

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 118**

51 Int. Cl.:

C08G 64/30 (2006.01)

C07D 493/04 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2009 PCT/JP2009/070057**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10061926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2009 E 09829171 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2354175**

54 Título: **Método de almacenamiento de compuesto dihidroxi para usarse como material de partida para policarbonato**

30 Prioridad:

28.11.2008 JP 2008305723

28.11.2008 JP 2008305724

28.11.2008 JP 2008305725

28.11.2008 JP 2008305726

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2018

73 Titular/es:

mitsubishi chemical corporation (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:

FUKUMOTO TAKAHIRO;
KAGEYAMA NAOYA;
NAMIKI SHINGO;
FUJI MICHIAKI;
YAMAMOTO MASANORI y
NISHIDA YUUICHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 678 118 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 almacenamiento de compuesto dihidroxi para usarse como material de partida para policarbonato

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato, un método de preparación de una materia prima de policarbonato y un método de producción de un policarbonato. Más particularmente, la invención se refiere a un método de almacenamiento que
 10 impide que un compuesto dihidroxi se deteriore en términos de calidad durante un almacenamiento de larga duración y es eficaz en prevenir que el compuesto se compacte con la carga, un método de preparación de una materia prima de policarbonato que incluye un compuesto dihidroxi y se usa para producir de forma estable un policarbonato excelente en transparencia, tono de color, resistencia al calor, moldeabilidad y resistencia mecánica y que tiene propiedades ópticas excelentes, así como un método de producción de un policarbonato.

15 **Técnica antecedente**

Los policarbonatos, que se producen generalmente a partir de compuestos de bisfenol como ingredientes monoméricos, se usan ampliamente como los denominados plásticos de ingeniería en los campos de partes
 20 eléctricas y/o electrónicas y partes de automoción, así como en el campo óptico que incluye medios de grabación óptica y lentes para aprovechar la superioridad de los mismos en transparencia, resistencia al calor, resistencia mecánica, etc. Sin embargo, para su uso como películas de compensación óptica en pantallas plantas y similares, que se están propagando rápidamente últimamente, se ha vuelto un requisito un mayor grado de propiedades ópticas tales como, por ejemplo, birrefringencia baja y un coeficiente fotoelástico bajo. Los policarbonatos aromáticos
 25 existentes se han vuelto incapaces de cumplir este requisito.

Los policarbonatos convencionales se producen a partir de materias primas inducidas a partir de recursos petroleros. En los últimos años, sin embargo, existe el miedo al agotamiento de los recursos petroleros y se desea proporcionar un policarbonato producido a partir de materias primas obtenidas a partir de recursos de biomasa tales como
 30 plantas. También existe el miedo de que el efecto de calentamiento global de las crecientes emisiones de dióxido y acumulación de las mismas pueda traer consigo cambios climáticos, etc. Por lo tanto, existe el deseo de desarrollar un policarbonato que se produzca a partir de monómeros derivados de plantas y que, incluso cuando se deseché tras su uso, sea neutro en carbono.

En estas circunstancias, se han propuesto métodos en los que se usa un compuesto dihidroxi especial como ingrediente monomérico para obtener un policarbonato a través de la transesterificación del compuesto dihidroxi con un diéster de ácido carbónico (véase, por ejemplo, documentos de patente 1 a 7).

Tales compuestos dihidroxi que tienen una estructura especial generalmente tiene una estabilidad insuficiente y
 40 tienden a deteriorarse en términos de calidad mediante la reacción con agua u oxígeno. Sin embargo, ninguno de los documentos de patente 1 a 7 describe específicamente una estabilidad a largo plazo.

Por otro lado, el documento de patente 8 desvela que la isosorbida, que es un compuesto dihidroxi típico, se evaluó para la estabilidad a largo plazo colocando 20 g de isosorbida en un recipiente de vidrio de 50 ml y almacenando
 45 esta isosorbida a 40 °C durante 1 mes en presencia de 3 % de vapor de agua.

Por casualidad, en el caso de la producción de un policarbonato a escala industrial, es necesario usar el compuesto dihidroxi, como materia prima para el policarbonato, en gran cantidad. Debido a ello, el compuesto dihidroxi en el estado de ser envasado en un recipiente se almacena en un almacén o se transporta con un carretón motor, barco o
 50 similares de transporte. Sin embargo, puesto que los compuestos dihidroxi a menudo tiene un bajo punto de fusión y tienden a licuarse, los compuestos dihidroxi durante su almacenamiento o transporte tienden a compactarse por la carga de la materia prima misma y convertirse en una masa unida por fusión.

Una vez el compuesto dihidroxi se vuelve macizo, este compuesto no solo resulta complicado de manejar,
 55 especialmente, en producción a gran escala, sino que también es el causante de diversos problemas de aparato.

Además, en el caso en que se debe obtener un policarbonato mediante el método de transesterificación, es importante mantener una tasa de polimerización y regular la concentración de grupos terminales, que influye en la calidad, a un valor dado. Para conseguir esto, es necesario regular de forma precisa una relación molar entre los
 60 monómeros, es decir, el compuesto dihidroxi de materia prima y un diéster de ácido carbónico. Sin embargo, cuando el compuesto dihidroxi que se ha convertido en una masa sólida o una masa unida por fusión se usa como materia prima sin ningún tratamiento, este compuesto no puede pesarse de forma precisa, resultando en un problema que el policarbonato obtenido tiene una calidad inestable. También ha sido un problema que el compuesto dihidroxi que se ha vuelto macizo a menudo causa la generación de una sustancia que inhibe la polimerización, resultando en una
 65 disminución en la tasa de polimerización.

Por consiguiente, en el caso en el que el compuesto dihidroxi como materia prima para un policarbonato se almacena a escala industrial, es necesario no solo mantener la estabilidad frente a la humedad, temperatura y (concentración de oxígeno) sino también impedir que el compuesto dihidroxi se compacte por la carga de la materia prima misma durante un período de tiempo prolongado. Sin embargo, ninguno de estos documentos desvela ningún método de almacenamiento a largo plazo durante un transporte a larga distancia con un barco o similar o en un almacén. En particular, no se ha llevado a cabo ninguna investigación en ellos sobre la estabilidad del compuesto dihidroxi colocado bajo carga.

En general, los compuestos dihidroxi que tienen una estructura especial, la mayoría tienen un alto punto de fusión y son inferiores en estabilidad térmica a compuestos de bisfenol. Además, aquellos compuestos dihidroxi a menudo tiene una tasa baja de disolución en diésteres de ácido carbónico y otras sustancias. Por consiguiente, en el método en el cual las materias primas se suministran en bloque tal como se describe en los documentos conocidos, el ingrediente de compuesto dihidroxi permanece sin disolver incluso después de que el diéster de ácido carbónico se haya fundido y resulta necesario someter la mezcla a una historia térmica adicional en la que la temperatura se eleva adicionalmente o se usa un período de tiempo prolongado. Sin embargo, tal historia térmica causa, a través de una reacción lateral no deseada, la generación de una sustancia que inhibe la polimerización o imparte un tono de color deficiente y una estabilidad térmica reducida al policarbonato que se desea obtener finalmente. Además, los compuestos dihidroxi que tienen tal estructura tienden a deteriorarse en términos de calidad por la presencia de una ligera cantidad de oxígeno. Sin embargo, cuando se usa la materia prima en el estado sólido original, resulta complicado retirar completamente el oxígeno que ha llegado a los intersticios entre las partículas sólidas. Incluso si las partículas sólidas se someten rápidamente a desgasificación de vacío y al reemplazo con, por ejemplo, un gas inerte, resulta complicado retirar completamente el oxígeno. Además, en el caso en que se debe obtener un policarbonato mediante el método de transesterificación, es importante mantener una tasa de polimerización y regular la concentración de grupos terminales, que influye en la calidad, a un valor dado. Aunque es necesario regular de forma precisa una relación molar entre los monómeros, es decir, el compuesto dihidroxi de materia prima y un diéster de ácido carbónico, para conseguir el control deseado de polimerización, resulta complicado en una producción a gran escala pesar o medir de forma precisa los monómeros completos a suministrar tal como se describe en los documentos conocidos. Como resultado, el policarbonato resultante tiene una calidad defectuosa o una calidad inestable. Además, en el caso de cuando se produce tal policarbonato a escala industrial, el uso de un monómero sólido tiende a plantear problemas tales como obstrucción o explosión de polvo. Por lo tanto, se desea minimizar las operaciones de unidad que implican un monómero sólido.

El documento de patente 9 desvela un alcohol de azúcar anhidro de alta pureza obtenido mediante la destilación y recristalización de un compuesto dihidroxi y un proceso para producir el alcohol de azúcar.

Por otro lado, el documento de patente 10 describe un método en el cual un compuesto dihidroxi que es un producto de deshidratación interna de un azúcar hidrogenado mediante destilación y a continuación se pone en contacto con un mejorador de la estabilidad para mejorar la estabilidad del compuesto dihidroxi. El documento de patente 11 describe un policarbonato producido a partir de un compuesto dihidroxi que tiene una estructura específica y un compuesto dihidroxi alicíclico como materias primas y que combina una elevada resistencia al calor y transparencia. Este documento incluye una afirmación respecto a un problema de que los productos de descomposición incluido el ácido fórmico generados a través de oxidación cuando se manipulan los compuesto dihidroxi durante el almacenamiento o producción de los mismos y estos productos de descomposición hacen que el policarbonato resultante experimente deterioración de color o de propiedades.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: JP-A-2004-67990
 Documento de Patente 2: Publicación Internacional 2004/111106
 Documento de Patente 3: Publicación Internacional 2006/41190
 Documento de Patente 4: JP-A-2006-232897
 Documento de Patente 5: JP-A-2006-28441
 Documento de Patente 6: JP-A-2008-56844
 Documento de Patente 7: JP-A-2008-24919
 Documento de Patente 8: JP-T-2005-509667
 Documento de Patente 9: JP-T-2002-534486
 Documento de Patente 10: JP-T-2005-509667
 Documento de Patente 11: JP-A-2008-24919

Sumario de la invención

PROBLEMAS QUE LA INVENCION HA DE RESOLVER

Un objeto de la invención es proporcionar, en las circunstancias anteriormente descritas, un método de

almacenamiento del compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato, siendo el método eficaz no solo en impedir que el compuesto dihidroxi a usar en una materia prima para un policarbonato se deteriore en términos de calidad incluso cuando se almacena durante largos períodos, sino también en prevenir o inhibir que el compuesto dihidroxi se compacte en una masa unida por fusión durante el almacenamiento a largo plazo, mediante el cual el compuesto dihidroxi puede retener un estado polvo o granulado.

