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 1,0 μmol con respecto a 1 mol de BPA (4,2 ml/h).

55 Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix.

60 Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 25639 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (decalin-dimetanol: DDM) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 361 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales (grupos fenilo terminales con los extremos ocupados) del PP).

65

El peso molecular promedio en peso (Mw) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 20.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 7,3 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 500 ppm.

5 La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de transesterificación en una condición de presión reducida era de 3 minutos.

10 Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 26.000 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).

15 Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (160 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión, y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.

20 Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 30 minutos, y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.

La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 1200 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 15.000.

25 El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 55.000, y el aumento del Mw por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 1061. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,22, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 510 ppm, y el valor de YI era de 1,2.

Los recipientes de reacción usados en el ejemplo 3 fueron tal como se indica a continuación.

35 Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:

Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

40 Impulsores:

Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero

45 Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical

Amasadora (mezcladora en línea):

Reactor SIKRC, Kurimoto, Ltd. (amasadora tipo A en la tabla 1)

50 Tamaño: D = 25 mm x 255 mm (L/D = 10,2)

Bomba de alimentación de diol: bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.

55 Líneas de alimentación: calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)

Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:

Fabricante: Hitachi Ltd.

60 Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34 l

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Extractor: extractor de tipo husillo

65 Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno

El tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.

En el presente ejemplo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 26.000 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 30 minutos.

[Ejemplo 4]

Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos de preparación de materia prima primarios, dos depósitos de preparación de agente de unión, cuatro recipientes de reacción con agitación verticales y un recipiente de reacción con agitación horizontal.

En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.

Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,15 al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 46,9 kg/h, y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 0,5  $\mu\text{mol}$  a 1 mol de BPA (8,2 ml/h).

Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix.

Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 25801 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (2-etil-2-butil-1,3-propilenglicol: BEPG) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 220 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales del PP).

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 30.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 5,5 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 80 ppm.

La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de transesterificación en una condición de presión reducida era de 3 minutos.

Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 26.000 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).

Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (150 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión, y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.

Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 30 minutos, y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.

La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 700 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 22.000.

- 5 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 57.000, y el aumento del  $M_w$  por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 818. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,22, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 430 ppm, y el valor de YI era de 1,1.
- 10 Los recipientes de reacción usados en el ejemplo 4 fueron tal como se indica a continuación.
- Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:
- Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.
- 15 Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L
- Impulsores:
- 20 Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero
- Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical
- Amasadora (mezcladora en línea):
- 25 Reactor SIKRC, Kurimoto, Ltd.
- Tamaño:  $D = 25 \text{ mm} \times 255 \text{ mm}$  ( $L/D = 10,2$ )
- 30 Bomba de alimentación de diol: bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.
- Líneas de alimentación: calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)
- Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:
- 35 Fabricante: Hitachi Ltd.
- Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34 l
- 40 Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L
- Extractor: extractor de tipo husillo
- Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno
- 45 Además, el tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.
- 50 En el presente ejemplo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 26.000 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 30 minutos.
- 55 [Ejemplo comparativo 1]
- Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos de preparación de materia prima primarios, dos depósitos de preparación de agente de unión, cuatro recipientes de reacción con agitación verticales y un recipiente de reacción con agitación horizontal.
- 60 En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.
- 65 Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los



- depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,12 al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 46,8 kg/h, y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de carbonato de cesio ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 0,5  $\mu\text{mol}$  a 1 mol de BPA (8,1 ml/h).
- Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix.
- Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 25736 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (1,4-ciclohexanodimetanol: CHDM) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 264 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales (grupos fenilo terminales con los extremos ocupados) del PP).
- El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 20.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 7,3 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 500 ppm.
- La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de transesterificación en una condición de presión reducida era de 8 minutos.
- Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 26.000 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).
- Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (150 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión, y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.
- Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 30 minutos, y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.
- La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 2100 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 11.000.
- El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 33.000, y el aumento del  $M_w$  por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 342. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,22, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 1300 ppm, y el valor de YI era de 1,2.
- Los recipientes de reacción usados en el ejemplo comparativo 1 fueron tal como se indica a continuación.
- Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:
- Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.
- Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L
- Impulsores:
- Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero
- Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical
- Amasadora (mezcladora en línea):

Reactor SIIKRC, Kurimoto, Ltd. (amasadora tipo B en la tabla 1)

Tamaño: D = 50 mm x 661,5 mm (L/D = 13,2)

5 Bomba de alimentación de diol: bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.

Líneas de alimentación: calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)

10 Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:

Fabricante: Hitachi Ltd.

