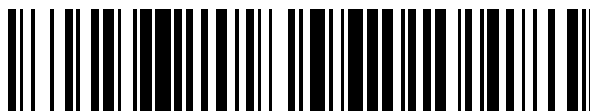


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 849**

51 Int. Cl.:

C08G 64/42 (2006.01)

C08G 64/06 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/JP2013/080868**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14077351**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13855889 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2921517**

54 Título: **Método de producción de una resina de policarbonato aromático que tiene un peso molecular aumentado**

30 Prioridad:

17.11.2012 JP 2012252794

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

08.05.2018

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, yosuke**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 666 849 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 de producción de una resina de policarbonato aromático que tiene un peso molecular aumentado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una resina de policarbonato aromático, que comprende una etapa altamente polimerizante para hacer reaccionar un prepolímero de policarbonato aromático con 1,3-adamantanodimetanol para obtener una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada.

Técnica anterior

15 El policarbonato tiene excelente resistencia térmica, resistencia al impacto y transparencia, de modo que, en los últimos años, se ha usado ampliamente en muchos campos.

Hasta ahora se han realizado muchas investigaciones en el procedimiento de preparación del policarbonato. Entre estos, se ha producido de manera industrial un policarbonato derivado de un compuesto de dihidroxilo aromático, por ejemplo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (a continuación en el presente documento, también denominado "bisfenol A") mediante cualquier procedimiento de preparación del método de polimerización en la interfase o el método de polimerización en estado fundido.

25 Según el método de polimerización en la interfase, el policarbonato se produce a partir de bisfenol A y fosgeno, pero debe usarse fosgeno venenoso. Además, persisten los problemas de que los equipos se corroen por un compuesto que contiene cloro tal como cloruro de hidrógeno y cloruro de sodio obtenidos como subproductos, y cloruro de metileno usado como disolvente con una gran cantidad, etc., y de que la eliminación de las impurezas tales como cloruro de sodio, etc., y cloruro de metileno restante que provoca efectos sobre la propiedad física del polímero, es difícil.

30 Por otro lado, como método para preparar un policarbonato a partir de un compuesto de dihidroxilo aromático y un carbonato de diarilo, por ejemplo, desde hace mucho tiempo se conoce un método de polimerización en estado fundido en el que se polimerizan bisfenol A y carbonato de difenilo en un estado fundido mediante transesterificación, mientras se elimina el compuesto de monohidroxilo aromático obtenido como subproducto. El método de polimerización en estado fundido tiene las ventajas de que no usa un disolvente, etc., a diferencia del método de polimerización en la interfase. Sin embargo, el método de polimerización en estado fundido tiene un problema fundamental en cuanto a que, a medida que avanza la polimerización, el polímero que se está produciendo en el sistema aumenta rápidamente en cuanto a la viscosidad, de manera se vuelve difícil eliminar eficazmente el compuesto de monohidroxilo aromático obtenido como subproducto del sistema, y por tanto la velocidad de reacción se reduce notablemente, haciendo difícil aumentar el grado de polimerización.

45 Para resolver este problema, se han estudiado diversos métodos de eliminación del compuesto de monohidroxilo aromático del polímero de alta viscosidad. Por ejemplo, el documento de patente 1 (documento JP S50-19600B) divulga un polimerizador de tornillo que tiene una parte de ventilación, y el documento de patente 2 adicional (documento JP H2-153923A) divulga un método que usa una combinación de un aparato de evaporación de película fina y un aparato de polimerización horizontal.

50 Además, el documento de patente 3 (patente estadounidense n.º 5.521.275B) divulga un método en el que la conversión de peso molecular de un policarbonato aromático se lleva a cabo en presencia de un catalizador en condiciones de presión reducida usando una prensa extrusora que tiene una parte de sello de polímero y una parte de ventilación.

55 Sin embargo, mediante los métodos divulgados en estos documentos de patente, no puede obtenerse un policarbonato que tiene un peso molecular satisfactoriamente aumentado. El método mencionado anteriormente que usa una gran cantidad de un catalizador o polimerización realiza en condiciones intensas de manera que el polímero que está produciéndose se encuentra bajo alta cizalladura afecta adversamente a la resina, por ejemplo, provoca el deterioro de la tonalidad de la resina o provoca una reacción de reticulación en la resina.

60 Además, con respecto al método de polimerización en estado fundido, se sabe que el grado de polimerización de un policarbonato aumenta añadiendo un promotor de la polimerización al sistema de reacción. El aumento del peso molecular de policarbonato logrado en un tiempo de detención de la reacción acortado a una temperatura de reacción reducida aumenta la cantidad del policarbonato producido, y facilita además el diseño de un reactor simplificado, económico.

65 El documento de patente 4 (documento EP 0595608B1) divulga un método en el que algunos carbonatos de diarilo se hacen reaccionar tras la conversión de peso molecular. Sin embargo, no puede lograrse un aumento significativo

del peso molecular en este método. Además, el documento de patente 5 (patente estadounidense n.º 5.696.222B) divulga un método para producir un policarbonato que tiene un grado de polimerización aumentado añadiendo un determinado tipo de promotor de polimerización, por ejemplo, un compuesto de éster arílico de ácido carbónico o un ácido dicarboxílico, tal como carbonato de bis(2-metoxifenilo), carbonato de bis(2-etoxifenilo), carbonato de bis(2-clorofenilo), tereftalato de bis(2-metoxifenilo) o adipato de bis(2-metoxifenilo). El documento de patente 5 enseña que cuando se usa un compuesto de éster como un promotor de polimerización, se introduce una unión éster, de modo que se forma un copolímero de poliéster-carbonato (en lugar de un homopolímero), y por tanto el polímero resultante tiene mala estabilidad hidrolítica.

El documento de patente 6 (patente japonesa n.º 4112979) divulga un método en el que se hacen reaccionar algunos carbonatos de bis-salicilo para obtener un policarbonato aromático que tiene un peso molecular aumentado.

El documento de patente 7 (documento JP 2008-514754A) divulga un método en el que, por ejemplo, se introducen un oligómero de policarbonato y carbonato de bis-salicilo en una prensa extrusora para realizar una polimerización.

Además, el documento de patente 8 (patente japonesa n.º 4286914) divulga un método en el que la concentración de grupo hidroxilo terminal se aumenta usando un compuesto de hidrógeno activo (compuesto de dihidroxilo), y luego el policarbonato aromático resultante que tiene una concentración de grupo hidroxilo terminal aumentada se somete a acoplamiento usando un derivado de salicilato.

Sin embargo, el método divulgado en el documento de patente anterior, en el que es necesario aumentar el grupo hidroxilo terminal de un policarbonato, es desventajoso no sólo porque se requieren una etapa de reacción para un compuesto de hidrógeno activo y una etapa de reacción para un derivado de salicilato provocando que las etapas de producción sean complicadas, sino también porque el policarbonato que tiene muchos terminales de grupo hidroxilo tiene mala estabilidad térmica, lo que conduce al riesgo de reducir las propiedades físicas. Además, el aumento de la cantidad de grupos hidroxilo que usa un compuesto de hidrógeno activo induce parcialmente una reacción de escisión en cadena, lo que provoca el ensanchamiento de la distribución del peso molecular. Además, para obtener una velocidad de reacción satisfactoria, es necesario usar un catalizador en una cantidad relativamente grande, y, en tal caso, se considera la posibilidad de que las propiedades físicas requeridas para el modelo se vuelvan peores.

Se han propuesto varios métodos para producir un policarbonato añadiendo un compuesto de diol al sistema de reacción. Por ejemplo, el documento de patente 9 (documento JP H6-94501B) divulga un método para producir un policarbonato polimérico introduciendo 1,4-ciclohexanodiol. Sin embargo, en el método divulgado en este documento de patente, se cargan tanto 1,4-ciclohexanodiol como un compuesto de dihidroxilo aromático en el sistema de reacción de policondensación de antemano, y por tanto se supone que 1,4-ciclohexanodiol se consume en primer lugar en una reacción para formar policarbonato (formación de oligómero), y luego se hace reaccionar el compuesto de dihidroxilo aromático para realizar una polimerización. Por este motivo, el método tiene la desventaja de que se requiere un tiempo de reacción relativamente largo, de modo que es probable que el policarbonato producido tenga malas propiedades físicas para el aspecto externo, tal como la tonalidad.

El documento de patente 10 (documento JP 2009-102536A) tiene una descripción de un método para producir un policarbonato, en el que se copolimerizan un diol alifático específico y un diol de éter. Sin embargo, el policarbonato divulgado en este documento de patente tiene un esqueleto de isosorbida como una estructura principal, y por tanto, no puede presentar excelente resistencia al impacto requerida para el policarbonato aromático.

Además, se han propuesto un método en el que se añade un compuesto de carbonato cíclico al sistema de reacción (documento de patente 11; patente japonesa n.º 3271353) y un método en el que se añade un diol que tiene basicidad del grupo hidroxilo igual a o mayor que la del compuesto de dihidroxilo usado al sistema de reacción (documento de patente 12; patente japonesa n.º 3301453). Sin embargo, no puede obtenerse una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene propiedades físicas satisfactorias mediante ninguno de estos métodos.

Tal como resulta evidente a partir de lo anterior, los métodos convencionales para producir un policarbonato aromático de alto peso molecular tienen muchos problemas que han de resolverse, y todavía hay demandas de un método mejorado para producir un policarbonato, que pueda lograr un policarbonato que tenga un peso molecular satisfactoriamente aumentado a la vez que conserva una excelente calidad inherente en el policarbonato.

Los presentes inventores han encontrado previamente un procedimiento nuevo, como un procedimiento para obtener un policarbonato aromático que puede lograr una velocidad de polimerización rápida y da buena calidad, en el que los terminales de extremos ocupados del policarbonato aromático se conectan con un compuesto de diol alifático para alargar la cadena (documento de patente 13; documento WO 2011/062220A). Según este procedimiento, los terminales de extremos ocupados de los policarbonatos aromáticos se unen al compuesto de diol alifático para alargar la cadena, mediante lo cual puede producirse una resina de policarbonato aromático con un alto grado de polimerización que tiene un Mw de aproximadamente 30 000 a 100 000 en un corto periodo de tiempo. Este método produce un policarbonato mediante una reacción de polimerización a una velocidad alta, y por tanto puede suprimir una reacción de ramificación o de reticulación que sea provocada, por ejemplo, por detención de

calor durante un tiempo prolongado, y puede evitar el deterioro, por ejemplo, de la tonalidad de la resina.