Otro objeto de la invención es eliminar los problemas convencionales descritos anteriormente y eliminar los problemas en los procesos de producción de policarbonato que son atribuibles a la dificultad de mezclar de forma uniforme un compuesto dihidroxi con un diéster de ácido carbónico y proporcionar, de este modo: un método de preparación de una materia prima para producir de forma sencilla y estable un policarbonato excelente en transparencia, tono de color, resistencia al calor, moldeabilidad y fuerza mecánica y que tenga propiedades ópticas excelentes; y un proceso para producir el policarbonato.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Los presentes inventores han realizados exhaustivas investigaciones para superar los problemas descritos anteriormente. Como resultado, se han obtenido los siguientes hallazgos.

(a) Mediante la regulación de un compuesto dihidroxi en estado sólido específico con respecto a la cantidad de agua contenida en el compuesto dihidroxi, la temperatura del recipiente y la presión aplicada al compuesto dihidroxi, los problemas relativos a la deterioración de calidad y compactación se superan y el compuesto dihidroxi puede almacenarse de forma estable durante un largo período.

(b) Cuando un compuesto dihidroxi que tiene una estructura específica en la molécula y es sólido a 25 °C se mezcla con un diéster de ácido carbónico fundido a una presión específica durante un determinado período de tiempo y la mezcla resultante se usa como materia prima de policarbonato, a continuación, puede producirse de forma estable un policarbonato excelente en transparencia, tono de color, resistencia al calor, moldeabilidad y fuerza mecánica y que tiene propiedades ópticas excelentes.

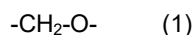
(c) Cuando el ingrediente de compuesto dihidroxi que incluye un compuesto dihidroxi que tiene una estructura específica en la molécula se mezcla con el diéster de ácido carbónico a una temperatura específica y a una presión específica durante un determinado período de tiempo, a continuación, el compuesto dihidroxi se mezcla de forma uniforme con el diéster de ácido carbónico. Mediante la adición de un compuesto dihidroxi alifático y/o alicíclico al compuesto dihidroxi y diéster de ácido carbónico, la mezcla del compuesto dihidroxi con el diéster de ácido carbónico se acelera adicionalmente y puede producirse el policarbonato que tenga una transparencia especialmente alta.

(d) Una de las causas de coloración de compuestos dihidroxi y productos de policarbonato obtenidos a partir de estos son los átomos de metal contenidos como una impureza en los compuestos dihidroxi. Cuando un compuesto dihidroxi que tiene una estructura específica y que tiene un contenido de átomos de metal inferior a 1 ppm se usa como materia prima de policarbonato para someterse a reacción de polimerización, puede producirse un policarbonato que tenga una alta transparencia. Además, mediante la reducción de la cantidad de compuestos aldehído contenidos en el compuesto dihidroxi, puede producirse un policarbonato que tenga una transparencia especialmente alta.

Se encontró que las siguientes invenciones cumplen esos objetivos y, de este modo, se ha conseguido la presente invención.

Concretamente, la presente invención se refiere a las siguientes invenciones.

(1) Un método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato que comprende envasar un compuesto dihidroxi en estado sólido que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula en un recipiente y almacenar el producto envasado en el recipiente, caracterizado por que el compuesto dihidroxi se almacena en tales condiciones que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de agua del 1,0 % en peso o inferior, el recipiente tiene una temperatura interna de 60 °C o inferior, y una presión de 0,005 kgf/cm² a 0,5 kgf/cm² se aplica a la parte inferior del recipiente, [Quím. 1]

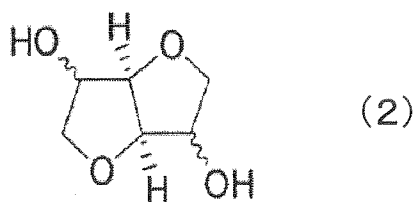


(siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye).

(2) El método de almacenamiento según (1) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi tiene una estructura heterocíclica.

(3) El método de almacenamiento según (1) o (2) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi está representado por la siguiente fórmula general (2).

[Quím. 2]



(4) El método de almacenamiento según una cualquiera de (1) a (3) caracterizado preferentemente por que la atmósfera en el recipiente tiene una concentración de oxígeno del 0,0001 % en volumen al 10 % en volumen.

(5) El método de almacenamiento según una cualquiera de (1) a (4) caracterizado preferentemente por que el recipiente es un recipiente metálico, un recipiente resinoso, un bidón de fibra, un recipiente flexible o una bolsa de papel.

(6) El método de almacenamiento según (5) caracterizado preferentemente por que el recipiente es un recipiente que tiene una bolsa interna que comprende una película resinosa.

(7) El método de almacenamiento según (6) preferentemente caracterizado por que la película resinosa es una película resinosa sobre la cual se ha formado una capa inorgánica que tiene propiedades de barrera al gas.

(8) El método de almacenamiento según una cualquiera de (1) a (7) preferentemente caracterizado por que el compuesto dihidroxi en estado sólido y un absorbedor de oxígeno libre se hacen coexistir en el recipiente mientras que se mantienen el compuesto dihidroxi y el absorbedor sin contacto entre sí.

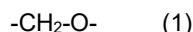
(9) El método de almacenamiento según una cualquiera de (1) a (8) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi tiene una densidad a granel de 200 kg/m³ a 1.000 kg/m³.

(10) El método de almacenamiento según una cualquiera de (1) a (9) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de ácido fórmico de 20 ppm en peso o inferior.

También se describen aquí las siguientes realizaciones que no están contempladas en las presentes reivindicaciones:

(11) Un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato, caracterizado por ser un producto de desagregación obtenido mediante la desagregación del compuesto dihidroxi que se ha almacenado mediante el método de almacenamiento según una cualquiera de (1) a (10), conteniendo el producto de desagregación, por kg, 20 o menos masas sólidas que tienen una longitud máxima de 3 cm a 30 cm.

(12) Un método de preparación de una materia prima de policarbonato, caracterizado por la mezcla de un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula y es un sólido a 25 °C con un diéster de ácido carbónico fundido con las condiciones de una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa y un período de 0,5 a 30 horas y el uso de la mezcla resultante como materia prima para un policarbonato,



(siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye).

(13) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según (12) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi se lleva a un estado de fusión, solución o suspensión y, a continuación, se mezcla con el diéster de ácido carbónico fundido y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato.

(14) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según (13) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi se funde, disuelve o suspende en una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno del 0,0001 % en volumen al 10 % en volumen.

(15) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (14) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi se lleva a un estado de fusión o solución, posteriormente se purifica mediante destilación y, a continuación, se mezcla con el diéster de ácido carbónico fundido y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato.

(16) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según (15) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi que no ha sido purificado mediante destilación contiene un estabilizante básico.

(17) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (16) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi tiene un punto de fusión de 220 °C o inferior.

(18) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (17) preferentemente caracterizado por que la operación de mezcla del compuesto dihidroxi con diéster de ácido carbónico fundido se lleva a cabo en una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno del 0,0001 % en volumen al 10 % en volumen.

(19) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (18) caracterizado preferentemente por cumplir $B \leq 6A$, en el que A es el peso de la fusión de diéster de ácido carbónico en términos de partes en peso y B es la tasa de alimentación del compuesto dihidroxi en términos de

partes en peso por hora.

(20) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (13) a (19) preferentemente caracterizado por que la fusión del compuesto dihidroxi se obtiene mediante la alimentación del compuesto dihidroxi en un estado sólido a una fusión obtenida de antemano mediante la fusión del compuesto dihidroxi y la fusión del compuesto dihidroxi en estado sólido.

(21) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según (20) caracterizado preferentemente por cumplir $D \leq 6C$, en el que C es el peso en términos de partes en peso de la fusión obtenida mediante la fusión del compuesto dihidroxi y D es la tasa de alimentación del compuesto dihidroxi en estado sólido en términos de partes en peso por hora.

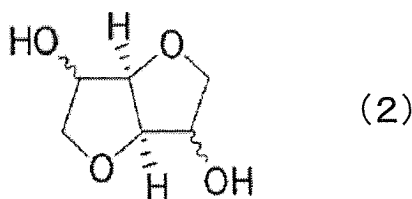
(22) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (21) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi en un estado sólido tiene una densidad a granel de 200 kg/m^3 a 1.000 kg/m^3 .

(23) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (22) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi en un estado sólido se recibe con un receptor que tiene un ángulo de conicidad de fondo de 120 grados o inferior.

(24) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (23) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de ácido fórmico de 20 ppm en peso o inferior cuando se mezcla con el diéster de ácido carbónico.

(25) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (24) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi está representado por la siguiente fórmula general (2).

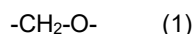
[Quím. 4]



(26) El método de preparación de una materia prima de policarbonato según una cualquiera de (12) a (25) preferentemente caracterizado por que la mezcla del compuesto dihidroxi con el diéster de ácido carbónico se lleva a cabo a una temperatura de 70°C a 240°C .

(27) Un método de producción de un policarbonato a partir de un ingrediente de compuesto dihidroxi que comprende al menos un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula y a partir de un diéster de ácido carbónico, caracterizado por la mezcla del compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula con el diéster de ácido carbónico en un estado fundido a una temperatura de 70°C a 240°C y una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa durante un período de 0,5 horas a 30 horas y, a continuación, causando una reacción de transesterificación para proceder a una presión inferior a 0,06 MPa para producir un policarbonato,

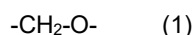
[Quím. 5]



(siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye).