15 Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34 l

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Extractor: extractor de tipo husillo

20 Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno

Además, el tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.

25 En el presente ejemplo comparativo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 26.000 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 30 minutos.

[Ejemplo comparativo 2]

35 Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos (1Ra, 2Ra) de preparación de materia prima primarios, dos depósitos (2Rb, 2Rb) de preparación de agente de unión, cuatro recipientes (3R a 6R) de reacción con agitación verticales y un recipiente (7R) de reacción con agitación horizontal.

40 En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.

45 Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,12 al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 15,6 kg/h, y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente 3R de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 1,0  $\mu\text{mol}$  con respecto a 1 mol de BPA (1,4 ml/h).

50 Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix.

60 Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 8579 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (1,4-ciclohexanodimetanol: CHDM) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 88 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales del PP).

65 El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 20.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 7,3 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 500 ppm.

La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de unión y alta polimerización (reacción de transesterificación) en una condición de presión reducida era de 8 minutos.

5 Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 8667 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).

10 Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (150 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión, y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.

15 Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 90 minutos, y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.

20 La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 2100 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 11.000.

25 El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 60.000, y el aumento del Mw por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 408. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,31, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 800 ppm, y el valor de YI era de 3,0.

30 Los recipientes de reacción usados en el ejemplo comparativo 2 fueron tal como se indica a continuación.

Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:

Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

35 Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Impulsores:

40 Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero

Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical

Amasadora (mezcladora en línea):

45 Reactor SIIKRC, Kurimoto, Ltd. (amasadora tipo B en la tabla 1)

Tamaño: D = 50 mm x 661,5 mm (L/D = 13,2)

50 Bomba de alimentación de diol: bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.

Líneas de alimentación: calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)

Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:

55 Fabricante: Hitachi Ltd.

Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34 l

60 Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Extractor: extractor de tipo husillo

Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno

65 Además, el tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con

agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.

En el presente ejemplo comparativo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 8667 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 90 minutos.

[Ejemplo comparativo 3]

Se produjo una resina de policarbonato en las siguientes condiciones con el aparato de producción continua mostrado en la figura 1 que tiene dos depósitos (1Ra, 1Rb) de preparación de materia prima primarios, dos depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión, cuatro recipientes (3R a 6R) de reacción con agitación verticales y un recipiente (7R) de reacción con agitación horizontal.

En primer lugar, se estableció preliminarmente cada recipiente de reacción y precalentador a una presión y temperatura internas correspondientes a las condiciones de reacción indicadas en la tabla 1.

Se suministró de manera continua una mezcla fundida preparada mezclando de manera adecuada carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) de modo que la razón molar de materias primas (carbonato de difenilo/BPA) en los depósitos 1Ra y 1Rb de preparación de materia prima primarios era de 1,12 al primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180 °C, velocidad de agitación: 160 rpm, volumen: 130 l) en una atmósfera de gas nitrógeno a una velocidad de flujo de 46,8 kg/h, y se mantuvo el nivel de líquido a un nivel constante mientras se controlaba la apertura de una válvula proporcionada en una línea de descarga de polímero en el fondo del recipiente de reacción de modo que el tiempo de retención promedio en el primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical era de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) al 0,2 % p/v como catalizador a partir del orificio 1Cat de alimentación de catalizador a una razón de 1,0  $\mu\text{mol}$  con respecto a 1 mol de BPA (4,2 ml/h).