Además, los presentes inventores ya han propuesto un método para producir una resina de policarbonato aromático ramificada que tiene un grado deseado de ramificación, que comprende la etapa de someter un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida en el mismo y un compuesto de diol alifático a reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación en condiciones de presión reducida (documento de patente 14; documento WO 2012/108510A).

Mediante los métodos anteriores para obtener un policarbonato que tiene un peso molecular aumentado usando un agente de unión que comprende un compuesto de diol alifático, puede producirse rápidamente con facilidad una resina de policarbonato que tiene un peso molecular satisfactoriamente aumentado a la vez que conserva una excelente calidad inherente en el policarbonato. Sin embargo, para producir una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene estabilidad térmica más excelente, se desea una mejora adicional de estos métodos.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de patente 1: documento JP S50-19600B

Documento de patente 2: documento JP H2-153923A

Documento de patente 3: patente estadounidense n.º 5.521.275B

Documento de patente 4: documento EP 0595608B1

Documento de patente 5: patente estadounidense n.º 5.696.222B

Documento de patente 6: patente japonesa n.º 4112979

Documento de patente 7: documento JP 2008-514754^a

Documento de patente 8: patente japonesa n.º 4286914

Documento de patente 9: documento JP H6-94501B

Documento de patente 10: documento JP 2009-102536a

Documento de patente 11: patente japonesa n.º 3271353

Documento de patente 12: patente japonesa n.º 3301453

Documento de patente 13: documento WO 2011/062220A

Documento de patente 14: documento WO 2012/108510A

Divulgación de la invención

Problemas que van a resolverse por la invención

Un objeto que va a resolverse mediante la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado para preparar una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada, que pueda lograr una resina de policarbonato aromático que tenga un peso molecular satisfactoriamente aumentado a la vez que conserva una excelente calidad de la resina de policarbonato aromático.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han realizado estudios extensos e intensivos con vistas a resolver los problemas mencionados anteriormente. Como resultado, se ha encontrado que, haciendo reaccionar un prepolímero de policarbonato aromático y 1,3-adamantanodimetanol en presencia de un catalizador de transesterificación, puede obtenerse una resina de policarbonato aromático que tiene alto peso molecular y excelente estabilidad térmica, y se ha completado la presente invención.

Específicamente, en la presente invención, se proporciona el procedimiento mejorado descrito a continuación para preparar una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada.

1) Un procedimiento para preparar una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada, que comprende una etapa altamente polimerizante para hacer reaccionar un prepolímero de policarbonato aromático con 1,3-adamantanodimetanol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada,

en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada es 5000 o más, mayor que el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático,

en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada y el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático se determinan usando el procedimiento y los equipos tal como se especifica en la descripción.

2) El procedimiento según el punto 1) anterior, en el que la cantidad de 1,3-adamantanodimetanol que va a usarse es de 0,01 a 1,0 mol basándose en 1 mol de la cantidad terminal total del prepolímero de policarbonato aromático antes de someterse a la reacción en la etapa altamente polimerizante.

3) Una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada que se obtiene mediante el procedimiento según el punto 1) anterior.

4) La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada según el punto 3) anterior, en la que un valor N (índice de viscosidad estructural) representado por la siguiente fórmula numérica (1) es de 1,25 o menos

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

en la que el valor Q160 representa un volumen de flujo del fundido (ml/s) por unidad de tiempo medido a 280 °C y una carga de 160 kg, y el valor Q10 representa un volumen de flujo del fundido (ml/s) por unidad de tiempo medido a 280 °C y una carga de 10 kg.

5) La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada según el punto 3) anterior, en la que la razón de retención de peso molecular (Mw) después de la prueba de detención de calor (a 360 °C durante 60 minutos) es del 50 % o más,

en la que la razón de retención de peso molecular se determina usando el procedimiento y los equipos tal como se especifica en la descripción.

Efecto de la invención

En el procedimiento de la presente invención, haciendo reaccionar un prepolímero de policarbonato aromático con 1,3-adamantanodimetanol, puede obtenerse una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada que tiene tal excelente estabilidad térmica que es improbable que la resina experimente una reacción de descomposición térmica.

Específicamente, en la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante unión usando 1,3-adamantanodimetanol, no hay ningún protón presente en la posición 5 tal como se localiza numerando los átomos de carbono a partir del oxígeno de carbonilo de la unión carbonato como punto de partida, en el que el protón en la posición 5 provoca una reacción de descomposición térmica según un mecanismo de reacción de transferencia de hidrógeno 1,5-intramolecular. Por este motivo, aunque la estructura de esqueleto que comprende la unidad estructural derivada de 1,3-adamantanodimetanol (agente de unión) permanezca en la cadena principal de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida, una reacción de transferencia de hidrógeno 1,5-intramolecular no avanza provocando una descomposición térmica, lo que permite que la resina de policarbonato mantenga una excelente estabilidad térmica.

La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada así obtenida tiene propiedades físicas equivalentes a las de un policarbonato producido mediante un método en la interfase convencional. Además, esta resina de policarbonato se polimeriza altamente a una alta velocidad de reacción usando 1,3-adamantanodimetanol como agente de unión, y por tanto no sólo tiene ventajas de calidad en cuanto a que, por ejemplo, el grado de ramificación es pequeño y está contenida una estructura menos heteróloga, sino que también está notablemente mejorada en la estabilidad térmica (resistencia térmica) a altas temperaturas.

Realizaciones para llevar a cabo la invención

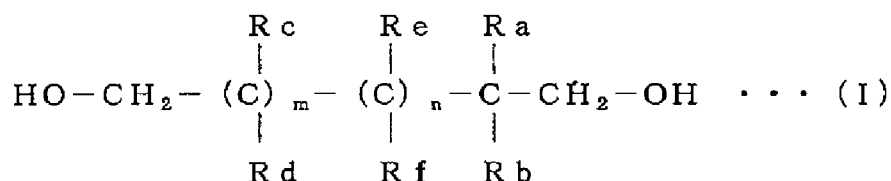
En la presente memoria descriptiva, el término "etapa" no sólo incluye la etapa independiente, sino también la etapa que puede lograr el propósito pretendido aunque no pueda diferenciarse claramente de las otras etapas. Además, el intervalo numérico representado usando el término "hasta" muestra el intervalo que incluye los valores numéricos descritos antes y después del término "hasta" como el valor mínimo y el valor máximo, respectivamente. Además, una cantidad de cada componente en la composición significa, cuando está presente un número plural de las

correspondientes sustancias en la composición, una cantidad total de un número plural de las sustancias correspondientes, mencionado de otro modo específicamente.

El procedimiento de preparación de la resina de polycarbonato aromático altamente polimerizada de la presente invención está caracterizado por comprender una etapa altamente polimerizante para hacer reaccionar un prepolímero de polycarbonato aromático con 1,3-adamantanodimetanol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una resina de polycarbonato aromático altamente polimerizada.

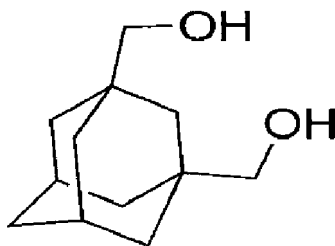
(1) Compuesto de diol alifático

Un compuesto de diol alifático significa un compuesto dialcohólico que tiene dos grupos hidroxilo alcohólicos que pueden unirse cada uno a un átomo de carbono no aromático. El compuesto de diol alifático usado en el procedimiento de la presente invención es 1,3-adamantanodimetanol, que es un compuesto de diol alifático de la siguiente fórmula (I) que tiene grupos hidroximetilo ($\text{HO}-\text{CH}_2$) unidos cada uno a un átomo de carbono cuaternario.



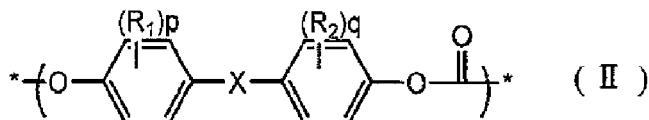
En la fórmula (I) anterior, cada uno de Ra, Rb, Rc y Rd así como cada uno de Re y Rf y cada uno de n y m tienen significados tales que el compuesto de fórmula (I) es 1,3-adamantanodimetanol.

A continuación se proporciona una fórmula estructural de 1,3-adamantanodimetanol.

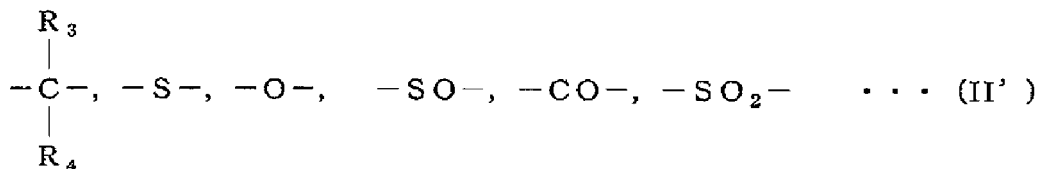


(2) Prepolímero de polycarbonato aromático

El prepolímero de polycarbonato aromático (a continuación en el presente documento, denominado con frecuencia "polycarbonato aromático") que va a usarse en el procedimiento de la presente invención para preparar una resina de polycarbonato aromático altamente polimerizada es un polímero policondensado que comprende la estructura representada por la siguiente fórmula (II) como una unidad de repetición principal. En este caso, el término "principal" significa que un contenido de la unidad estructural representada por la fórmula (II) en toda la unidad estructural del prepolímero de polycarbonato aromático es del 60 % en moles o más, preferiblemente del 80 % en moles o más, más preferiblemente del 90 % en moles o más.



En la fórmula (II) anterior, cada uno de R₁ y R₂ representa independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Cada uno de p y q representa un número entero de 0 a 4. X representa un enlace sencillo o un grupo seleccionado del grupo de grupos orgánicos divalentes de las siguientes fórmulas (II').

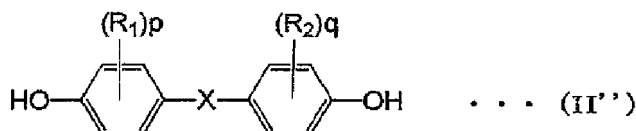


En las fórmulas (II') anteriores, cada uno de R₃ y R₄ representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, y R₃ y R₄ están opcionalmente unidos entre sí formando un anillo alifático.