(28) Un método de producción de un policarbonato a partir de un ingrediente de compuesto dihidroxi que comprende al menos un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula y a partir de un diéster de ácido carbónico, caracterizado por la mezcla del compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula con el diéster de ácido carbónico en un estado fundido a una temperatura de 70°C a 240°C y una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa durante un período de 0,5 horas a 30 horas, alimentando posteriormente de forma continua la mezcla resultante en un tanque de reacción mantenido a una presión inferior a 0,06 MPa y causando una reacción de transesterificación para proceder a producir un policarbonato,

[Quím. 6]



(siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye).

(29) El método de producción de un policarbonato según (27) a (28) preferentemente caracterizado por que el compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula se mezcla con el diéster de ácido carbónico en estado fundido en un tanque equipado con un agitador, teniendo el agitador una

velocidad de punta de la pala del agitador de 0,05-10 m/seg.

(30) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (29) preferentemente caracterizado por que las materias primeras para su uso en la reacción se preparan de tal modo que la cantidad de éster de ácido carbónico es de 0,90-1,20 mol. por mol de ingrediente de compuesto dihidroxi.

(31) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (30) preferentemente caracterizado por que al menos el compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula y un compuesto dihidroxi alifático y/o alicíclico se usan como el ingrediente de compuesto dihidroxi, y por que la proporción del compuesto dihidroxi alifático y/o alicíclico es de 0,01 mol o más por mol de diéster de ácido carbónico.

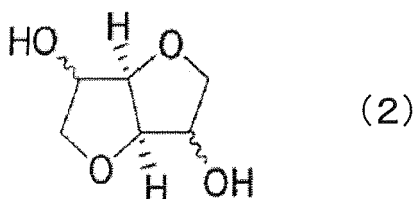
(32) El método de producción de policarbonato según (31) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi alifático es 1,3-propanodiol.

(33) El método de producción de un policarbonato según (31) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi alicíclico es 1,4-ciclohexanodimetanol y/o triclododecanodimetanol.

(34) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (33) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula es un compuesto dihidroxi heterocíclico.

(35) El método de producción de un policarbonato según (34) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi heterocíclico está representado por la siguiente fórmula general (2).

[Quím. 7]



(36) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (33) caracterizado preferentemente por que el ingrediente de compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula es 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-fluoreno.

(37) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (36) caracterizado preferentemente por que el ingrediente de compuesto dihidroxi se mezcla con el diéster de ácido carbónico fundido a 80-120 °C.

(38) El método de producción de un policarbonato según (27) a (28) en el que el compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula se hace reaccionar con un diéster de ácido carbónico para producir un policarbonato, caracterizándose preferentemente el método por que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de átomos de metal inferior a 1 ppm.

(39) El método de producción de policarbonato según (38) caracterizado preferentemente por que el contenido de átomos de metal del compuesto dihidroxi es inferior a 0,5 ppm.

(40) El método de producción de un policarbonato según (38) o (39) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de compuesto de aldehído inferior al 0,01 % en peso.

(41) El método de producción de un policarbonato según (14) caracterizado preferentemente por que el contenido de compuesto de aldehído es inferior al 0,008 % en peso.

(42) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (38) a (41) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula se destila antes de hacerse reaccionar.

(43) El método de producción de un policarbonato según (42) preferentemente caracterizado por que la destilación se lleva a cabo para resultar en al menos un 2 % en peso de destilado inicial y al menos un 8 % en peso de partes finales (siempre y cuando la cantidad del compuesto dihidroxi sometido a destilación sea el 100 % en peso).

(44) El método de producción de un policarbonato según (42) a (43) preferentemente caracterizado por que el compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula se lleva a cabo con un aparato de destilación en el que la parte que entra en contacto con el compuesto dihidroxi comprende una aleación que contiene molibdeno.

(45) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (38) a (44) preferentemente caracterizado por que la reacción entre el compuesto dihidroxi y el diéster de ácido carbónico se lleva a cabo en un vaso de reacción que comprende una aleación que contiene molibdeno.

(46) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (45) caracterizado preferentemente por que el compuesto dihidroxi desagregado según (11) se usa como materia prima para el policarbonato.

(47) El método de producción de un policarbonato según una cualquiera de (27) a (45) caracterizado preferentemente por que se usa una materia prima preparada mediante el método según una cualquiera de (1) a (15).

Ventajas de la invención

De acuerdo con el método de almacenamiento de la invención, puede almacenarse un compuesto dihidroxi de fórmula (1) durante un largo período de tiempo mientras que impide que el compuesto se deteriore en término de calidad y evita que el compuesto se compacte.

Breve descripción de los dibujos

[Fig. 1] La Fig. 1 muestra un ejemplo de tanque de agitación para fundir un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato según la invención.

[Fig. 2] La Fig. 2 es una vista en diagrama que ilustra una realización del método de preparación de un policarbonato de la invención.

[Fig. 3] La Fig. 3 es una vista en diagrama que ilustra una realización (agitación/mezcla) del método de producción de un policarbonato de la invención.

[Fig. 4] La Fig. 4 es una vista en diagrama que ilustra una realización (reacción de polimerización) del método de producción de un policarbonato de la invención.

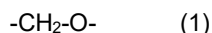
Modos de llevar a cabo la invención

Las realizaciones de la invención se explican a continuación en el orden de: (A) el método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato.

(A) Método de almacenamiento de compuesto dihidroxi para su uso en materia prima de policarbonato

El método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato de la invención (en lo sucesivo denominado a menudo para simplificar "método de almacenamiento de la invención") se refiere a un método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi que comprende el envasado de un compuesto dihidroxi en estado sólido que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula (en lo sucesivo denominado a menudo como "compuesto dihidroxi sólido según la invención") en un recipiente y el almacenamiento del compuesto envasado en el recipiente, en el que el compuesto dihidroxi se almacena en tales condiciones que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de agua del 1,0 % en peso o inferior, el recipiente tiene una temperatura interna de 60 °C o inferior, y una presión de 0,005 kgf/cm² a 0,5 kgf/cm² se aplica a la parte inferior del recipiente,

[Quím. 8]



(siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye).

En el método de almacenamiento de la invención, el término "almacenamiento" significa un concepto que incluye el estado del compuesto dihidroxi sólido según la invención que se encuentra en cualquier punto de tiempo desde el momento en el que el compuesto dihidroxi sólido se envasa en un recipiente hasta el momento en el que este compuesto se somete a una aplicación específica. Concretamente, el concepto del término "almacenamiento" tal como se usa en la invención incluye no solo el caso en el que el compuesto dihidroxi sólido según la invención el cual en el estado de ser envasado en un recipiente se almacena en un almacén sino también el caso en el que el compuesto en el estado envasado está siendo transportado con un camión y/o barco o similar.

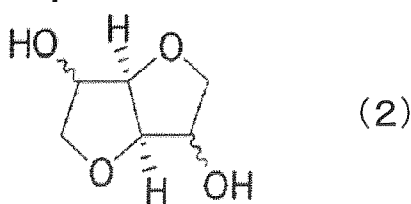
Con respecto al término "compuesto dihidroxi en estado sólido", el compuesto dihidroxi que está siendo almacenado se contempla como en un estado sólido, independientemente del punto de fusión del compuesto, siempre y cuando el compuesto se encuentre en un estado sólido incluso temporalmente durante el "almacenamiento". Concretamente, incluso cuando el compuesto dihidroxi tiene un punto de fusión no superior a temperatura normal, el método es un método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi en estado sólido envasado en un recipiente, siempre y cuando el compuesto se almacene a una temperatura no superior al punto de fusión del mismo. En la invención, el compuesto dihidroxi se denomina como un compuesto dihidroxi sólido según la invención.

Además, en el método de almacenamiento de la invención, la expresión "presión aplicada a la parte inferior del recipiente" se refiere la presión aplicada a la parte inferior del recipiente por la carga del compuesto dihidroxi sólido mismo según la invención, etc. En el caso de recipientes que se envasan con el compuesto dihidroxi y a continuación se apilan, tales como recipientes flexibles o bolsas de papel, esa expresión se refiere a la presión aplicada a la parte inferior de los recipientes más bajos puesto que la carga de los envases superiores incluye directamente.