Después se suministró de manera continua disolución de reacción de polimerización descargada desde el fondo del primer recipiente 3R de reacción con agitación vertical al segundo recipiente 4R de reacción con agitación vertical, al tercer recipiente 5R de reacción con agitación vertical, al cuarto recipiente 6R de reacción con agitación vertical y finalmente a la amasadora 6Mix controlada a una presión interna de 10 torr (1333 Pa).

Se suministró prepolímero (que también puede abreviarse como "PP") a la amasadora 6Mix a una velocidad de flujo de 25736 g/h de manera simultánea a un compuesto de diol alifático (1,4-ciclohexanodimetanol: CHDM) que se suministraba de manera continua a la misma desde los depósitos (2Ra, 2Rb) de preparación de agente de unión con una bomba cuantitativa a una velocidad de flujo de 264 g/h (de 0,25 moles a 1 mol de todos los grupos terminales (grupos fenilo terminales con los extremos ocupados) del PP).

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) del PP en cuanto a patrón de poliestireno suministrado de manera continua a la amasadora 6Mix era de 20.000, la concentración de grupos fenilo terminales era del 7,3 % en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 500 ppm.

La cantidad de tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta el suministro a la reacción de unión y alta polimerización (transesterificación) en una condición de presión reducida era de 3 minutos.

Se suministró la mezcla de PP desde la amasadora 6Mix al quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a una velocidad de flujo de 26.000 g/h. La presión dentro del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal en este momento era una presión reducida de 0,5 torr (67 Pa).

Además, el compuesto de diol alifático se había sometido a calentamiento y fusión (150 °C) y tratamiento de deshidratación (contenido en humedad: 0,3 %) en los depósitos de preparación de agente de unión, y la viscosidad del fundido del mismo cuando se suministró de manera continua a la amasadora 6Mix era de 40 poise.

Durante la reacción de polimerización (reacción de alta polimerización), se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada recipiente de reacción con agitación vertical era de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 30 minutos, y se eliminó por destilación el fenol formado como subproducto de manera simultánea a la reacción de polimerización. Se hizo rotar el impulsor 7Y del quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal a 20 rpm.

La concentración de grupos hidroxilo terminales de la mezcla de prepolímero obtenida tras mezclar en la amasadora 6Mix era de 700 ppm y el peso molecular promedio en peso era de 19.000.

El peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) de la resina de policarbonato en cuanto a patrón de poliestireno obtenido tras llevar a cabo la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación

horizontal era de 25.000, y el aumento del Mw por minuto de tiempo de retención durante el tiempo desde la adición del compuesto de diol alifático hasta completarse la reacción de unión y alta polimerización en el quinto recipiente 7R de reacción con agitación horizontal era de 152. Además, el valor N de la resina de policarbonato resultante era de 1,21, la concentración de grupos hidroxilo terminales era de 600 ppm, y el valor de YI era de 1,2.

5 Los recipientes de reacción usados en el ejemplo comparativo 3 fueron tal como se indica a continuación.

Recipientes de reacción con agitación vertical primero a cuarto:

10 Fabricante: Sumitomo Heavy Industries, Ltd.

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Impulsores:

15 Impulsor de Maxblend para los recipientes de reacción con agitación verticales de primero a tercero

Impulsor de cinta de doble hélice para el cuarto recipiente de reacción con agitación vertical

20 Amasadora (mezcladora en línea):

Reactor SIKRC, Kurimoto, Ltd. (amasadora tipo A en la tabla 1)

25 Tamaño: D = 25 mm x 255 mm (L/D = 10,2)

Bomba de alimentación de diol: bomba cuantitativa no pulsada, continua, Fuji Techno Industries Corp.

Líneas de alimentación: calentadas, de doble pared (sellos mecánicos)

30 Quinto recipiente de reacción con agitación horizontal:

Fabricante: Hitachi Ltd.

35 Tipo de máquina: recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas de 34 l

Material: acero inoxidable pulido de manera electrolítica SUS316L

Extractor: extractor de tipo husillo

40 Ajuste de concentración de oxígeno interno: desvolatilización a presión y sustitución con nitrógeno

Además, el tiempo de retención de la mezcla de reacción es el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción desde el orificio de alimentación de prepolímero de policarbonato aromático del recipiente de reacción con agitación horizontal hasta la salida de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.