El procedimiento de la presente invención comprende una etapa para polimerizar altamente el prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente sometiendo el prepolímero de policarbonato aromático y 1,3-adamantanodimetanol a reacción de transesterificación a una presión reducida. Mediante este procedimiento, puede obtenerse una resina de policarbonato aromático que no sólo tiene las ventajas del policarbonato unido, altamente polimerizado en cuanto a que tiene tanto alto peso molecular como alta fluidez, a la vez que conserva las propiedades inherentes de la resina de policarbonato aromático, tales como resistencia al impacto, sino que también tiene resistencia térmica drásticamente mejorada.

Un prepolímero de policarbonato aromático de este tipo puede obtenerse fácilmente o bien del método de transesterificación convencionalmente conocido en el que un compuesto de dihidroxilo aromático que deriva la unidad estructural de la fórmula (II) se hace reaccionar con un diéster de carbonato en presencia de un catalizador básico, o del método de policondensación en la interfase convencionalmente conocido en el que el compuesto de dihidroxilo aromático se hace reaccionar con fosgeno en presencia de un agente de unión ácido.

El compuesto de dihidroxilo aromático que deriva la unidad estructural de la fórmula (II) puede mencionarse como el compuesto de la siguiente fórmula (II').



En la fórmula (II'') anterior, R_1 , R_2 , p , q , y X son respectivamente iguales a los definidos en la fórmula (II) anterior.

Un compuesto de dihidroxilo aromático de este tipo puede incluir específicamente bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-fenilfenil)propano, 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)propano, 4,4'-dihidroxdifenil éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil éter, sulfuro de 4,4'-dihidroxdifenilo, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo, sulfoxido de 4,4'-dihidroxdifenilo, sulfoxido de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo, cetona, 4,4'-dihidroxdifenilsulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilsulfona, etc.

Entre estos, se menciona 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, es decir BPA, como el preferido en los puntos de estabilidad como monómero, y además está fácilmente disponible un material que contiene menos impureza, etc.

En la presente invención, con el propósito de control de la temperatura de transición vítrea, mejora de la fluidez, mejora del índice de refracción, reducción de la doble refracción, etc., control de las propiedades ópticas, etc., puede usarse en combinación una pluralidad de tipos de los diversos monómeros, es decir compuestos de dihidroxilo aromáticos.

El prepolímero de policarbonato aromático que va a usarse en la presente invención puede ser un material sintetizado por el método de polimerización en la interfase o un material sintetizado por el método de polimerización en estado fundido, o puede ser un material sintetizado por el método del método de polimerización en fase sólida o el método de polimerización en película fina, etc. También es posible usar un policarbonato recuperado a partir de productos usados tales como producto usado moldeado en forma de disco, etc. Estos policarbonatos pueden mezclarse y usarse como prepolímero de policarbonato aromático antes de la reacción sin ningún problema. Por ejemplo, el policarbonato polimerizado por el método de polimerización en la interfase y el policarbonato polimerizado por el método de polimerización en estado fundido pueden mezclarse, y, el policarbonato polimerizado por el método de polimerización en estado fundido o el método de polimerización en la interfase y policarbonato recuperado a partir del producto usado moldeado en forma de disco, etc., pueden mezclarse y usarse sin ningún problema.

El prepolímero de policarbonato aromático que va a usarse en la presente invención puede incluir preferiblemente un prepolímero de policarbonato aromático con los extremos terminales ocupados que satisface una(s) condición/condiciones específica(s).

Es decir, el prepolímero de policarbonato aromático es preferiblemente al menos parte del que tiene los extremos

ocupados por un grupo terminal derivado del compuesto de monohidroxilo aromático o un grupo fenilo terminal que es un grupo feniloxilo o un grupo feniloxicarbonilo (a continuación en el presente documento, también denominados en conjunto "grupo terminal con los extremos ocupados").

5 Cuando una razón del grupo terminal con los extremos ocupados es del 60 % en moles o más basándose en toda la cantidad terminal, el efecto es particularmente notable, y la razón es preferiblemente del 90 % en moles o más, más preferiblemente del 95 % en moles o más. Además, una concentración de grupo terminal con los extremos ocupados (una razón del grupo terminal con los extremos ocupados basándose en las unidades constitutivas completas) es del 2 % en moles o más, preferiblemente del 2 al 20 % en moles, de manera particularmente preferible del 2 al 12 % en moles. Si la concentración de grupo terminal con los extremos ocupados es del 2 % en moles o más, la reacción con el compuesto de diol alifático avanza rápidamente, y los efectos específicos en la presente invención se muestran de manera particularmente notable. Una razón de la cantidad terminal con los extremos ocupados del prepolímero de policarbonato aromático basándose en toda la cantidad terminal del polímero puede analizarse mediante el análisis de ¹H-RMN del prepolímero de policarbonato aromático. Además, la concentración de grupo terminal con los extremos ocupados puede analizarse mediante una cromatografía de gases de pirólisis.

Además, la concentración de grupo hidroxilo terminal en el prepolímero de policarbonato aromático puede medirse mediante espectrometría con un complejo de Ti o mediante un análisis de ¹H-RMN. La concentración de grupo hidroxilo terminal significa una razón de una cantidad terminal del grupo hidroxilo basándose en la cantidad completa de las unidades constitutivas. La concentración de grupo hidroxilo terminal mediante el análisis de ¹H-RMN es preferiblemente de 1 500 ppm o menos, de manera adicionalmente preferible 1 000 ppm o menos es adecuado. Si la concentración de grupo hidroxilo terminal está dentro del intervalo o la concentración de grupo terminal con los extremos ocupados está en el intervalo correspondiente a lo anterior, hay una tendencia de que pueden obtenerse efectos altamente polimerizantes mediante la reacción de transesterificación con el compuesto de diol alifático.

La "cantidad de grupo terminal completa del policarbonato" o "cantidad de grupo terminal completa del prepolímero de policarbonato aromático" mencionada en el presente documento se calcula, por ejemplo, cuando hay 0,5 mol de policarbonato no ramificado (es decir, un polímero lineal), se calcula que la cantidad de grupo terminal completa es de 1 mol.

Ejemplos específicos del grupo terminal con los extremos ocupados pueden incluir grupos terminal tales como un fenilo terminal, es decir, un grupo feniloxilo o un grupo feniloxicarbonilo, un cresilo terminal, un o-tolilo terminal, un p-tolilo terminal, un p-t-butilfenilo terminal, un bifenilo terminal, un o-metoxicarbonilfenilo terminal, un p-cumilfenilo terminal, etc.

Entre estos, se prefieren grupos terminales constituidos por un compuesto de monohidroxilo aromático que tiene un bajo punto de ebullición que se eliminan fácilmente del sistema de reacción de la transesterificación con el compuesto de diol alifático, y se prefieren particularmente un fenilo terminal, un p-terc-butilfenilo terminal, etc..

Puede introducirse un grupo terminal con los extremos ocupados de este tipo en el método en la interfase usando un agente de terminación en la preparación del prepolímero de policarbonato aromático. Ejemplos específicos del agente de terminación pueden incluir p-terc-butilfenol, fenol, p-cumilfenol, un fenol sustituido con alquilo de cadena larga, etc. Puede determinarse adecuadamente una cantidad del agente de terminación que va a usarse según una cantidad terminal del prepolímero de policarbonato aromático deseado, es decir, el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático deseado, un aparato de reacción, condiciones de reacción, etc.

En el método en estado fundido, en la preparación de un prepolímero de policarbonato aromático, puede introducirse un grupo terminal con los extremos ocupados usando en exceso un diéster de carbonato tal como carbonato de difenilo en un compuesto de dihidroxilo aromático. Aunque depende del aparato que va a usarse para la reacción y las condiciones de reacción, el diéster de carbonato se usa específicamente en una cantidad de 1,00 a 1,30 mol, más preferiblemente de 1,02 a 1,20 mol basándose en 1 mol del compuesto de dihidroxilo aromático. Según este procedimiento, puede obtenerse un prepolímero de policarbonato aromático que satisface la concentración de grupo terminal con los extremos ocupados.

En la presente invención, como el prepolímero de policarbonato aromático, se usa preferiblemente un polímero de policondensación con los extremos terminales ocupados obtenidos haciendo reaccionar (es decir, transesterificación) el compuesto de dihidroxilo aromático con el diéster de carbonato.

En la preparación del prepolímero de policarbonato aromático, en combinación con el compuesto de dihidroxilo aromático, puede usarse un compuesto polifuncional que tiene 3 o más grupos funcionales en la molécula. Un compuesto polifuncional de este tipo usado preferiblemente puede incluir un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo tal como grupo hidroxilo fenólico, un grupo carboxilo, etc.

Además, en la preparación del prepolímero de policarbonato aromático, en combinación con el compuesto de dihidroxilo aromático, puede usarse un compuesto de ácido dicarboxílico para preparar un carbonato de poliéster. El compuesto de ácido dicarboxílico puede ser preferiblemente ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido

naftalenodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, etc., y estos ácidos dicarboxílicos se emplean preferiblemente para usar como un cloruro de ácido o un compuesto de éster. Además, en la preparación de una resina de carbonato de poliéster, el ácido dicarboxílico se usa preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 45 % en moles, más preferiblemente en el intervalo del 1 al 40 % en moles basándose en el total del componente dihidroxilo (compuesto de dihidroxilo aromático) y el componente de ácido dicarboxílico se hace del 100 % en moles.

Un peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático es deseablemente un peso molecular promedio en peso (Mw) de 5 000 a 60 000. Es más preferiblemente un prepolímero de policarbonato aromático con un Mw en el intervalo de 10 000 a 50 000, de manera adicionalmente preferible de 10 000 a 40 000, de manera particularmente preferible de 15 000 a 35 000.

Si se usa el prepolímero de policarbonato aromático que tiene un alto peso molecular que supera el intervalo anterior, el prepolímero de policarbonato aromático en sí tiene alta viscosidad, de modo que se requiere que la preparación del prepolímero se lleve a cabo a alta temperatura, alta cizalladura durante un largo periodo de tiempo, y/o puede requerirse que la reacción con el compuesto de diol alifático se lleve a cabo a alta temperatura, alta cizalladura durante un largo periodo de tiempo.

(3) Preparación de una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada

En la presente invención, haciendo reaccionar el prepolímero de policarbonato aromático con los extremos terminales ocupados mencionado anteriormente con 1,3-adamantanodimetanol en presencia de un catalizador de transesterificación en condiciones de presión reducida, el prepolímero de policarbonato aromático se polimeriza altamente. Esta reacción avanza a una alta velocidad de reacción en condiciones suaves para lograr una resina de policarbonato altamente polimerizada. Específicamente, después de que 1,3-adamantanodimetanol provoque que el prepolímero de policarbonato aromático experimente una reacción de escisión, una reacción del 1,3-adamantanodimetanol y el prepolímero de policarbonato aromático avanza más rápidamente que una reacción de transesterificación que forma unidades de policarbonato alifático.