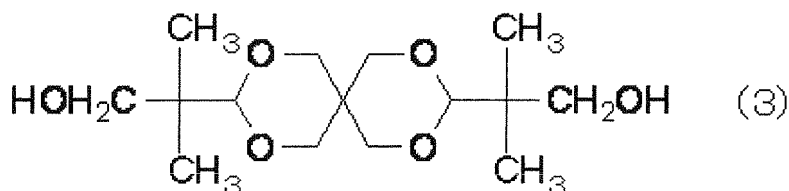
Ejemplos del compuesto dihidroxi sólido según la invención incluyen compuestos que tienen una cadena lateral que incluye un anillo aromático y que tienen adicionalmente un grupo éter unido a grupo aromático en la cadena principal, tal como 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-metilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-

hidroxietoxi)-3-isopropilfenil]fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-isobutilfenil]fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-*tert*-butilfenil]fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-ciclohexilfenil]fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-fenilfenil]fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dimetilfenil]-fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-*tert*-butil-6-metilfenil]fluoreno y 9,9-bis(4-(3-hidroxi-2,2-dimetilpropoxi)fenil]fluoreno, glicoles de oxalquileno tales como dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol, bis(hidroxialcoxi-aril)alcanos tales como bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]metano, bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]difenilmetano, 1,1-bis [4-(2-hidroxietoxi)fenil] etano, 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-1-feniletano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3-metilfenil]propano, 2,2-bis[3,5-dimetil-4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano, 1,4-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano, 1,3-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3-fenilfenil]propano, 2,2-bis[(2-hidroxietoxi)-3-isopropilfenil]propano, 2,2-bis[3-*tert*-butil-4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-butano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-4-metil-pentano, 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]octano, 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-decano, 2,2-bis[3-bromo-4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano y 2,2-bis[3-ciclohexil-4-(2-hidroxietoxi)fenil]propano, bis(hidroxialcoxiaril)cicloalcanos tales como 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano, 1,1-bis[3-ciclohexil-4-(2-hidroxietoxi)fenil]ciclohexano y 1,1-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-ciclopentano, dihidroxialcoxiaril éteres tales como 4,4'-bis(2-hidroxietil)difenil éter y 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)-3,3'-dimetildifenil éter, bishidroxialcoxiaril sulfuros tales como 4,4'-bis(2-hidroxietoxifenil) sulfuro y 4,4'-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3-metilfenil] sulfuro, bishidroxialcoxiaril sulfóxidos tales como 4,4'-bis(2-hidroxietoxifenil) sulfóxido y 4,4'-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3-metilfenil] sulfóxido, bishidroxialcoxiaril sulfonas tales como 4,4'-bis(2-hidroxietoxifenil) sulfona y 4,4'-bis[4-(2-hidroxietoxi)-3-metilfenil] sulfona, 1,4-bishidroxietoxibenceno, 1,3-bishidroxietoxibenceno, 1,2-bishidroxietoxibenceno, 1,3-bis[2-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propil]benceno, 1,4-bis [2-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]propil] benceno, 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenil, 1,3-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-5,7-dimetil-adamantano, alcoholes de azúcar anhidridos representados por un compuesto dihidroxi representado por la siguiente fórmula (2) y compuestos que tienen una estructura éter cíclica, tales como el espiroglicol representado por la siguiente fórmula general (3). Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

[Quím. 9]



[Quím. 10]



Ejemplos del compuesto dihidroxi representado por la fórmula general (2) incluyen isosorbida, isomannida e isoidida, que son estereoisómeros. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

De esos compuesto dihidroxi, la isosorbida es la más preferente desde el punto de vista de fácil disponibilidad, facilidad de producción, propiedades ópticas, moldeabilidad y neutralidad de carbono. La isosorbida se obtiene mediante la condensación deshidratante de sorbitol, que se produce a partir de diversos almidones que son recursos abundantes derivados de plantas y están fácilmente disponibles.

El compuesto dihidroxi sólido según la invención preferentemente es sólido a 25 °C. El punto de fusión del mismo es preferentemente 60 °C o superior y es preferentemente 220 °C o inferior. Por casualidad, la isosorbida, que es adecuada para su uso como el compuesto dihidroxi sólido según la invención, tiene un punto de fusión de aproximadamente 66 °C. Los compuestos dihidroxi que tienen un punto de fusión inferior a 60 °C son indeseables por las siguientes razones. Especialmente en el transporte en barco más allá de un trópico, hay casos en los que el barco se calienta a una temperatura cerca de los 60 °C. Además, tales compuestos dihidroxi durante la preparación de materia prima tienden a padecer de forma imprevista la unión por fusión o causar obstrucción. Por otro lado, el uso de un compuesto dihidroxi que tiene un punto de fusión superior a 220 °C resulta en problemas, tales como un tono de color defectuoso del policarbonato resultante, debido a la elevada temperatura que es necesaria para la preparación de la materia prima. El punto de fusión de un compuesto dihidroxi puede determinarse a partir de un pico de fusión superior obtenido cuando el compuesto dihidroxi se calienta a 20 °C/min con un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

El compuesto dihidroxi sólido según la invención puede contener estabilizantes, tales como un agente reductor, antioxidantes, absorbedor de oxígeno libre, estabilizante de luz, antiácido, estabilizante de pH y estabilizante térmico, siempre y cuando tales estabilizantes no disminuyan los efectos de la invención. Es preferente que el compuesto dihidroxi deba contener estabilizantes básicos puesto que el compuesto tiende a alterarse específicamente en condiciones ácidas.

Ejemplos de estabilizantes básicos incluyen los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfitos, hipofosfitos, boratos y sales de ácido graso de metales en Grupo 1 o Grupo 2 de la tabla periódica en forma larga (Nomenclatura de Química Orgánica Recomendaciones IUPAC 2005) (en lo sucesivo denominado simplemente como "Grupo 1" y "Grupo 2"). Ejemplos de los mismos incluyen adicionalmente compuestos de amonio básico tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetiletilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de trimetilfenilamonio, hidróxido de trimetilmetilamonio, hidróxido de trietilbencilamonio, hidróxido de trietilfenilamonio, hidróxido de tributilbencilamonio, hidróxido de tributilfenilamonio, hidróxido de tetrafenilamonio, hidróxido de benciltrifenilamonio, hidróxido de metiltrifenilamonio y hidróxido de butiltrifenilamonio y compuestos amina tales como 4-aminopiridina, 2-aminopiridina, N,N-dimetil-4-aminopiridina, 4-dietilaminopiridina, 2-hidroxipiridina, 2-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, 2-dimetilaminoimidazol, 2-metoxiimidazol, imidazol, 2-mercaptoimidazol, 2-metilimidazol y aminoquinolina. De estos, es preferente el fosfato o fosfito de sodio o potasio desde el punto de vista del efecto del mismo y la facilidad de retracción del mismo mediante destilación que se describirá a continuación. De estos son preferentes el hidrogenofosfato de disodio y el fosfito de hidrógeno disódico.

El contenido de esos estabilizantes básicos no está particularmente limitado. Sin embargo, un contenido demasiado bajo de los mismos no produce ningún efecto, mientras que un contenido demasiado alto de los mismos puede alterar en lugar de estabilizar el compuesto dihidroxi. Por consiguiente, el contenido de estabilizantes básicos es generalmente el 0,0001-1 % en peso, preferentemente el 0,001-0,1 % en peso, basándose en el compuesto dihidroxi sólido según la invención.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi que contiene esos estabilizantes básicos se usa como una materia prima de policarbonato sin retirar los estabilizantes del mismo, los estabilizantes mismos funcionan como un catalizador de polimerización, haciendo difícil controlar la tasa de polimerización y calidad. Por lo tanto, es preferente retirar los estabilizantes básicos con una resina de intercambio iónico o mediante destilación, etc. antes de que se use el compuesto dihidroxi.

El compuesto dihidroxi sólido según la invención que se ha almacenado mediante el método de almacenamiento de la invención puede tener un contenido de ácido fórmico de 20 ppm en peso o inferior, preferentemente 10 ppm en peso o inferior, especialmente preferente 5 ppm en peso o inferior. Cuando el compuesto dihidroxi sólido según la invención que tiene tal contenido de ácido fórmico se usa incluso sin ser sometido a un tratamiento de purificación adicional, se puede producir un policarbonato excelente en tono de color y estabilidad térmica sin afectar la polimerizabilidad. Por casualidad, el contenido de ácido fórmico puede determinarse mediante cromatografía iónica.

Después de haberse producido, se envasa un compuesto dihidroxi sólido según la invención, en la forma de un polvo o gránulos moldeados para facilitar la manipulación, en un contenedor de carga o una bolsa de resina y/o bolsa de papel y se envía para ser finalmente sometido el compuesto dihidroxi a moldeado y/o procesamiento, etc. El compuesto dihidroxi enviado, que se encuentra en el estado de ser envasado en el recipiente, se almacena en un almacén o se transporta con un camión, barco o similar. Sin embargo, el compuesto dihidroxi sólido según la invención tiende a convertirse en una masa unida por fusión, ya que este compuesto tiene un punto de fusión bajo y es susceptible de licuarse y la temperatura interna del recipiente a menudo aumenta durante el almacenamiento o transporte y porque el compuesto se compacta por la carga de la materia prima misma.

El recipiente a usar en el método de almacenamiento de la invención (en lo sucesivo a menudo denominado como "recipiente de almacenamiento") no queda particularmente limitado siempre y cuando el recipiente tenga una suficiente resistencia a la presión y sea hermético al gas. Puede seleccionarse un recipiente adecuado según la cantidad del compuesto dihidroxi sólido según la invención a almacenar y la finalidad de almacenamiento. Sin embargo, un recipiente metálico, un recipiente resinoso, un bidón de fibra, un recipiente flexible y una bolsa de papel son preferentes. De estos son preferentes un recipiente metálico, un recipiente resinoso y un bidón de fibra en el caso de almacenamiento de una gran cantidad de compuesto dihidroxi en un almacén o similar o el transporte del compuesto dihidroxi con un barco o similar. Esto es debido a que no se aplica una presión excesiva al compuesto dihidroxi sólido según la invención envasado en las más bajas de tales recipientes de almacenamiento apilados en una disposición multicapa.

En el caso en el que se usan recipientes flexibles o bolsas de papel como recipientes de almacenamiento, es necesario regular la presión a aplicar a la parte inferior de cada recipiente de almacenamiento a 0,5 kgf/cm² o inferior puesto que la carga de los recipientes superiores influye directamente tal como se ha indicado anteriormente.

En el método de almacenamiento de la invención, es esencial que la presión como se mide en la parte inferior del recipiente debe ser de 0,005-0,5 kgf/cm². La presión preferentemente es de 0,01-0,2 kgf/cm², y un valor adecuado del mismo es de 0,02-0,1 kgf/cm². Los valores de la presión inferior a 0,005 kgf/cm² son indeseables ya que la

cantidad de compuesto dihidroxi que puede envasarse en el recipiente es demasiado pequeña. Los valores del mismo que superen los 0,5 kgf/cm² son indeseables puesto que resulta imposible impedir que el compuesto dihidroxi sólido según la invención se compacte por la carga de sí mismo.