45 En el presente ejemplo comparativo, tras llenar de manera preliminar 13.000 g de la mezcla de prepolímero (PP) en el quinto recipiente de reacción con agitación horizontal antes de comenzar la producción continua, se midió el tiempo de retención y se confirmó con un indicador tras haber mantenido el nivel de líquido a un nivel constante y establecido las velocidades de flujo de la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P de tipo husillo a 26.000 g/h basándose en el estado de la mezcla de PP restante en el recipiente de reacción durante 30 minutos.

[Tabla 1]

Tabla 1		Unidades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Etapa (A)	Peso molecular (Mw) de PP obtenido en la etapa (A)	-	20.000	30.000	20.000	30.000	20.000	20.000	20.000
	Concentración de OH de PP obtenido en la etapa (A)	ppm	500	80	500	80	500	500	500
Etapa	Tipo de	-	A	A	A	A	B	B	A

ES 2 663 263 T3

(B) Amasadora 6Mix	amasadora usada en la etapa (B)								
	Velocidad de suministro de PP a la etapa (B)	g/h	25736	25801	25639	25780	25736	8579	25736
	Tipo de diol alifático	-	CHDM	CHDM	DDM	BEPG	CHDM	CHDM	CHDM
	Cantidad de diol alifático añadida	Moles (*1)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
	Velocidad de adición de diol alifático a la etapa (B)	g/h	264	199	361	220	264	88	264
	Temperatura de diol alifático	°C	150	150	160	150	150	150	150
	Presión en la etapa (B)	torr (kPa)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	760 (101)	10 (1,3)
	Temperatura en la etapa (B)	°C	275	270	275	270	275	275	275
	Tiempo desde la adición de diol alifático hasta el suministro a la reacción de transesterificación a presión reducida	min	3	3	3	3	8	8	3
Etapa (C) 7Y	Peso molecular (Mw) de PP suministrado a la etapa (C)	-	15.000	22.000	15.000	22.000	11.000	11.000	19.000
	Concentración de OH de PP suministrado a la etapa (C)	ppm	1500	700	1200	700	2100	2100	700
	Velocidad de suministro de mezcla de PP y diol alifático suministrada a la etapa (C)	g/h	26.000	26.000	26.000	26.000	26.000	8667	26.000
	Cantidad de resina en recipiente de reacción	g	13.000	13.000	13.000	13.000	13.000	13.000	13.000
	Temperatura interna	°C	300	300	300	300	300	300	300
	Temperatura de medio de calentamiento	°C	320	320	320	320	320	320	320
	Presión	torr (Pa)	0,5 (67)	0,5 (67)	0,5 (67)	0,5 (67)	0,5 (67)	0,5 (67)	0,5 (67)
	Tiempo de retención promedio	min	30	30	30	30	30	90	30
	Velocidad de agitación	rpm	20	20	20	20	20	20	20
	Datos de resina	Mw	-	63.000	61.000	55.000	57.000	33.000	6.0000
Aumento de Mw		Aumento de	1303	939	1061	818	342	408	152

		Mw/min							
	Concentración de OH	ppm	280	430	510	430	13.000	800	600
	Valor N	-	1,22	1,22	1,22	1,22	1,22	1,31	1,21
	Valor de YI	-	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2	3,0	1,2

(\*1) N.º de moles con respecto a 1 mol de todos los grupos terminales de PP

Además, los símbolos y tipos de equipos mostrados en la tabla 1 son tal como se indica a continuación.

5

Amasadora tipo A en la etapa (B): Amasadora SIKRC, nombre comercial, Kurimoto, Ltd. (tamaño: D = 25 mm X 255 mm (L/D = 10,2)

10

Amasadora tipo B en la etapa (B): Amasadora SIIKRC, nombre comercial, Kurimoto, Ltd. (tamaño: D = 50 m X 661,5 mm (L/D = 13,2)

Recipiente de reacción de transesterificación de la etapa (C): recipiente de polimerización con paleta en forma de gafas (34 l), Hitachi Ltd.