Como resultado, se obtiene la resina de policarbonato aromático en la presente invención, que es un copolímero de policarbonato que tiene unidades estructurales derivadas de 1,3-adamantanodimetanol y unidades de prepolímero derivadas del prepolímero de policarbonato aromático.

En el procedimiento de la presente invención en el que se hace reaccionar 1,3-adamantanodimetanol, según avanza la reacción del prepolímero de policarbonato aromático y 1,3-adamantanodimetanol, puede obtenerse como subproducto un carbonato cíclico, que es un compuesto cíclico que tiene una estructura correspondiente a la estructura de 1,3-adamantanodimetanol. En este caso, la eliminación del carbonato cíclico obtenido como subproducto fuera del sistema de reacción facilita una alta polimerización del prepolímero de policarbonato aromático, de modo que se obtiene finalmente una resina de policarbonato aromático que tiene una estructura sustancialmente igual que un homopolicarbonato convencional (por ejemplo, una homoresina de policarbonato derivada de bisfenol A).

Específicamente, una realización del procedimiento de la presente invención incluye un procedimiento que comprende una etapa altamente polimerizante para hacer reaccionar un policarbonato aromático y 1,3-adamantanodimetanol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada, y una etapa de eliminación de carbonato cíclico para eliminar al menos parte del carbonato cíclico obtenido como subproducto en la reacción altamente polimerizante anterior fuera del sistema de reacción.

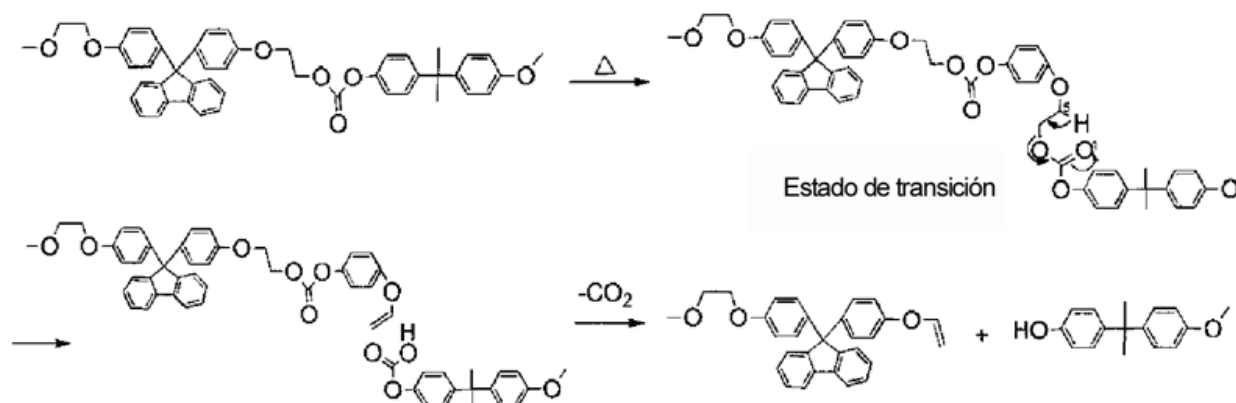
La etapa altamente polimerizante y la etapa de eliminación del carbonato cíclico no es necesario que sean etapas física y temporalmente separadas, y se llevan a cabo simultáneamente en la práctica. El procedimiento de preparación preferido de la presente invención incluye una etapa en la que el policarbonato aromático y el 1,3-adamantanodimetanol se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de transesterificación para hacer una mayor polimerización así como eliminar al menos parte del carbonato cíclico obtenido como subproducto producido en la reacción altamente polimerizante fuera del sistema de reacción.

El procedimiento de la presente invención tiene el mérito de que puede polimerizarse altamente con una alta velocidad en comparación con el procedimiento de preparación del policarbonato mediante el método en estado fundido convencional. Este es el mérito común como resina de policarbonato de alto peso molecular obtenida mediante el método de polimerización de unión superior usando 1,3-adamantanodimetanol como agente de unión descubierto por los presentes inventores.

Por otro lado, en el procedimiento de la presente invención, con respecto a un compuesto de diol alifático, usando 1,3-adamantanodimetanol, puede obtenerse una resina de policarbonato que tiene tal excelente estabilidad térmica que es improbable que la resina experimente una reacción de descomposición térmica. Es decir, es probable que la resina de policarbonato obtenida mediante la presente invención tenga estabilidad térmica mejorada, en comparación con una resina de policarbonato de alto peso molecular obtenida mediante unión usando un compuesto

de diol alifático que tiene un grupo hidroximetilo unido a, por ejemplo, un átomo de carbono terciario, secundario o primario que tiene uno o más protones.

Un compuesto de diol alifático que tiene un grupo hidroximetilo unido a un átomo de carbono terciario, secundario o primario que tiene uno o más protones puede experimentar una reacción de transferencia de hidrógeno intramolecular que provoca una descomposición térmica, generando endo-olefinas. En la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante unión usando un compuesto de diol alifático de este tipo que tiene un grupo hidroximetilo unido a un átomo de carbono terciario, secundario o primario, hay un protón presente en la posición 5 tal como se sitúa mediante numeración de los átomos de carbono a partir del oxígeno de carbonilo de la unión carbonato como punto de partida, y por tanto, es probable que una reacción de transferencia de hidrógeno 1,5-intramolecular avance provocando una descomposición térmica, lo que conduce al deterioro de la estabilidad térmica. Aún no se ha realizado una dilucidación completa del mecanismo del mecanismo de la reacción de descomposición térmica debido a una reacción de transferencia de hidrógeno 1,5-intramolecular. Sin embargo, a continuación se muestra un esquema del mecanismo concebible, tomando como ejemplo el caso de una resina de policarbonato usando 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno (abreviado a "BPEF") como agente de unión.



La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención se produce mediante unión usando 1,3-adamantanodimetanol. Por tanto, en la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida, no hay protón presente en la posición 5 tal como se sitúa mediante numeración de los átomos de carbono a partir del oxígeno de carbonilo de la unión carbonato como punto de partida. Por este motivo, aunque la estructura de esqueleto que comprende la unidad estructural derivada de 1,3-adamantanodimetanol (agente de unión) permanece en la cadena principal de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida, una reacción de transferencia de hidrógeno 1,5-intramolecular no avanza provocando una descomposición térmica, lo que permite que la resina de policarbonato mantenga excelente estabilidad térmica.

(3) Procedimiento de preparación

A continuación en el presente documento, se explican condiciones detalladas del procedimiento de preparación de la presente invención.

(i) Adición de compuesto de diol alifático

En el procedimiento de preparación de la presente invención, al prepolímero de policarbonato aromático se le añade 1,3-adamantanodimetanol y se mezcla, y se lleva a cabo una reacción altamente polimerizante (transesterificación) en un reactor altamente polimerizante.

Una cantidad del compuesto de diol alifático 1,3-adamantanodimetanol que va a usarse es preferiblemente de 0,01 a 1,0 mol basándose en 1 mol de la cantidad de grupo terminal completa del prepolímero de policarbonato aromático, más preferiblemente de 0,1 a 1,0 mol, de manera adicionalmente preferible de 0,2 a 0,7 mol. Sin embargo, cuando se usa un material que tiene un punto de ebullición relativamente bajo (por ejemplo, un punto de ebullición de menos de aproximadamente 350 °C) como compuesto de diol alifático, puede añadirse un material de este tipo con una cantidad en exceso en consideración con la posibilidad de que una parte se hace pasar a través del sistema de reacción sin participar en la reacción mediante volatilización, etc., según las condiciones de reacción. Por ejemplo, puede añadirse con la cantidad máxima de 50 mol, preferiblemente 10 mol, más preferiblemente 5 mol basándose en 1 mol de la cantidad de grupo terminal completa del prepolímero de policarbonato aromático.

Un método para añadir y mezclar el compuesto de diol alifático 1,3-adamantanodimetanol no está particularmente limitado, y cuando se usa un material que tiene un punto de ebullición relativamente alto (punto de ebullición: aproximadamente 350 °C o más) como el compuesto de diol alifático, el compuesto de diol alifático se suministra

preferiblemente de manera directa a un reactor altamente polimerizante en condiciones de vacío superiores con un grado de reducción de la presión de 10 torr (1333 Pa o menos) o menos. Es más preferiblemente un grado de reducción de la presión de 2,0 torr o menos (267 Pa o menos), más preferiblemente de 0,01 a 1,0 torr (de 1,3 a 133 Pa o menos). Si el grado de reducción de la presión en el momento de suministrar el compuesto de diol alifático al reactor altamente polimerizante es insuficiente, avanza una reacción de escisión de la cadena principal del prepolímero debido al subproducto (por ejemplo, fenol), y hay un caso en el que el tiempo de reacción de la mezcla de reacción no puede ayudar a prolongar una polimerización superior.

Por otro lado, cuando se usa un material que tiene un punto de ebullición relativamente bajo (punto de ebullición: menos de aproximadamente 350 °C) como el compuesto de diol alifático, el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático pueden mezclarse en un grado de reducción de la presión relativamente suave. Por ejemplo, el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático se mezclan a una presión próxima a la presión normal para preparar una mezcla de prepolímero, entonces, la mezcla de prepolímero se somete a una reacción altamente polimerizante en condiciones de presión reducida, de modo que aunque es un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición relativamente bajo, puede limitarse la volatilización a un grado mínimo y no es necesario usar el compuesto en exceso.

(ii) Reacción de transesterificación (reacción altamente polimerizante)

La temperatura que va usarse para la reacción de transesterificación (reacción altamente polimerizante) del prepolímero de policarbonato aromático y 1,3-adamantanodimetanol está preferiblemente en el intervalo de 240 °C a 320 °C, más preferiblemente de 260 °C a 310 °C, de manera adicionalmente preferible de 280 °C a 310 °C.

Además, el grado de reducción de la presión es preferiblemente de 13 kPa (100 torr) o menos, más preferiblemente de 1,3 kPa (10 torr) o menos, de manera adicionalmente preferible de 0,013 a 0,67 kPa (de 0,1 a 5 torr).