- 5 Es preferente que esos recipientes de almacenamiento tengan una bolsa interna constituida de una película resinosa desde el punto de vista de mantener la hermeticidad al gas y evitar la contaminación externa. Es más preferente que los recipientes deban tener una bolsa interna constituida de una película resinosa que tenga propiedades de barrera al gas de oxígeno desde el punto de vista de mejorar la hermeticidad al gas. Como la película resinosa que tiene propiedades de barrera al gas, puede hacerse uso de películas fabricadas con resinas conocidas que tengan propiedades de barrera al gas, tales como copolímeros de alcohol de etileno/vinilo y películas de resina que tengan una capa orgánica con propiedades de barrera al gas formadas sobre una superficie de las mismas.

10 Ejemplos de la capa inorgánica que tiene propiedades de barrera al gas incluyen películas de metales, por ejemplo, aluminio, formadas mediante deposición de vapor o similares y películas de óxidos de metal, por ejemplo, sílice y alúmina, formadas mediante el método sol-gel, deposición de vapor o similares.

Las películas de resina sobre las cuales una sustancia inorgánica que tiene propiedades de barrera al gas se ha depositado por vapor no solo tiene una durabilidad excelente sino también tiene la ventaja de que existe una elección más amplia de materiales puesto que una resina que no tenga propiedades de barrera al gas también es útil como película resinosa que sirve como base.

El espesor de la película resinosa no queda limitado siempre y cuando puedan garantizarse unas propiedades de barrera al gas suficientes. El espesor de la misma es generalmente de 5 µm a 10 mm, preferentemente de 10 µm a 1.000 µm, especialmente preferentemente de 30 µm a 500 µm.

25 Las condiciones de almacenamiento en el método de almacenamiento de la invención se explican a continuación.

Resulta esencial el método de almacenamiento de la invención que el contenido de agua del compuesto dihidroxi sólido según la invención, la temperatura interna del recipiente y la presión máxima aplicada al compuesto dihidroxi sólido según la invención debe regularse para que se encuentre dentro de los intervalos dados.

En el método de almacenamiento de la invención, el contenido de agua del compuesto dihidroxi sólido según la invención colocado en una atmósfera de almacenamiento se mantiene al 1,0 % en peso o inferior, preferentemente al 0,5 % en peso o inferior, más preferentemente al 0,2 % en peso o inferior. En el caso en el que el contenido de agua del mismo sea elevado, este compuesto dihidroxi sólido tiene a deteriorarse considerablemente a través de la disolución y tiende a compactarse. Por casualidad, el contenido de agua del compuesto dihidroxi sólido según la invención puede determinarse mediante el método de Karl Fischer.

La temperatura en la que el compuesto dihidroxi sólido según la invención se almacena es de 60 °C o inferior, preferentemente 40 °C o inferior, especialmente preferentemente 20 °C o inferior. Mediante el método de almacenamiento de la invención, el compuesto dihidroxi sólido según la invención puede almacenarse a temperaturas de hasta 60 °C, la cual es una temperatura relativamente alta, sin causar una deterioración en la calidad del compuesto. A temperaturas que superan los 60 °C, sin embargo, existe el problema de que el compuesto dihidroxi sólido según la invención tiende a padecer unión por fusión incluso cuando el compuesto está regulado para tener un contenido de agua y la carga se regula de un modo que se describirá a continuación.

No existe un límite inferior en particular en la temperatura de almacenamiento. Sin embargo, temperaturas demasiado bajas resultan un inconveniente desde el punto de vista de rentabilidad debido a la necesidad de etapas de gestión complicadas. Por consiguiente, la temperatura de almacenamiento es generalmente de -10 °C o superior, especialmente preferentemente 0 °C o inferior.

Además de las condiciones de almacenamiento descritas anteriormente, otras condiciones pueden influenciar la calidad del compuesto dihidroxi sólido según la invención. En particular, la concentración de oxígeno en el recipiente es frecuentemente una causa del amarillamiento y polimerizabilidad reducida del compuesto dihidroxi sólido según la invención. Por consiguiente, la concentración de oxígeno en el recipiente es preferentemente del 0,0001-10 % en volumen, especialmente preferente del 0,001-1 % en volumen. Las concentraciones de oxígeno en el recipiente inferiores al 0,0001 % en volumen son indeseables porque resulta prácticamente complicado conseguir tal concentración. Las concentraciones de oxígeno que superan el 10 % en volumen son indeseables porque el compuesto dihidroxi sólido según la invención se ve sometido a una disminución considerable en calidad.

Los métodos para regular la concentración de oxígeno en el recipiente no están particularmente limitados. Sin embargo, son preferentes los siguientes métodos puestos que los métodos son sencillos y eficaces: un método en el cual el compuesto dihidroxi en estado sólido se envasa en un recipiente que tiene propiedades de barrera al gas y la atmósfera en este recipiente se coloca con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno; un método en el cual el compuesto se envasa al vacío; y un método en el que el compuesto dihidroxi en estado sólido y un absorbedor de oxígeno libre se hacen coexistir en el recipiente mientras que se mantienen el compuesto dihidroxi y el absorbedor sin contacto

entre sí. Específicamente, ejemplos incluyen un método en el cual el compuesto dihidroxi en estado sólido y un absorbedor de oxígeno libre envasados por separado del compuesto dihidroxi en estado sólido se hacen coexistir en el recipiente.

- 5 Como absorbedor de oxígeno libre, se pueden usar, por ejemplo, absorbedores de oxígeno libre que incluyen ingredientes metálicos representados por, por ejemplo, un polvo de hierro, ácido ascórbico y sales del mismo (incluso ácido eritórbito, que es un isómero de ácido ascórbico y sales del mismo), ácidos polihidratados tales como glicerol, etilenglicol y propilenglicol, fenoles polihídricos tales como ácido gálico, catecol y pirogalol y sustancias que tiene un enlace doble no saturado u otra parte fácilmente oxidable, tal como carbono insaturado y cauchos
- 10 hidrogenados. Sin embargo, los absorbedores de oxígeno libre que incluyen polvo de hierro o ácido ascórbico son preferentes desde el punto de vista de facilidad de manipulación. Los materiales para el envasado tal como un absorbedor de oxígeno libre no quedan particularmente limitados siempre y cuando los materiales sean lo suficientemente permeables al oxígeno. Puede hacerse uso de una película de resina permeable al oxígeno que tenga huecos formados dentro de la misma en una disposición de patrón de red.

- 15 De acuerdo con el método de almacenamiento de la invención, el compuesto dihidroxi sólido según la invención puede almacenarse durante al menos 30 días, preferentemente durante 60 días o más, sin causar compactación.

- 20 Es preferente que el compuesto dihidroxi sólido según la invención en un estado sólido deba tener una densidad a granel promedio de generalmente 200-1.000 kg/m³, especialmente de 300 -900 kg/m³, en particular 500-900 kg/m³. La expresión "densidad a granel promedio del compuesto dihidroxi sólido según la invención" significa un promedio de las densidades a granel de tres partes de 1 kg obtenidas muestreando de forma arbitraria el compuesto dihidroxi sólido según la invención. En el caso en el que la densidad a granel promedio del mismo es inferior a 200 kg/m³, no se obtiene una tasa de alimentación estable y esto da como resultado una irregularidad en la tasa de reacción de
- 25 polimerización o forma una causa de la exposición de polvo. Cuando la densidad a granel promedio del mismo supera los 1.000 kg/m³, hay casos en los que este compuesto dihidroxi sólido se convierte en una masa unida por fusión que tiene un tamaño y dureza que vuelve inadecuada la masa para su uso como materia primera para policarbonatos. Un coste aumentado es necesario para desagregar la masa unida por fusión. Tales densidades a granel demasiado altas son, por lo tanto, indeseables. Es preferente que el compuesto dihidroxi sólido según la invención que se ha convertido en una masa sólida o una masa unida por fusión debe desagregarse con una
- 30 maquina desagregadora tal como, por ejemplo, un molino de martillos, un picador de martillos, una cortadora, un molino de Fitz, un molino de chorro o un picador de caucho para regular la densidad a granel promedio a un valor dentro de este intervalo.

- 35 En el caso de realizar la desagregación, es preferente preparar el compuesto dihidroxi de modo que el producto de desagregación resultante contenga, por kg, 20 o menos masas sólidas que tienen una longitud máxima de 3 cm a 30 cm. El compuesto dihidroxi preparado de este modo tiene una manipulación mejorada en la producción de policarbonato y hace posible una alimentación de materia prima exacta.

- 40 (B) Método de preparación de una materia prima de policarbonato

Se explica el método de preparación de una materia prima de policarbonato de la invención (en lo sucesivo a menudo denominado como "método de preparación de la invención").

- 45 En el método de preparación de la invención, un compuesto dihidroxi según la invención que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula y es un sólido a 25 °C se mezcla con un diéster de ácido carbónico fundido con las condiciones de una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa y un período de 0,5 a 30 horas y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato,
- [Quím. 11]

- 50
$$-\text{CH}_2-\text{O}- \quad (1)$$

(siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye).

- 55 Uno de los rasgos del método de preparación de la invención reside en que un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) en la molécula y es sólido a 25 °C se usa como componente esencial de una materia primera de policarbonato.

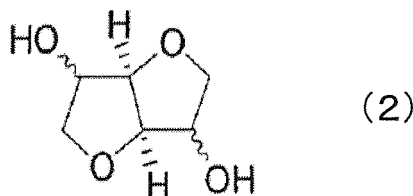
- 60 La expresión "compuesto dihidroxi que es sólido a 25 °C" significa un compuesto dihidroxi que tiene un punto de fusión superior a al menos 25 °C. Este compuesto dihidroxi necesita que nos sea líquido cuando se usa. Este compuesto dihidroxi puede usarse en forma de una fusión, solución o suspensión, por ejemplo, usando el compuesto a una temperatura no inferior al punto de fusión del mismo o usando un disolvente adecuado.

- 65 Por lo tanto, es preferente usar un compuesto que es sólido a 25 °C seleccionado a partir de los compuesto dihidroxi que tienen la estructura representada por la fórmula (1) que se han explicado anteriormente con respecto al método

de almacenamiento de la invención descrito anteriormente (compuesto dihidroxi sólidos según la invención).