15

CHDM: 1,4-ciclohexanodimetanol

DDM: Decalin-2,6-dimetanol

20

BEPG: 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol

Tal como puede determinarse a partir de la tabla 1, en el caso de emplear el método de la presente invención, puede obtenerse un alto peso molecular deseado en un tiempo de retención breve, y como resultado de ello, puede obtenerse una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un bajo valor N, bajo valor de YI y tonalidad favorable.

25

Por otro lado, en el ejemplo comparativo 1, en el que se mezclaron un prepolímero de policarbonato aromático y compuesto de diol alifático durante un largo periodo de tiempo hasta que la concentración de grupos hidroxilo terminales aumentó hasta un grado que superaba 2000 ppm, seguido por el suministro de la mezcla a un recipiente de reacción de unión y alta polimerización y llevar a cabo una reacción de unión y alta polimerización, no se obtuvo un alto peso molecular deseado en la etapa (C) en el caso de los mismos tiempos de retención breves en los ejemplos 1 a 4.

30

Además, en el ejemplo comparativo 2, en el que se mezclaron un prepolímero de policarbonato aromático y compuesto de diol alifático durante un largo periodo de tiempo hasta que la concentración de grupos hidroxilo terminales aumentó hasta un grado que superaba 2000 ppm, seguido por el suministro de la mezcla a un recipiente de reacción de unión y alta polimerización y llevar a cabo una reacción de unión y alta polimerización, aunque pudo aumentarse el peso molecular hasta el mismo grado que los ejemplos 1 a 4 prolongando el tiempo de retención hasta 90 minutos en la etapa (C), la resina de policarbonato de alto peso molecular resultante tenía un alto valor N, alto valor de YI y era inferior en cuanto a la tonalidad.

35

40

Además, en el ejemplo comparativo 3, en el que se añadió un compuesto de diol alifático a un prepolímero de policarbonato aromático a una presión de 200 torr (27 kPa) o inferior, se volatilizó una cantidad considerable del compuesto de diol alifático, disminuyó la velocidad de adición (velocidad de inmovilización) y no se obtuvo un alto peso molecular deseado en la etapa (C) en el caso de los mismos tiempos de retención breves en los ejemplos 1 a 4.

45

### Aplicabilidad industrial

Según el método de producción de la presente invención, en un método de producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular que comprende una etapa para someter un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático a una reacción de unión y alta polimerización, puede permitirse que incluso un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición comparativamente bajo contribuya eficazmente a la reacción de unión y alta polimerización, y puede producirse de manera económica y ventajosa una resina de policarbonato de alto peso molecular de calidad superior que tiene un valor N bajo y una tonalidad favorable.

50

55

## REIVINDICACIONES

1. Método para producir de manera continua una resina de policarbonato de alto peso molecular, que comprende:

una etapa (A) para producir un prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de policondensación entre un compuesto dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster,

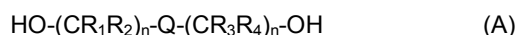
una etapa (B) para añadir un compuesto de diol alifático que tiene un grupo alifático que se une a un grupo hidroxilo terminal al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) para obtener una mezcla de prepolímero, y

una etapa (C) para someter la mezcla de prepolímero obtenida en la etapa (B) a una reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos; en el que,

en la etapa (B), el compuesto de diol alifático se añade al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) a una presión que supera 27 kPa (200 torr) para obtener la mezcla de prepolímero, y después, la mezcla de prepolímero se somete a una reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos en la etapa (C) antes de que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático en la mezcla de prepolímero alcance 2000 ppm.

2. Método de producción continua según la reivindicación 1, en el que la mezcla de prepolímero se somete a la reacción de unión y alta polimerización en la etapa (C) en el plazo de 7 minutos desde el inicio de la adición del compuesto de diol alifático.