Ejemplos del catalizador de transesterificación que va a usarse en la presente reacción de transesterificación pueden incluir un catalizador de compuesto básico. Particularmente, ejemplos del catalizador de compuesto básico pueden incluir un compuesto de metal alcalino, un compuesto de metal alcalinotérreo, un compuesto que contiene nitrógeno, etc.

Un compuesto de este tipo usado preferiblemente puede incluir una sal de ácido orgánico, una sal inorgánica, un óxido, un hidróxido, un hidruro o un alcóxido de un metal alcalino y metal alcalinotérreo, etc.; un hidróxido de amonio cuaternario y una sal del mismo; y aminas, etc., y estos compuestos pueden usarse solos o dos o más en combinación.

Ejemplos específicos del compuesto de metal alcalino usado pueden incluir hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de cesio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de cesio, estearato de litio, borohidruro de sodio, tetrafenilborato 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, gluconato de sodio, sal de disodio, sal de dipotasio, sal de dicesio o sal de dilitio de bisfenol A, sal de sodio, sal de potasio, sal de cesio o sal de litio de fenol, etc. Entre estos, el compuesto de metal alcalino es preferiblemente hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, etc.

El compuesto de metal alcalinotérreo usado específicamente puede incluir hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de estroncio, hidrogenocarbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de estroncio, acetato de bario, estearato de magnesio, estearato de calcio, benzoato de calcio, fenilfosfato de magnesio, etc.

Ejemplos específicos del compuesto que contiene nitrógeno que va a usarse pueden incluir hidróxidos de amonio cuaternario que tienen un grupo alquilo y/o un grupo arilo tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, etc., aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina, trifenilamina, etc., aminas secundarias tales como dietilamina, dibutilamina, etc., aminas primarias tales como propilamina, butilamina, etc., imidazoles tales como 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, benzoimidazol, etc., o bases o sales básicas tales como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetraetilamonio, etc. Entre estos, el compuesto que contiene nitrógeno es preferiblemente hidróxido de tetrametilamonio, etc.

El catalizador de transesterificación también usado preferiblemente es una sal de zinc, estaño, zirconio, o plomo, y estas pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Ejemplos específicos del catalizador de transesterificación pueden incluir acetato de zinc, benzoato de zinc, 2-

etilhexanoato de zinc, cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), acetato de estaño (II), acetato de estaño (IV), dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, acetilacetato de zirconio, oxiacetato de zirconio, tetrabutóxido de zirconio, acetato de plomo (II), acetato de plomo (IV), etc.

- 5 Estos catalizadores de transesterificación se usan con una razón de 1×10^{-9} a 1×10^{-3} mol, preferiblemente una razón de 1×10^{-7} a 1×10^{-5} mol basándose en 1 mol del compuesto de dihidroxilo aromático total.

(iii) Etapa de eliminación de carbonato cíclico

- 10 En el procedimiento de la presente invención, que tiene la etapa para eliminar el carbonato cíclico obtenido como subproducto en la reacción altamente polimerizante fuera del sistema de reacción, la eliminación del carbonato cíclico obtenido como subproducto fuera del sistema de reacción facilita una reacción altamente polimerizante del prepolímero de policarbonato aromático.

- 15 Como un ejemplo del método de eliminación del carbonato cíclico, puede mencionarse un método en el que el carbonato cíclico se elimina mediante destilación del sistema de reacción en forma de un destilado, junto con, por ejemplo, el compuesto de monohidroxilo aromático obtenido como subproducto, tal como fenol, y el 1,3-adamantanodimetanol sin reaccionar, que están contenidos en el destilado. La temperatura para eliminar mediante destilación los compuestos del sistema de reacción es, por ejemplo, de 240 a 320 °C, preferiblemente de 260 a 310 °C, más preferiblemente de 280 a 310 °C.

- 20 Con respecto a la eliminación del carbonato cíclico, se elimina al menos parte del carbonato cíclico obtenido como subproducto. Lo más preferido es que se elimine todo el carbonato cíclico obtenido como subproducto. Sin embargo, generalmente, es difícil eliminar completamente el carbonato cíclico obtenido como subproducto. En el caso de que el carbonato cíclico obtenido como subproducto no pueda eliminarse completamente, es aceptable que el producto resultante de una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada contenga el carbonato cíclico restante. Un límite superior preferido de la cantidad del carbonato cíclico restante en el producto es de 3 000 ppm.

- 25 El carbonato cíclico eliminado mediante destilación del sistema de reacción puede recuperarse después de eso, por ejemplo, mediante etapas de hidrólisis y purificación, y reutilizarse (reciclarse). El fenol eliminado mediante destilación junto con el carbonato cíclico pueden recuperarse de manera similar, y reutilizarse para el procedimiento de producción para carbonato de difenilo.

(iv) Otras condiciones de preparación

- 30 En la presente invención, según la reacción de transesterificación del prepolímero de policarbonato aromático y 1,3-adamantanodimetanol, el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático después de la reacción es 5 000 o más mayor que el peso molecular promedio en peso (Mw) del prepolímero de policarbonato aromático, más preferiblemente para aumentar 10 000 o más, de manera adicionalmente preferible 15 000 o más.

- 35 Puede usarse un tipo del aparato o un material del recipiente de reacción que va a usarse para la reacción de transesterificación con el compuesto de diol alifático cualquier material convencionalmente conocido, y la reacción puede llevarse a cabo o bien mediante el sistema continuo o el sistema discontinuo. El aparato de reacción que va a usarse para llevar a cabo la reacción puede ser un tipo vertical equipado con una cuchilla de agitación de anclaje, cuchilla de agitación tipo Maxblend®, cuchilla de agitación de tipo cinta helicoidal, etc., un tipo horizontal equipado con una cuchilla de paleta, cuchilla de celosía, cuchilla en forma de gafas, etc., o un tipo de prensa extrusora equipado con un husillo. Además, se usa y practica preferiblemente un aparato de reacción en el que los anteriores se usan adecuadamente en combinación en vista de la viscosidad del material polimerizado. Se prefiere usar un aparato que tenga una cuchilla que tenga una buena eficacia de agitación de tipo horizontal, y que tenga una unidad que pueda hacer que el aparato reduzca las condiciones de presión.

- 40 De manera adicionalmente preferible, es adecuada una prensa extrusora de doble husillo o reactor de tipo horizontal que tiene un sello de polímero y que tiene una estructura de desvolatilización.

- 45 Como material del aparato, se prefiere un material que no afecte al tono de color del polímero que incluye un acero inoxidable tal como SUS310, SUS316, SUS304, etc., níquel, acero nitrurado, etc. Además, en el interior (la porción que entra en contacto con el polímero) del aparato, puede aplicarse pulimentación o pulido electrolítico, o puede llevarse a cabo un tratamiento de chapado con metal (tal como cromo, etc.).

- 50 En la presente invención, para la resina de policarbonato aromático aumentada en el peso molecular puede usarse un desactivador del catalizador. En general, se lleva a cabo de manera adecuada un método de desactivación del catalizador mediante la adición de una sustancia ácida convencionalmente conocida. Estas sustancias pueden incluir específicamente ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido paratoluenosulfónico, etc.; ésteres de ácido sulfónico aromáticos tales como paratoluenosulfonato de butilo, etc.; sales de ácido sulfónico aromático tales como dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio, paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio, etc.; haluros orgánicos tales

como cloruro de ácido esteárico, cloruro de ácido butírico, cloruro de benzoilo, cloruro de ácido toluenosulfónico, cloruro de bencilo, etc.; sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo, etc.; ácidos fosfóricos; ácidos fosforosos, etc.

- 5 Entre estos, puede usarse adecuadamente el desactivador de catalizador seleccionado del grupo que consiste en ácido paratoluenosulfónico, paratoluenosulfonato de butilo, dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio, y paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio.

10 La adición del desactivador de catalizador puede llevarse a cabo en la resina de policarbonato mediante el método convencionalmente conocido tras la finalización de la reacción altamente polimerizante. Por ejemplo, un método en el que, después de dispersar y mezclar mediante un mezclador de alta velocidad representado por un mezclador giratorio, puede seleccionarse adecuadamente un mezclador Henschel, una mezcladora de cinta o un supermezclador, la mezcla se funde y amasa mediante una prensa extrusora, un mezclador Banbury, un rodillo, etc.

15 Tras desactivar el catalizador, puede proporcionarse una etapa de desvolatilización y eliminación de un compuesto de bajo punto de ebullición en el polímero a una presión de 0,013 a 0,13 kPaA (de 0,1 a 1 torr), a una temperatura de 200 a 350 °C. Para el procedimiento anterior, se usa adecuadamente un aparato de tipo horizontal equipado con una cuchilla de agitación excelente en capacidad de renovación de superficie, tal como una cuchilla de paleta, cuchilla de celosía, cuchilla en forma de gafas, etc., o un evaporador de película delgada.

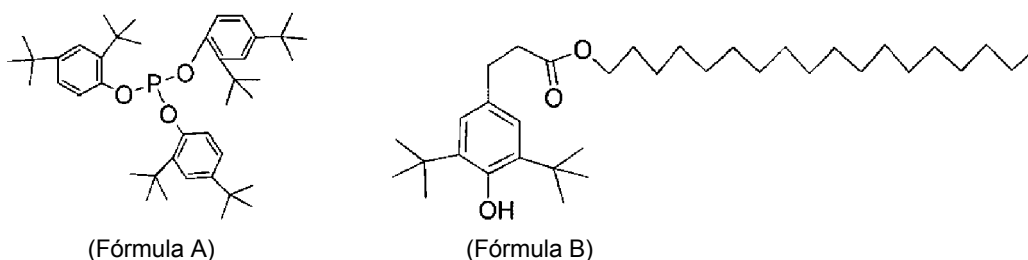
20 Preferiblemente, es adecuada una prensa extrusora de doble husillo o un reactor de tipo horizontal que tiene un sello de polímero y que tiene una estructura de ventilación.

25 Además, en la presente invención, puede añadirse un estabilizador resistente al calor, un estabilizador de hidrólisis, un antioxidante, un pigmento, un colorante, un agente de refuerzo o una carga, un absorbente de UV, un lubricante, un agente de desmoldeo, un agente de nucleación, un plastificante, un agente de mejora de la fluidez, un agente antiestático, etc.

30 Como estabilizador resistente al calor pueden usarse los conocidos convencionalmente tales como trifenilfosfina (P-Ph₃), etc.