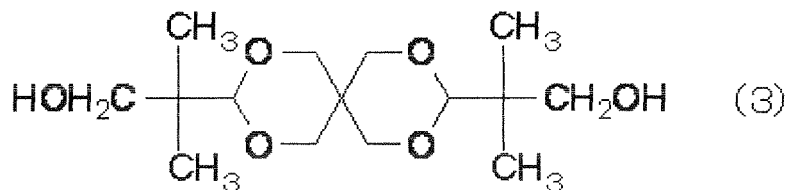
Concretamente, ejemplos del compuesto dihidroxi sólido según la invención son los compuestos dihidroxi sólido según la invención descritos anteriormente los cuales son sólidos a 25 °C. Ejemplos específicos de los mismos incluyen compuestos que tienen una cadena lateral que incluye un anillo aromático y que tienen adicionalmente un grupo éter unido a grupo aromático en la cadena principal, tal como 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-metilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-isopropil-fenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-isobutilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-*tert*-butilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-ciclohexilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-fenilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3,5-dimetilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)-3-*tert*-butil-6-metilfenil)fluoreno y 9,9-bis(4-(3-hidroxi-2,2-dimetilpropoxi)-fenil)fluoreno, bis(hidroxi-alcoxiaril)alcanos tales como bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]metano, bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]difenetano, 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil] etano, 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-1-feniletano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-3-metil-fenil]propano, 2,2-bis[3,5-dimetil-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]propano, 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]ciclohexano, 1,4-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]ciclohexano, 1,3-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]ciclohexano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-3-fenilfenil]-propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-3-isopropilfenil]propano, 2,2-bis[3-*tert*-butil-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]propano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-butano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-4-metilpentano, 2,2-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-octano, 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]decano, 2,2-bis[3-bromo-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]propano y 2,2-bis[3-ciclohexil-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]propano, bis(hidroxi-alcoxiaril)cicloalcanos tales como 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-ciclohexano, 1,1-bis[3-ciclohexil-4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]ciclohexano y 1,1-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]ciclopentano, dihidroxi-alcoxiaril éteres tales como 4,4'-bis(2-hidroxi-etil)difetil éter y 4,4'-bis(2-hidroxi-etoxi)-3,3'-dimetildifenil éter, bishidroxi-alcoxiaril sulfuros tales como 4,4'-bis(2-hidroxi-etoxi)fenil sulfuro y 4,4'-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-3-metilfenil] sulfuro, bishidroxi-alcoxiaril sulfóxidos tales como 4,4'-bis(2-hidroxi-etoxi)fenil sulfóxido y 4,4'-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-3-metilfenil] sulfóxido, bishidroxi-alcoxiaril sulfonas tales como 4,4'-bis(2-hidroxi-etoxi)fenil sulfona y 4,4'-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)-3-metilfenil]sulfona, 1,4-bishidroxi-etoxibenceno, 1,3-bishidroxi-etoxibenceno, 1,2-bishidroxi-etoxibenceno, 1,3-bis[2-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]propil]benceno, 1,4-bis[2-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]propil]benceno, 4,4'-bis(2-hidroxi-etoxi)bifenil, 1,3-bis[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-5,7-dimetil-adamantano, alcoholes de azúcar anhidridos representados por un compuesto dihidroxi representado por la siguiente fórmula (2) y compuestos que tienen una estructura éter cíclica, tales como el espiroglicol representado por la siguiente fórmula general (3). Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

[Quím. 12]



(2)

[Quím. 13]



(3)

Ejemplos del compuesto dihidroxi representado por la fórmula general (2) incluyen isosorbida, isomannida e isoidida, que son estereoisómeros. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos.

De esos compuesto dihidroxi, la isosorbida es la más preferente desde el punto de vista de fácil disponibilidad, facilidad de producción, propiedades ópticas, moldeabilidad y neutralidad de carbono. La isosorbida se obtiene mediante la condensación deshidratante de sorbitol, que se produce a partir de diversos almidones que son recursos abundantes derivados de plantas y están fácilmente disponibles.

La materia prima de policarbonato en la invención puede incluir unidades estructurales derivadas de compuestos dihidroxi distintos del compuesto dihidroxi según la invención (en lo sucesivo a menudo denominado como "otros compuestos dihidroxi"). Ejemplos de los otros compuestos dihidroxi incluyen compuestos de diol alifático tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,5-heptanodiol y 1,6-hexanodiol, compuestos dihidroxi alicíclico tales como 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclododecanodimetanol, pentaciclopentadecanodimetanol, 2,6-decalindimetanol, 1,5-decalindimetanol, 2,3-decalindimetanol, 2,3-norbornanodimetanol, 2,5-norbornanodimetanol y 1,3-adamantanodimetanol y bisfenoles aromáticos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano [= bisfenol A], 2,2-bis(4-

hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dietilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi(3,5-difenil)fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,4'-dihidroxidifenilmetano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-etano, 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, bis(4-hidroxifenil) sulfona, 2,4'-dihidroxidifenil sulfona, bis(4-hidroxifenil) sulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diclorodifenil éter, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi-2-metil)fenil)fluoreno, 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno y 9,9-bis(4-hidroxi-2-metilfenil)fluoreno. Son preferentes de estos desde el punto de vista de propiedades ópticas, disponibilidad y manipulación el 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,2-ciclohexanodimetanol y triclododecanodimetanol.

Mediante el uso de tales otros compuesto dihidroxi, pueden obtenerse los efectos de mejora de flexibilidad, mejora de resistencia al calor, mejora de la moldeabilidad, etc. Sin embargo, cuando la proporción de unidades estructurales derivadas de tales otros compuestos dihidroxi es demasiado elevada, existen casos en los que las propiedades ópticas inherentes disminuyen o la resistencia al calor disminuye. Además, los efectos de la invención se reducen. Por consiguiente, Es preferente que la proporción del compuesto dihidroxi según la invención con respecto al ingrediente de compuesto dihidroxi (suma del compuesto dihidroxi según la invención y los otros compuestos dihidroxi) debe ser el 20 % en moles o superior, preferentemente el 30% en moles o superior, especialmente preferentemente el 50% en moles o superior.

Es esencial al método de preparación de la invención que el compuesto dihidroxi según la invención deba ser sólido a 25 °C. Es preferente que el punto de fusión del mismo deba ser preferentemente 40 °C o superior, más preferentemente 50 °C o superior, especialmente preferentemente 60 °C o superior y sea, en particular, 220 °C o inferior, preferentemente 150 °C o inferior, más preferentemente 120 °C o inferior, especialmente 100 °C o inferior. En el caso en el que el punto de fusión del mismo sea inferior a 40 °C, este compuesto dihidroxi durante la preparación de materia prima tiende a padecer de forma imprevista la unión por fusión o causar obstrucción. Por otro lado, el uso de un compuesto dihidroxi que tiene un punto de fusión superior a 220 °C resulta en problemas, tales como un tono de color defectuoso del policarbonato resultante, debido a la elevada temperatura que es necesaria para la preparación de la materia prima. El punto de fusión de un compuesto dihidroxi puede determinarse a partir del superior de un pico de fusión que aparece cuando el compuesto dihidroxi se calienta a 20 °C/min con un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

El compuesto dihidroxi según la invención puede contener estabilizantes, tales como un agente reductor, antioxidantes, absorbedor de oxígeno libre, estabilizante de luz, antiácido, estabilizante de pH y estabilizante térmico. Es preferente que el compuesto dihidroxi deba contener estabilizantes básicos puesto que el compuesto tiende a alterarse específicamente en condiciones ácidas. Ejemplos de estabilizantes básicos incluyen los hidróxidos, carbonatos, fosfatos, fosfitos, hipofosfitos, boratos y sales de ácido graso de metales en Grupo 1 o Grupo 2 de la tabla periódica en forma larga (Nomenclatura de Química Orgánica Recomendaciones IUPAC 2005) (en lo sucesivo denominado simplemente como "Grupo 1" y "Grupo 2"). Ejemplos de los mismos incluyen adicionalmente compuestos de amonio básico tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetiletilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de trimetilfenilamonio, hidróxido de trimetilmetilamonio, hidróxido de trietilbencilamonio, hidróxido de trietilfenilamonio, hidróxido de tributilbencilamonio, hidróxido de tributilfenilamonio, hidróxido de tetrafenilamonio, hidróxido de benciltrifenilamonio, hidróxido de metiltrifenilamonio y hidróxido de butiltrifenilamonio y compuestos amina tales como 4-aminopiridina, 2-aminopiridina, N,N-dimetil-4-aminopiridina, 4-dietilaminopiridina, 2-hidroxipiridina, 2-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, 2-dimetilaminoimidazol, 2-metoxiimidazol, imidazol, 2-mercaptoimidazol, 2-metilimidazol y aminoquinolina. De estos, es preferente el fosfato o fosfito de sodio o potasio desde el punto de vista del efecto del mismo y la facilidad de retirada del mismo mediante destilación que se describirá a continuación. De estos son preferentes el hidrogenofosfato de disodio y el fosfito de hidrógeno disódico.