3. Método de producción continua según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de diol alifático es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A):



en la que Q representa un grupo hidrocarburo que tiene 3 o más átomos de carbono que puede contener un heteroátomo,

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> representan respectiva e independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y un grupo hidrocarburo alifático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono,

n y m representan respectiva e independientemente un número entero de 0 a 10, siempre que n y m representen respectiva e independientemente un número entero de 1 a 10 en el caso de que Q no contenga un grupo hidrocarburo alifático que se une a un grupo OH terminal, y al menos uno de R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> y al menos uno de R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> se seleccionan respectivamente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarburo alifático.

4. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de diol alifático es un compuesto de diol primario.

5. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el punto de ebullición del compuesto de diol alifático es de 350 °C o menos.

6. Método de producción continua según la reivindicación 1 ó 2, en el que el compuesto de diol alifático es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en pentaciclopentadecanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-adamantanodimetanol, decalin-2,6-dimetanol, triclodecandimetanol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 2,2-diisobutilpropano-1,3-diol, 2-etil-2-metilpropano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol y 2-metil-2-propilpropano-1,3-diol.

7. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) es de 1500 ppm o menos.

8. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el valor N (índice de viscosidad estructural) tal como se representa mediante la siguiente ecuación (I) de la resina de policarbonato de alto peso molecular es de 1,30 o menos.

$$\text{Valor N} = (\log(\text{valorQ160}) - \log(\text{valorQ10})) / (\log 160 - \log 10) \quad (\text{I})$$

9. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el peso molecular



promedio en peso ( $M_w$ ) de la resina de policarbonato de alto peso molecular y el peso molecular promedio en peso ( $M_wPP$ ) del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en la etapa (A) se representan mediante la siguiente ecuación (IV):

$$5 \quad M_w = k' \times \text{tiempo de retención (min)} + M_wPP \text{ (IV)}$$

en la que  $k'$  (unidades: aumento en  $M_w/\text{min}$ ) es un valor numérico de 500 o más.

10. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos en la etapa (C) se lleva a cabo usando un recipiente de reacción de unión y alta polimerización, el recipiente de reacción de unión y alta polimerización es un recipiente de reacción con agitación horizontal de un solo eje que tiene un solo eje de agitación o un recipiente de reacción con agitación horizontal de múltiples ejes que tiene una pluralidad de ejes de agitación, al menos uno de los ejes de agitación tiene un eje de rotación horizontal e impulsores mutuamente discontinuos unidos al eje de rotación horizontal en un ángulo casi recto, una razón  $L/D$ , cuando la longitud del eje de rotación horizontal se define como  $L$  y el diámetro de rotación de los impulsores se define como  $D$ , es de 1 a 15, y se proporciona un orificio de extracción para la resina de policarbonato de alto peso molecular formada en el lado opuesto de un orificio de alimentación para el prepolímero de policarbonato aromático.
11. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la reacción de unión y alta polimerización a una presión reducida de 1333 Pa o menos en la etapa (C) se lleva a cabo usando un recipiente de reacción de unión y alta polimerización, el recipiente de reacción de unión y alta polimerización es un recipiente de reacción de amasado horizontal de un solo eje del tipo de husillo continuo que tiene un solo eje de agitación o un recipiente de reacción de amasado horizontal de múltiples ejes del tipo de husillo continuo que tiene una pluralidad de ejes de agitación, una razón  $L/D$  cuando la longitud del eje de agitación se define como  $L$  y el diámetro del husillo se define como  $D$  es de 20 a 100, y se proporciona un orificio de extracción para la resina de policarbonato de alto peso molecular formada en el lado opuesto de un orificio de alimentación para el prepolímero de policarbonato aromático.
12. Método de producción continua según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la adición y mezclado del compuesto de diol alifático con el prepolímero de policarbonato aromático en la etapa (B) se lleva a cabo usando una mezcladora en línea.
13. Método de producción continua según la reivindicación 12, en el que la mezcladora en línea se selecciona del grupo que consiste en una mezcladora estática, una amasadora y una extrusora.

Fig. 1