Ejemplos del antioxidante pueden incluir tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, n-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato, pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], n-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, trietilenglicol-bis-3-(3-t-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)propionato), 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, trifenilfosfito, trisonilfenilfosfito, tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfonito, tricresilfosfito, 2,2-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octilfosfito, etc. Entre estos, se prefieren tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito de la siguiente fórmula A, y n-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato de la siguiente fórmula B.

40



45 Estos aditivos pueden mezclarse con la resina de policarbonato de la misma manera que el desactivador de catalizador, mediante el método convencionalmente conocido. Por ejemplo, puede seleccionarse adecuadamente un método en el que cada componente se dispersa y mezcla con un mezclador de alta velocidad representado por un mezclador giratorio, un mezclador Henschel, un mezclador de cinta y un supermezclador, y luego, fundiéndose y amasándose por una prensa extrusora, un mezclador Banbury, un rodillo, etc. La etapa de adición del/de los aditivo(s) puede ser simultáneamente con el desactivador de catalizador o diferente del mismo.

50

(4) Resina de policarbonato aromático altamente polimerizada

55 El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada preparada mediante el procedimiento de preparación de la presente invención es de 30 000 a 100 000, preferiblemente de 30 000 a 80 000, más preferiblemente de 35 000 a 75 000, y aunque la resina tiene un alto peso molecular, también tiene alta fluidez. Según esta constitución, en el caso de que se use para usos tales como moldeo por soplado, moldeo por extrusión, etc., se logra una tensión de fusión satisfactoria, y por tanto, puede obtenerse un material de moldeo excelente en cuanto a moldeabilidad.

Quando se usa la resina de policarbonato aromático que tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo mencionado anteriormente en la aplicación de, por ejemplo, moldeo por inyección, ensartado y similares se suprimen en el moldeo, de modo que se obtiene un artículo conformado satisfactorio. Además, el artículo conformado obtenido tiene excelentes propiedades físicas, tales como propiedades mecánicas y resistencia térmica. Además, el artículo conformado tiene una región de oligómero reducida y, por tanto, está mejorado en cuanto a las propiedades físicas, tales como resistencia de disolvente orgánico. Cuando la resina de policarbonato aromático tiene un peso molecular promedio en peso demasiado alto, es difícil someter la resina a moldeo por inyección para formar una parte de precisión o una parte delgada, y el tiempo de ciclo de moldeo se prolonga, lo que afecta adversamente al coste de producción. En tal caso, para resolver el problema se necesita, por ejemplo, un aumento de la temperatura de moldeo, pero la resina en condiciones de alta temperatura experimenta posiblemente, por ejemplo, gelación, la aparición de una estructura heteróloga o un aumento del valor N.

Además, en la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada de la presente invención, un valor N (índice de viscosidad estructural) representado por la siguiente fórmula numérica (1) es preferiblemente de 1,3 o menos, más preferiblemente de 1,28 o menos, de manera especialmente preferible de 1,25 o menos.

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

En la fórmula numérica (1), el valor Q160 representa un volumen de flujo del fundido (ml/s) por unidad de tiempo medido a 280 °C y una carga de 160 kg (medida usando el tipo CFT-500D fabricado por Shimadzu Corporation (a continuación en el presente documento lo mismo), calculada a partir de un recorrido = de 7,0 a 10,0 mm), y el valor Q10 representa un volumen de flujo del fundido (ml/s) por unidad de tiempo medido a 280 °C y una carga de 10 kg (calculada a partir de un recorrido = de 7,0 a 10,0 mm). En este caso, el diámetro de boquilla: 1 mm x longitud de boquilla: 10 mm.

Se usa un índice de viscosidad estructural "valor N" como índice del grado de ramificación de la resina de policarbonato aromático. El valor N en la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada de la presente invención es bajo, y la razón contenida de la estructura ramificada es pequeña y la razón de la estructura lineal es alta. La fluidez de una resina de policarbonato tiende generalmente a volverse alta (el valor Q se vuelve alto) cuando la razón de la estructura ramificada se hace mayor en el mismo Mw, pero la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada de la presente invención logra alta fluidez (alto valor Q) mientras mantiene el valor N a un valor bajo.

Además, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de preparación de la presente invención tiene una buena tonalidad.

La evaluación de la tonalidad de la resina de policarbonato aromático se representa generalmente mediante un valor YI. En general, el valor YI de una resina de policarbonato aromático obtenida mediante el método de polimerización en la interfase muestra de 0,8 a 1,0. Por otro lado, un producto de alto peso molecular del policarbonato aromático obtenido mediante el método de polimerización en estado fundido muestra el valor YI de 1,7 a 2,0 debido a la disminución de la calidad acompañada por la etapa de preparación. Sin embargo, el valor YI de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada que puede obtenerse mediante el procedimiento de preparación según la presente invención muestra el valor YI equivalente al policarbonato aromático obtenido mediante el método de polimerización en la interfase, y no se observa empeoramiento en la tonalidad.

Además, al usar materiales de partida que tienen mayores purezas, puede mejorarse adicionalmente un tono de color o una razón de retención de peso molecular (un índice que muestra cómo puede suprimirse la disminución en el peso molecular cuando se aplica detención de calor con altas temperaturas).

Específicamente, una razón de retención de peso molecular (Mw) después de la prueba de detención de calor (a 360 °C durante 60 minutos) de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de preparación de la presente invención puede hacerse del 50 % o más, más preferiblemente del 70 % o más.

(5) Composición de la resina de policarbonato aromático

La composición de la resina de policarbonato en la presente invención comprende como un componente principal la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento mencionado anteriormente de la presente invención.

La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención puede contener una pequeña cantidad de un policarbonato cíclico que permanece después de que se elimine el carbonato cíclico obtenido como subproducto en la etapa para la preparación. Por tanto, la composición de la resina de policarbonato aromático en la presente invención puede contener el carbonato cíclico de la fórmula (h3) anterior. El contenido del carbonato cíclico en la composición de la resina de policarbonato aromático en la presente invención es preferiblemente de 3 000 ppm o menos, más preferiblemente de 1 000 ppm o menos, de manera

adicionalmente preferible de 500 ppm o menos, especialmente de manera preferible de 300 ppm o menos. Con respecto al límite inferior del contenido en policarbonato cíclico, no hay limitación particular. El límite inferior del contenido en carbonato cíclico es idealmente del 0 %, y se vuelve generalmente el límite de detección, pero es preferiblemente de 0,0005 ppm o más. Cuando el contenido en carbonato cíclico se sitúa en el intervalo mencionado anteriormente, es posible suprimir, por ejemplo, una disminución de la resistencia de la resina.

Además, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención puede contener el desactivador de catalizador usado en la etapa para la preparación. Por tanto, la composición de la resina de policarbonato en la presente invención puede contener el desactivador de catalizador. El desactivador de catalizador contenido puede mejorar adicionalmente la composición de la resina en estabilidad térmica.

En lo que respecta al contenido del desactivador de catalizador en la composición de la resina de policarbonato aromático en la presente invención, no hay limitación particular, pero el contenido en desactivador de catalizador es preferiblemente de 3 ppm o más, más preferiblemente de 5 ppm o más. Cuando el contenido en desactivador de catalizador es 3 ppm o más, el efecto de mejora de la composición de la resina en estabilidad térmica se vuelve notable. Con respecto al límite superior del contenido en desactivador de catalizador, no hay limitación particular, pero el límite superior es preferiblemente de 30 ppm o menos, más preferiblemente de 20 ppm o menos.

Ejemplos específicos de desactivadores de catalizador para mejorar la estabilidad térmica incluyen ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido paratoluenosulfónico; ésteres de ácido sulfónico aromático tales como paratoluenosulfonato de butilo; sales de ácido sulfónico aromático tales como dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio, paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio; haluros orgánicos tales como cloruro de ácido esteárico, cloruro de ácido butírico, cloruro de benzoilo, cloruro de ácido toluenosulfónico, cloruro de bencilo; sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo; ácidos fosfóricos; ácidos fosforosos, etc.

Entre estos, puede usarse adecuadamente el desactivador de catalizador seleccionado del grupo que consiste en ácido paratoluenosulfónico, paratoluenosulfonato de butilo, dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio y paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio.

En la composición de la resina de policarbonato aromático en la presente invención, además, puede añadirse un estabilizador resistente al calor, un estabilizador de hidrólisis, un antioxidante, un pigmento, un colorante, un agente de refuerzo o una carga, un absorbente de UV, un lubricante, un agente de desmoldeo, un agente de nucleación, un plastificante, un agente de mejora de la fluidez, un agente antiestático, etc.

Como estabilizador resistente al calor pueden usarse los conocidos convencionalmente tales como trifenilfosfina ($P-Ph_3$), etc.

Ejemplos del antioxidante pueden incluir tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, n-octadecil- β -(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato, pentaeritritil-tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], n-octadecil- β -(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato, bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de 1,6-hexanodiol, trietilenglicol-bis-3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato), 3,9-bis[2-{3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo}-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, trifenilfosfito, trisnonylfenilfosfito, tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenildifosfonito, tricresilfosfito, 2,2-metilenbis(4,6-di-t-butilfenil)octilfosfito, etc. Entre estos, se prefieren tris-(2,4-di-t-butilfenil)fosfito y n-octadecil- β -(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)propionato.

(6) Artículo conformado

La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención y la composición de la resina de policarbonato aromático puede usarse preferiblemente en aplicaciones de, por ejemplo, diversos artículos, láminas y películas conformados obtenidos mediante, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por soplado (moldeado hueco), extrusión, moldeo por soplado por inyección, moldeo rotatorio, o moldeo por compresión. Cuando se usa en estas aplicaciones, la resina de la presente invención puede usarse o bien en forma individual o bien en forma de una mezcla combinada con otros polímeros. Según la aplicación, la resina de la presente invención puede someterse preferiblemente a procesamiento, tal como laminación o recubrimiento duro.

La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención y la composición de la resina de policarbonato se usan especialmente de manera preferible en, por ejemplo, extrusión, moldeo por soplado y moldeo por inyección. Como ejemplos de artículos conformados obtenidos de la resina, puede mencionarse un artículo extruido, un artículo moldeado por soplado, y un artículo moldeado por inyección, tal como una parte de precisión o una parte delgada. Un artículo moldeado por inyección, tal como una parte de precisión o una parte delgada, tiene preferiblemente un grosor de 1 μm a 3 mm.