El contenido de esos estabilizantes básicos no está particularmente limitado. Sin embargo, un contenido demasiado bajo de los mismos no produce ningún efecto, mientras que un contenido demasiado alto de los mismos puede alterar en lugar de estabilizar el compuesto dihidroxi. Por consiguiente, el contenido de estabilizantes básicos es generalmente el 0,0001-1 % en peso, preferentemente el 0,001-0,1 % en peso, basándose en el compuesto dihidroxi según la invención.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi que contiene esos estabilizantes básicos se usa como una materia prima de policarbonato sin retirar los estabilizantes del mismo, los estabilizantes mismos funcionan como un catalizador de polimerización, haciendo difícil controlar la tasa de polimerización y calidad. Por lo tanto, es preferente retirar los estabilizantes básicos con una resina de intercambio iónico o mediante destilación, etc. antes de que se use el compuesto dihidroxi.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención es uno que tiene una estructura de éter cíclico, por ejemplo, isosorbida, este compuesto dihidroxi tiende a oxidarse gradualmente por el oxígeno. Por lo tanto, es importante en la manipulación para el almacenamiento o durante la producción que se evite la descomposición por oxígeno, por ejemplo, evitando la introducción de agua o usando un absorbedor de oxígeno libre o manipulando el compuesto dihidroxi en una atmósfera de nitrógeno. La oxidación de la isosorbida genera productos de descomposición que incluyen ácido fórmico. En el caso en el que la isosorbida contiene estos productos de

descomposición, por ejemplo, se usa para producir un policarbonato, no solo el policarbonato resultante tiene un color y unas propiedades considerablemente defectuosas, sino que también los productos de descomposición incluyen en la reacción de polimerización, haciendo posible obtener un polímero de alto peso molecular. El uso de tal isosorbida es, por lo tanto, indeseable.

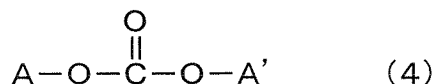
Es preferente que el compuesto dihidroxi según la invención se deba purificar mediante destilación, antes de ser usado como una materia primera de policarbonato, para obtener el compuesto dihidroxi que no contiene esos productos de descomposición por oxidación y retirar los estabilizantes básicos. La destilación en este caso puede ser destilación simple o destilación continua y no queda particularmente limitada. En particular, es preferente formar una atmósfera de gas inerte, tal como argón o nitrógeno y, a continuación, llevar a cabo la destilación a presión reducida. Desde el punto de vista de inhibir la alteración térmica lo máximo posible, es preferente realizar la destilación a 250 °C o inferior, preferentemente 200 °C o inferior, especialmente 180 °C o inferior.

Mediante la purificación de tal destilación, el contenido de ácido fórmico del compuesto dihidroxi según la invención puede reducirse a 20 ppm en peso o inferior, preferentemente 10 ppm en peso o inferior, especialmente preferente 5 ppm en peso o inferior.

Como resultado, se puede producir un policarbonato excelente en tono de color y estabilidad térmica sin afectar la polimerizabilidad. El contenido de ácido fórmico se determina mediante cromatografía iónica.

En el método de preparación de la invención, los compuestos dihidroxi descritos anteriormente se mezclan con un diéster de ácido carbónico con las condiciones de una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa y un período de 0,5 a 30 horas y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato. Mediante el uso de la materia prima preparada, puede producirse un policarbonato mediante el denominado método de transesterificación. Ejemplos del diéster de ácido carbónico a usar en el método de preparación de la invención incluyen generalmente diésteres representados por la siguiente fórmula general (4).

[Quím. 14]



(En la fórmula general (4), A y A' son un grupo alifático que tiene 1-18 átomos de carbono y puede tener un sustituyente o un grupo aromático que puede tener un sustituyente, siempre y cuando A y A' sean iguales o diferentes).

Ejemplos de los diésteres de ácido carbónico representados por la fórmula general (4) carbonato de difenilo, carbonatos de difenilo sustituidos representados por carbonato de ditolilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de di-t-bulito. Sin embargo, son preferentes el carbonato de difenilo y los carbonatos de difenilo sustituidos. Es especialmente preferente el carbonato de difenilo. Uno de estos diésteres de ácido carbónico puede usarse solo, o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos. Existen casos en los que los ésteres de ácido carbónicos contienen impurezas tales como, por ejemplo, iones de cloruro. Por lo tanto, es preferente usar un diéster de ácido carbónico purificado mediante, por ejemplo, destilación.

Es esencial al método de preparación de la invención que el compuesto dihidroxi según la invención deba ser mezclado con un diéster de ácido carbónico fundido y usarse la mezcla resultante como materia prima para un policarbonato.

El compuesto dihidroxi según la invención puede ser mezclado, en el estado sólido original, con un diéster de ácido carbónico fundido o puede llevarse al estado de una fusión, solución o suspensión y, a continuación mezclarse con un diéster de ácido carbónico fundido. Sin embargo, desde el punto de vista de idoneidad para su estabilidad de funcionamiento y de alimentación, es preferente que el compuesto dihidroxi se lleve al estado de una fusión, solución o suspensión y, a continuación mezclarse con un diéster de ácido carbónico fundido. Desde el punto de vista de cuantitividad, es preferente mezclar el compuesto dihidroxi como una fusión.

Desde el punto de vista de evitar la deterioración, es preferente que la operación de fusión, disolución o suspensión del compuesto dihidroxi según la invención se realice en una atmósfera que tenga una concentración de oxígeno del 10 % en volumen o inferior, preferentemente del 0,0001-10 % en volumen, en particular del 0,0001-5 % en volumen, especialmente del 0,0001-1 % en volumen.

En el caso de mezclar el compuesto dihidroxi según la invención en estado sólido con un diéster de ácido carbónico fundido, debe hacerse uso de un método en el cual el compuesto dihidroxi en estado sólido se alimente al diéster de ácido carbónico fundido, un método en el que el diéster de ácido carbónico fundido se alimente al compuesto dihidroxi en estado sólido o un método en el que los dos ingredientes se alimentan simultáneamente. Sin embargo,

desde el punto de vista de los efectos de la invención, es preferente alimentar el compuesto dihidroxi en estado sólido al diéster de ácido carbónico fundido.

El carbonato de difenilo, que es un diéster de ácido carbónico típico, tiene un punto de fusión de aproximadamente 80 °C. Cuando se usa un material básico que tiene una estabilidad térmica pobre, tal como el compuesto dihidroxi según la invención, puede prepararse una materia prima a una temperatura relativamente baja disolviendo este compuesto en un diéster de ácido carbónico fundido. Como resultado, la polimerizabilidad puede impedirse que se vea afectada por la deterioración térmica y el policarbonato como producto final puede impedirse que tenga un color. Además, cuando un diéster de ácido carbónico se mezcla de antemano con un compuesto dihidroxi que tiene un punto de fusión bajo, esta mezcla puede tener un punto de fusión inferior. Para mezclar esta mezcla con el compuesto dihidroxi según la invención es eficaz desde el punto de vista de reducción de la historia térmica.

La temperatura a la cual el compuesto dihidroxi según la invención se mezcla con un diéster de ácido carbónico fundido es generalmente de 70 °C o superior, preferentemente 80 °C o superior, más preferentemente 90 °C o superior. El límite superior del mismo es generalmente 240 °C o inferior, preferentemente 200 °C o inferior, más preferentemente 150 °C o inferior. En particular, es adecuada una temperatura de 100°C a 120°C. En el caso en que la temperatura sea demasiado baja, la tasa de disolución es baja y no solo necesita un equipamiento excesivo sino que también resulta a menudo en problemas tales como solidificación. Temperaturas demasiado elevadas resultan en deterioración térmica del compuesto dihidroxi.

Desde el punto de vista de evitar la deterioración, es preferente que la operación de mezcla del compuesto dihidroxi según la invención con un diéster de ácido carbónico fundido se deba realizar en una atmósfera que tenga una concentración de oxígeno del 10 % en volumen o inferior, preferentemente del 0,0001-10 % en volumen, en particular del 0,0001-5 % en volumen, especialmente del 0,0001-1 % en volumen.

La tasa a la cual el compuesto dihidroxi según la invención se mezcla con un diéster de ácido carbónico fundido no queda limitada en particular. Sin embargo, cuando el peso de la fusión de diéster de ácido carbónico, en términos de partes en peso, se expresa por A y la tasa de alimentación del compuesto dihidroxi según la invención, en términos de partes en peso por hora, se expresa por B, es preferente, de este modo, que A y B cumplan $B \leq 6A$, más preferentemente $B \leq 4A$, especialmente $B \leq 3A$. A este respecto, en el caso en el que el diéster de ácido carbónico se ha mezclado con otros monómeros, etc., A representa la cantidad en partes en peso del diéster de ácido carbónico únicamente. En el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención se ha llevado al estado de una solución o suspensión, la tasa neta de alimentación del compuesto dihidroxi excluyendo el disolvente o medio de dispersión, en términos de partes en peso por hora, se expresa por B.

En el caso de alimentación continua, la tasa de alimentación es el promedio de las tasas de alimentación en el mismo. En el caso de alimentación intermitente, una tasa de alimentación se determina mediante la división del peso del compuesto dihidroxi que se ha alimentado en la operación de alimentación anterior por el período de tiempo desde el inicio de la operación de alimentación anterior hasta el inicio de la operación de alimentación posterior.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención se alimenta directamente a un diéster de ácido carbónico fundido, el compuesto dihidroxi según la invención no se disuelve fácilmente cuando la tasa de alimentación es demasiado alta. De este modo, esta operación proporciona una materia prima desigual y causa la transmisión de una historia térmica innecesaria. También en el que el compuesto dihidroxi según la invención se alimenta como una fusión, solución o suspensión a una tasa de alimentación demasiado alta, se produce la absorción térmica cuando se mezcla con el diéster de ácido carbónico. Como resultado, los contenidos pueden solidificarse y causar un fallo en el aparato. Por otro lado, tasas demasiado bajas de alimentación necesitan un aparato excesivamente grande o resultan en una gran historia térmica.

Es preferente que el compuesto dihidroxi según la invención en un estado sólido deba tener una densidad a granel promedio de generalmente 200-1.000 kg/m³, especialmente de 300 -900 kg/m³, en particular 500-900 kg/m³. La expresión densidad a granel promedio significa un promedio de las densidades a granel de tres partes de 1 kg obtenidas muestreando de forma arbitraria el compuesto dihidroxi en estado sólido. En el caso en el que la densidad a granel promedio del mismo es inferior a 200 kg/m³, no se obtiene una tasa de alimentación estable y esto da como resultado una irregularidad en la tasa de reacción de polimerización o forma una causa de la exposición de polvo. Existen casos en los que el compuesto dihidroxi según la invención se vuelve parcialmente macizo debido a la influencia de una ligera cantidad de agua, estabilizantes, etc. contenidos en el mismo o debido al método de transporte, etc. y por lo tanto, tiene una densidad a granel promedio que supera los 1.000 kg/m³. En tales casos, es preferente triturar la masa sólida con un molino de martillos, un picador de martillos, una cortadora, un molino de Fitz, molino de chorro, picador de caucho o similares para regular la densidad a granel promedio del compuesto dihidroxi a un valor dentro de este intervalo.