Ejemplos específicos de artículos conformados incluyen medios ópticos, tales como un disco compacto, un disco de vídeo digital, un minidisco, y un disco fotomagnético; medios de comunicación ópticos, tales como una fibra óptica;

partes ópticas, tales como una lente de faro para un automóvil y otros, y una lente para una cámara y otros; partes de dispositivo óptico, tales como una cubierta de luces de sirena y una cubierta de lámpara de iluminación; un reemplazo del vidrio de la ventanilla de un coche para, por ejemplo, un automotor eléctrico y un automóvil; un reemplazo del vidrio de la ventana de un hogar; partes de iluminación natural, tales como un techo solar y un techo de invernadero; una lente y una carcasa para gafas protectoras, gafas de sol y gafas; una carcasa para máquinas de automatización de oficina, tales como una fotocopidora, un telefax, y un ordenador personal; una carcasa para aparatos eléctricos domésticos, tales como una televisión y un horno microondas; usos de piezas electrónicas, tales como un conector y una bandeja IC; herramientas protectoras, tales como un casco, un protector y una mascarilla protectora; productos domésticos, tales como un biberón, vajilla y una bandeja; productos médicos, tales como un caja para diálisis artificial y un diente postizo; materiales de empaquetamiento; y bienes misceláneos, tales como una herramienta de escritura y materiales de empaquetamiento, pero el artículo conformado no se limita a estos.

Como ejemplos especialmente preferidos de las aplicaciones de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenida mediante el procedimiento de la presente invención y la composición de la resina de policarbonato, pueden mencionarse los artículos conformados mostrados a continuación que requieren alta resistencia y moldeabilidad de precisión.

- Partes de automóviles, tales como una lente de faro, un cuentakilómetros, un techo solar, un reemplazo de la ventanilla de vidrio y una parte de la capa exterior.

- Diversas películas para pantalla de cristal líquido y otras, una placa de guía de luz y un sustrato de disco óptico.

- Materiales de construcción, tales como una lámina transparente.

- Elementos estructurales, tales como una carcasa para un ordenador personal, impresora o televisión de cristal líquido.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se explica en referencia a los ejemplos, pero la presente invención está limitada por estos ejemplos. En este caso, los valores medidos en los ejemplos se midieron usando los siguientes métodos o aparatos.

1) Peso molecular promedio en peso (M_w) calculado en poliestireno: usando GPC, y cloroformo como un eluyente, se preparó una curva de calibración usando poliestirenos convencionales fabricados por TOSOH CORPORATION, "PStQuick MP-M", cuyos pesos moleculares (distribución de peso molecular = 1) se han conocido. A partir de los poliestirenos convencionales medidos, se representaron gráficamente los tiempos de elución de cada pico y los valores de peso molecular, y se llevó a cabo una aproximación mediante una ecuación cúbica para preparar una curva de calibración. Se obtuvo el peso molecular promedio en peso (M_w) a partir de la siguiente fórmula de cálculo.

$$M_w = \frac{\sum(W_i \times M_i)}{\sum(W_i)}$$

En este caso, i representa un punto de separación i -ésimo cuando se divide el peso molecular M , W_i representa un peso en el i -ésimo, y M_i representa un peso molecular en el i -ésimo. Además, el peso molecular M representa un valor de peso molecular de poliestireno al mismo tiempo de elución de la curva de calibración.

[Condiciones de medición]

Aparato; HLC-8320GPC, fabricado por TOSOH CORPORATION

Columna; precolumna: precolumna TSK SuperMPHZ-Mx1
columna de análisis: TSKgel SuperMultiporeHZ-Mx3

Disolvente; cloroformo de calidad para HPLC

Cantidad inyectada; 10 μ l

Concentración de muestra; el 0,2 % p/v de disolución de cloroformo de calidad para HPLC

Velocidad de flujo del disolvente; 0,35 ml/min

Temperatura de medición; 40 °C

Detector; RI

2) Concentración de grupo hidroxilo terminal (ppm): se midió un complejo formado por el polímero y el tetracloruro

de titanio en una disolución de cloruro de metileno mediante espectroscopía de UV/visible (546 nm). O, se midió observando el grupo hidroxilo terminal a partir del resultado analítico de ^1H -RMN.

Se obtuvo la concentración de grupo hidroxilo terminal en el prepolímero (PP) mediante medición de ^1H -RMN disolviendo 0,05 g de la muestra de resina en 1 ml de cloroformo sustituido por deuterio que contiene el 0,05 % p/v de TMS, y midiendo ^1H -RMN a 23 °C. Específicamente, se calculó la concentración de grupo hidroxilo terminal (concentración de OH) en el PP a partir de la razón de integración del pico de grupo hidroxilo a 4,7 ppm y los grupos fenilo y fenileno (grupo fenilo terminal y grupo fenileno derivado de la estructura de esqueleto de BPA) a aproximadamente de 7,0 a 7,5 ppm.

En este caso, los detalles de las condiciones de medición de ^1H -RMN son los siguientes.

Aparato: LA-500 (500 MHz) fabricado por JEOL Ltd.

Núcleo medido: ^1H

Retraso de relajación: 1s

x_ángulo: 45 grados

x_90_anchura: 20 μs

x_plus: 10 μs

Barrido: 500 veces

3) Concentración de grupo fenilo terminal (concentración de grupo terminal con los extremos ocupados, concentración terminal de Ph; % en moles): a partir de los resultados analíticos del ^1H -RMN, se obtuvo mediante la siguiente fórmula numérica mencionada.

$$\text{Cantidad terminal de Ph (\% en moles)} = (\text{Razón de área H de -Ph-/2 terminal}) / (\text{Razón de área H de -Ph-/2 terminal} + \text{razón de área H de -Ph-/8}) \times 100$$

Específicamente, se disolvieron 0,05 g de una muestra de resina en 1 ml de cloroformo sustituido por deuterio (que contenía el 0,05 % p/v de TMS), se midió el espectro ^1H -RMN de la misma a 23 °C, y se midió una cantidad de grupo fenilo terminal y la concentración de grupo fenilo terminal del PP a partir de la razón de integración del grupo fenilo terminal a aproximadamente 7,4 ppm y el grupo fenileno (derivado de la estructura de esqueleto de BPA) a de aproximadamente 7,0 a 7,3 ppm. En este caso, los detalles de las condiciones de medición de ^1H -RMN son tal como se mostraron anteriormente.

Puede calcularse la cantidad de grupo terminal completa del polímero a partir de la concentración de grupo hidroxilo terminal y la concentración de grupo fenilo terminal.

4) Valor N: usando aparato de flujo de tipo Koka CFT-500D (fabricado por Shimadzu Corporation), con respecto a un policarbonato aromático (muestra) que se había secado a 130 °C durante 5 horas, se midió un volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo a 280 °C y una carga de 160 kg y se tomó como valor Q160, y se midió un volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo a 280 °C y una carga de 10 kg y se tomó como valor Q10, y, usando estos valores medidos, se determinó un valor N a partir de la siguiente fórmula (1).

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

5) Prueba de detención de calor para una resina: se colocó 1 g de una resina de muestra en un tubo de ensayo, y se secó usando un calentador de bloque ajustado a 120 °C en una caja de guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno: 0,0 %) durante 2 horas. Posteriormente, se sometió la resina a detención de calor usando el calentador de bloque ajustado a 360 °C en la misma caja de guantes durante 60 minutos. Con respecto a la resina antes y después de la prueba de detención de calor, se midieron la razón de retención de peso molecular (M_w) (%) y el cambio del valor YI. Esta prueba es una prueba en la que una resina experimenta una historia de calor a una temperatura al nivel más alto de una temperatura de moldeo general para un policarbonato, por ejemplo, una temperatura en moldeo de precisión que necesita mantener la viscosidad del fundido de la resina baja. Se selecciona el tiempo de detención usado en la prueba, que es de hasta 60 minutos, como el tiempo de detención más largo posible empleado en un sitio real para moldeo, incluyendo, por ejemplo, un tiempo para tratar con los problemas del aparato.

6) Tonalidad (valor YI) de una resina antes y después de la prueba de detención de calor: se disolvió 1 g de una muestra de resina en 30 ml de cloruro de metileno, y se colocó la disolución resultante en una célula que tenía una longitud de trayectoria óptica de 20 mm, y se midió en el valor YI usando un espectrofotómetro (nombre comercial

“SE-2000”, fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

7) Contenido en carbonato cíclico de una resina: se disolvió 1 g de una muestra de resina en 10 ml de diclorometano, y se añadió la disolución resultante gota a gota a 100 ml de metanol con agitación. Se separó el precipitado mediante filtración, y se eliminó el disolvente del sobrenadante resultante. Se sometió el material sólido obtenido a análisis de CG-EM en las condiciones de medición mostradas a continuación. El límite de detección del análisis en las condiciones de medición es de 0,005 ppm.

[Condiciones de medición de CG-EM]

Aparato de medición: Agilent HP6890/5973MSD

Columna: columna capilar DB-5MS; 30 m x 0,25 mm I.D.; grosor de la película: 0,5 µm

Condiciones de aumento de la temperatura: 50 °C (retención de 5 min) - 300 °C (retención de 15 min), 10 °C/min

Temperatura de entrada de inyección: 300 °C; Cantidad de la muestra inyectada: 1,0 ml (razón de separación: 25)

Método de ionización: método EI

Gas portador: He, 1,0 ml/min

Temperatura aux.: 300 °C

Intervalo de barrido de masa: 33 – 700

Disolvente: cloroformo para HPLC

Sustancia de patrón interno: 1,3,5-trimetilolfenol

En este caso, las purezas químicas del compuesto de diol alifático usado a continuación en el presente documento en los ejemplos y ejemplos comparativos son cada una del 98 al 99 %, el contenido en cloro es de 0,8 ppm o menos, el contenido de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, titanio y un metal pesado (hierro, níquel, cromo, zinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno, estaño) es cada uno de 1 ppm o menos. Las purezas químicas del compuesto de dihidroxilo aromático y el diéster de carbonato son del 99 % o más, el contenido en cloro es de 0,8 ppm o menos, el contenido de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, titanio y un metal pesado (hierro, níquel, cromo, zinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno, estaño) es cada uno de 1 ppm o menos.

A continuación en el presente documento en los ejemplos, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano puede abreviarse como “BPA”, un prepolímero como “PP”, carbonato de difenilo como “DPC”, un grupo hidroxilo como “grupo OH” y un grupo fenilo como “Ph”.

< Ejemplo de preparación 1; ejemplo de preparación para prepolímero de policarbonato >

Se colocaron 10 000,6 g (43,808 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 10 557 g (49,295 mol) de carbonato de difenilo carbonato y carbonato de cesio como catalizador en una cantidad de 1,0 mmol/mol-BPA {en el que se calculó la cantidad del catalizador en cuanto a una cantidad molar por mol de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano} en un reactor SUS de 50 l equipado con un agitador y un aparato de destilación, y se purgó el sistema con una atmósfera de nitrógeno. Se ajustó el grado de vacío en el sistema a 27 kPaA (200 torr), y el medio de calentamiento se ajustó a 205 °C, y las materias primas se fundieron por calor y luego se agitaron.

Entonces, se elevó gradualmente la temperatura del medio de calentamiento y, mientras se reducía el grado de vacío en el sistema de reacción, el fenol, que se eliminó mediante destilación del sistema de reacción, se condensó mediante un condensador y se eliminó, realizando una reacción de transesterificación. Se llevó a cabo la reacción durante aproximadamente 4 horas de modo que la temperatura y el grado de vacío en el sistema se volvieron finalmente de 260 °C y 0,13 kPaA (1 torr) o menos, respectivamente, y luego se continuó la reacción durante otra 1 hora. El prepolímero de policarbonato obtenido tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 21 700, una concentración de grupo hidroxilo terminal de 60 ppm, y una concentración de fenilo terminal (concentración de Ph terminal) del 5,0 % en moles.

La concentración de grupo hidroxilo terminal es un valor calculado mediante ¹H-RMN, e indica una concentración de grupo hidroxilo terminal del polímero completo. La concentración de Ph terminal es un valor calculado mediante ¹H-RMN, e indica una concentración terminal de grupo fenilo (incluyendo un grupo fenilo sustituido con un grupo hidroxilo) de todos los grupos fenileno y terminales fenilo.

<Ejemplo 1>

Se colocaron 30,3724 g del prepolímero de policarbonato obtenido anteriormente en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un aparato de destilación, y se fundió por calor a 280 °C. Se añadieron 0,3203 g (0,001632 mol) de 1,3-adamantanodimetanol como compuesto de diol alifático al prepolímero fundido, y se agitó la mezcla resultante y se amasó a una temperatura de camisa de 280 °C a presión atmosférica durante 3 minutos. Posteriormente, se agitó la mezcla y se amasó a una presión ajustada a 0,04 kPaA (0,3 torr) a 280 °C durante 60 minutos para realizar una reacción de transesterificación. Se condensó el fenol, que se eliminó mediante destilación del sistema de reacción, se condensó mediante un condensador para obtener una resina de policarbonato que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 59 000, un valor N de 1,22, y un valor YI de 1,2. No se encontró carbonato cíclico.

Se colocó 1 g de la resina obtenida en un tubo de ensayo, y se secó usando un calentador de bloque ajustado a 120 °C en una caja de guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno: 0,0 %) durante 2 horas. Posteriormente, se sometió la resina a detención de calor usando el calentador de bloque ajustado a 360 °C en la misma caja de guantes durante 60 minutos. Como resultado, se encontró que, con respecto a la resina antes y después de la prueba de detención de calor, la razón de retención de peso molecular (Mw) fue del 98 %, y el cambio del valor YI fue de +8,8. Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo de referencia 2>

Se colocaron 33,3000 g del prepolímero de policarbonato obtenido anteriormente en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un aparato de destilación, y se fundió por calor a 280 °C. Se añadieron 0,2840 g (0,001772 mol) de 2-butil-2-etil-propano-1,3-diol como compuesto de diol alifático al prepolímero fundido, y se agitó la mezcla resultante y se amasó a una temperatura de camisa de 280 °C a presión atmosférica durante 3 minutos. Posteriormente, se agitó la mezcla y se amasó a una presión ajustada a 0,04 kPaA (0,3 torr) a 280 °C durante 60 minutos para realizar una reacción de transesterificación. Se condensaron el fenol, un carbonato cíclico (5-butil-5-etil-1,3-dioxan-2-ona) y el 2-butil-2-etil-propano-1,3-diol sin reaccionar, que se eliminaron mediante destilación del sistema de reacción, mediante un condensador y se eliminaron para obtener una resina de policarbonato que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 56,800, un valor N de 1,24, y un valor YI de 1,3 y que contenía un carbonato cíclico (5-butil-5-etil-1,3-dioxan-2-ona) en una cantidad de 150 ppm.

Se colocó 1 g de la resina obtenida en un tubo de ensayo, y se secó usando un calentador de bloque ajustado a 120 °C en una caja de guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno: 0,0 %) durante 2 horas. Posteriormente, se sometió la resina a detención de calor usando el calentador de bloque ajustado a 360 °C en la misma caja de guantes durante 60 minutos. Como resultado, se encontró que, con respecto a la resina antes y después de la prueba de detención de calor, la razón de retención de peso molecular (Mw) fue del 97 %, y el cambio del valor YI fue de +4,7. Los resultados se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 1>

Se colocaron 33,3000 g del prepolímero de policarbonato obtenido anteriormente en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un aparato de destilación, y se fundió por calor a 280 °C. Se añadieron 1,1160 g (0,002545 mol) de 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno como compuesto de diol alifático al prepolímero fundido, y se agitó la mezcla resultante y se amasó a una temperatura de camisa de 280 °C a presión atmosférica durante 3 minutos. Posteriormente, se agitó la mezcla y se amasó a una presión ajustada a 0,04 kPaA (0,3 torr) a 280 °C durante 60 minutos para realizar una reacción de transesterificación. Se condensó el fenol, que se eliminó mediante destilación del sistema de reacción, mediante un condensador y se eliminó para obtener una resina de policarbonato que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 52 300, un valor N de 1,23, y un valor YI de 1,1. No se encontró carbonato cíclico.

Se colocó 1 g de la resina obtenida en un tubo de ensayo, y se secó usando un calentador de bloque ajustado a 120 °C en una caja de guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno: 0,0 %) durante 2 horas. Posteriormente, se sometió la resina a detención de calor usando el calentador de bloque ajustado a 360 °C en la misma caja de guantes durante 60 minutos. Como resultado, se encontró que, con respecto a la resina antes y después de la prueba de detención de calor, la razón de retención de peso molecular (Mw) fue tan baja como del 42 %, y el cambio del valor YI fue tan alto como +57,8. Los resultados se muestran en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo comparativo 3
BPA (g)	10 000,6	10 000,6	10 000,6

BPA (mol)	43,808	43,808	43,808
DPC (g)	10557	10557	10557
DPC (mol)	49,295	49,295	49,295
DPC/BPA razón molar	1,125	1,125	1,125
Peso molecular de prepolímero (Mw)	21700	21700	21700
Concentración de grupo hidroxilo terminal (ppm)	60	60	60
Concentración de grupo fenilo terminal (% en moles)	5,0	5,0	5,0
Compuesto de diol alifático	ADM	BEPD	BPEF
Cantidad de diol (g)	0,3203	0,2840	1,1160
Cantidad de diol (mol)	0,001632	0,001772	0,002545
Mw	59000	56800	52300
Contenido en carbonato cíclico (ppm)	-	150	-
Valor N	1,22	1,24	1,23
Razón de retención de peso molecular (%)	98	97	42
Valor YI	1,2	1,3	1,1
Cambio de valor YI	8,8	4,7	57,8

ADM: 1,3-Adamantanodimetanol

BEPD: 2-Butil-2-etilpropano-1,3-diol

5

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

Aplicabilidad industrial

10 Mediante el procedimiento de la presente invención para preparar una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada usando 1,3-adamantanodimetanol, puede obtenerse una resina de policarbonato que no sólo tiene excelente calidad tal como alto peso molecular y alta fluidez, sino que también tiene resistencia térmica más excelente.

15 La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada de la presente invención obtenida mediante el procedimiento anterior tiene las ventajas de que, cuando se usa la resina como un sustituto para una resina de policarbonato de uso general convencional o una composición de la misma, por ejemplo, el ciclo de moldeo puede acortarse, y la temperatura de moldeo puede disminuirse. Por tanto, la resina de policarbonato aromático de la presente invención puede usarse preferiblemente en aplicaciones de diversos artículos, láminas y películas conformados obtenidos mediante diversos tipos de moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión, moldeo por soplado por inyección, moldeo rotatorio y moldeo por compresión.

25 Además, la resina de policarbonato aromático de la presente invención es ventajosa en que, por ejemplo, la potencia eléctrica usada puede reducirse y, por tanto, se espera que se reduzca la carga en el medio natural y el coste para producir artículos conformados y, por tanto, la resina de policarbonato puede considerarse una resina económicamente excelente y respetuosa con el medio ambiente. Particularmente, aunque la resina de policarbonato aromático experimenta una historia de calor a una temperatura al nivel más alto de una temperatura de moldeo general para un policarbonato durante un largo periodo de tiempo, la resina presenta una estabilidad térmica extremadamente excelente de modo que la razón de retención de peso molecular (Mw) es alta (por ejemplo, el 50 % o más) y un cambio del valor YI es pequeño (por ejemplo, +25 o menos). Por tanto, la resina de policarbonato aromático puede usarse especialmente de manera preferible en, por ejemplo, moldeo de precisión que requiere mantener la viscosidad del fundido de la resina baja.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada, que comprende una etapa altamente polimerizante para hacer reaccionar un prepolímero de policarbonato aromático con 1,3-adamantanodimetanol en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada,

en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada es 5000 o más, mayor que el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático

en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizada y el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático se determinan usando el procedimiento y los equipos tal como se especifica en la descripción.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad del 1,3-adamantanodimetanol que va a usarse es de 0,01 a 1,0 mol basándose en 1 mol de la cantidad terminal total del prepolímero de policarbonato aromático antes de someterse a la reacción en la etapa altamente polimerizante.

3. Una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada que se obtiene mediante el procedimiento según la reivindicación 1 o 2.

4. La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada según la reivindicación 3, en la que el valor N (índice de viscosidad estructural) representado por la siguiente fórmula numérica (1) es de 1,25 o menos:

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

en la que el valor Q160 representa un volumen de flujo del fundido (ml/s) por unidad de tiempo medido a 280 °C y una carga de 160 kg, y el valor Q10 representa un volumen de flujo del fundido (ml/s) por unidad de tiempo medido a 280 °C y una carga de 10 kg.

5. La resina de policarbonato aromático altamente polimerizada según la reivindicación 3, en la que la razón de retención de peso molecular (Mw) después de la prueba de detención de calor (a 360 °C durante 60 minutos) es del 50 % o más,

en la que la razón de retención de peso molecular se determina usando el procedimiento y los equipos tal como se especifica en la descripción.