También es preferente que el compuesto dihidroxi en estado sólido según la invención debe recibirse con una tolva que tenga un ángulo de conicidad de fondo de 120 grados o inferior, preferentemente 90 grados o inferior, más preferentemente 70 grados o inferior y que la atmósfera deba ser regulada, mientras que se mantiene el estado sólido, para tener una concentración de oxígeno del 10 % en volumen o inferior, preferentemente el 5 % en volumen

o inferior, especialmente preferentemente del 2 % en volumen o inferior, mediante, por ejemplo, reemplazo con un gas inerte, antes de que el compuesto dihidroxi se lleve al estado de una fusión, solución o suspensión. En el que el compuesto dihidroxi en estado sólido según la invención se funde, es preferente que una pequeña cantidad de una fusión del compuesto dihidroxi deba prepararse de antemano y el compuesto dihidroxi en estado sólido se añada gradualmente al mismo para minimizar la deterioración térmica.

Con respecto a la temperatura en la que el compuesto dihidroxi en estado sólido según la invención se funde, es preferente regular la temperatura interna para que se encuentre en el intervalo del punto de fusión del compuesto dihidroxi a (punto de fusión + 50 °C), especialmente desde el punto de fusión a (punto de fusión + 30 °C), en particular desde el punto de fusión a (punto de fusión + 20 °C), para minimizar la deterioración térmica y evitar que los contenidos se solidifiquen.

La tasa en la que el compuesto dihidroxi sólido según la invención se alimenta no queda particularmente limitada. Sin embargo, cuando el peso del compuesto dihidroxi fundido de antemano, en términos de partes en peso, se expresa mediante C y la tasa de alimentación del compuesto dihidroxi en estado sólido, en términos de partes en peso por hora, se expresa por D, es preferente, de este modo, que C y D deban cumplir $D \leq 6C$, más preferentemente $D \leq 4C$, especialmente $D \leq 3C$. Tasas de alimentación demasiado elevadas resultan en la solidificación del contenido porque el compuesto dihidroxi en estado sólido según la invención frecuentemente absorbe calor cuando se funde. Como resultado, la solidificación forma una casa de un fallo de aparato o la transmisión de una historia térmica innecesaria. Tasas demasiado bajas de alimentación necesitan un aparato excesivamente grande o resultan en una gran historia térmica.

En el caso de alimentación continua, la tasa de alimentación es el promedio de las tasas de alimentación en el mismo. En el caso de alimentación intermitente, una tasa de alimentación se determina mediante la división del peso del compuesto dihidroxi en estado sólido que se ha alimentado en la operación de alimentación anterior por el período de tiempo desde el inicio de la operación de alimentación anterior hasta el inicio de la operación de alimentación posterior.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención tiene un punto de fusión de 150 °C o inferior, especialmente 100 °C o inferior, es preferente mezclar este compuesto dihidroxi en la forma de una fusión con un diéster de ácido carbónico, porque este compuesto dihidroxi puede manipularse a bajar temperaturas que tienden menos a causar deterioración térmica. También es preferente que el compuesto dihidroxi debe purificarse mediante destilación antes de ser sometido a polimerización tal como se ha indicado en el presente documento anteriormente.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención tiene un elevado punto de fusión, es preferente que este compuesto dihidroxi deba mezclarse con un diéster de ácido carbónico después de que el compuesto dihidroxi se haya llevado a un estado de solución o suspensión. No existen limitaciones particulares sobre disolventes o medios de dispersión útiles en este caso. Sin embargo, es preferente agua desde el punto de vista de facilidad de separación/retiración en la etapa de polimerización y minimizar una influencia sobre la calidad del policarbonato.

También, en el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención se mezcla con un diéster de ácido carbónico después de haberse llevado al estado de una fusión, solución o suspensión, la tasa de alimentación es preferentemente la misma que se ha descrito anteriormente. Concretamente, cuando el peso de la fusión de diéster de ácido carbónico, en términos de partes en peso, se expresa por A y la tasa de alimentación del compuesto dihidroxi según la invención, en términos de partes en peso por hora, se expresa por B, es preferente, de este modo, que A y B cumplan $B \leq 6A$, más preferentemente $B \leq 4A$, especialmente $B \leq 3A$. A este respecto, en el caso en el que el diéster de ácido carbónico se ha mezclado con otros monómeros, etc., A representa la cantidad en partes en peso del diéster de ácido carbónico únicamente. En el caso en el que el compuesto dihidroxi según la invención se ha llevado al estado de una solución o suspensión, la tasa neta de alimentación del compuesto dihidroxi excluyendo el disolvente o medio de dispersión, en términos de partes en peso por hora, se expresa por B.

En general, se produce un fenómeno endotérmico cuando el compuesto dihidroxi según la invención se mezcla con un diéster de ácido carbónico. Debido a ello, dos tasas de alimentación elevadas resultan en la precipitación o solidificación de los contenidos.

En el método de preparación de la invención, los otros compuestos dihidroxi descritos anteriormente también pueden mezclarse con el diéster de ácido carbónico del mismo modo que para el compuesto dihidroxi según la invención.

En el método de preparación de la invención, es preferente que el diéster de ácido carbónico debe usarse en una relación molar de 0,90 a 1,20, en términos de la relación molar del diéster de ácido carbónico con respecto al ingrediente de compuesto dihidroxi completo a ser sometido a reacción. La relación molar del mismo es más preferentemente de 0,95 a 1,10. En el caso en el que la relación molar del mismo sea inferior a 0,90, el policarbonato producido tiene una cantidad aumentada de grupos OH terminales y, de este modo, tiene una estabilidad térmica defectuosa o no se obtiene un polímero de elevado peso molecular. En el caso en el que la relación molar del mismo sea superior a 1,20, la tasa de reacción de transesterificación disminuye cuando la reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones y es difícil de producir un policarbonato que tenga un peso molecular deseado. Además, el

poli carbonato producido tiene un contenido aumentado del diéster de ácido carbónico residual y este diéster de ácido carbónico residual es una causa de hedor durante el moldeado o en artículos moldeados. Tales relaciones molares demasiado altas son, por lo tanto, indeseables.

- 5 Una realización preferente de la invención se explica a continuación con referencia a los dibujos. Sin embargo, la invención no debe interpretarse como quedar limitada a la realización.

En la Fig. 1, el número 1 indica una tolva receptora para un compuesto dihidroxi en estado sólido, 2 un alimentador pesométrico, 3 un tanque de agitación equipado con una camisa y 4 una línea de descarga.

10 El compuesto dihidroxi en estado sólido se tritura según la necesidad y se alimenta a la tolva receptora (1). La tolva receptora (1) tiene un ángulo de conicidad de fondo de preferentemente 120 grados o inferior y está equipada con un aparato (no se muestra) que evacúa el interior de la tolva (1) y reemplaza la atmósfera con nitrógeno. Después de la recepción del compuesto dihidroxi en estado sólido, se repite la evacuación y el reemplazo con nitrógeno para reducir la concentración de oxígeno dentro de la tolva. La atmósfera en el tanque de agitación (3) se repite de antemano con nitrógeno para mantener la concentración de oxígeno dentro del mismo a un 1 % en volumen o inferior. El tanque de agitación (3) en este estado se calienta y se coloca un compuesto dihidroxi fundido en el mismo como primera alimentación líquida. Posteriormente, mientras se regula el tanque de agitación (3) para tener una temperatura dentro de un intervalo dado, el compuesto dihidroxi en estado sólido se alimenta con el alimentador pesométrico (2). En esta operación, se realiza agitación o burbujeo de nitrógeno según la necesidad para fundir de forma uniforme los contenidos. Tras completarse la fusión, la fusión se alimenta a la siguiente etapa, preferentemente una etapa de destilación/purificación, mediante la línea de descarga (4). En el caso en el que el compuesto dihidroxi se funde a una tasa suficientemente alta, debe hacerse uso de un método en el cual el compuesto dihidroxi en estado sólido se alimenta de forma continua y la fusión resultante se descarga continuamente con la alimentación.

El compuesto dihidroxi que se ha fundido y opcionalmente purificado mediante destilación se envía a un tanque de almacenamiento (5) equipado con una camisa de medio de calor mediante una línea (5A) como se muestra en la Fig. 2. Sin embargo, un diéster de ácido carbónico alimentado en un estado fundido se envía a través de una línea (6A) a un tanque de almacenamiento (6) equipado con una camisa de medio de calor y se envía en una cantidad dada a través de una línea (6B) a un tanque de preparación de materia prima (9) equipado con una camisa de medio de calor y un agitador mientras que se mide la cantidad del diéster de ácido carbónico con una bomba de suministro constante (no se muestra) o un flujómetro (no se muestra). El compuesto dihidroxi en estado fundido se envía en una cantidad dada desde el tanque de almacenamiento (5) al tanque de preparación de materia prima (9) mientras que se mide la cantidad del mismo con una bomba de suministro constante (no se muestra) o un flujómetro (no se muestra). Este compuesto dihidroxi en estado fundido se mezcla de forma uniforme con el diéster de ácido carbónico por medio del agitador mientras que se regula la temperatura interna con la camisa, y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato. Una pluralidad de tanques de almacenamiento (5) puede disponerse para alimentar otros compuestos dihidroxi. Según la necesidad, el compuesto dihidroxi en estado sólido se recibe con una tolva (7) y, después del reemplazo opcional con un gas inerte, este compuesto dihidroxi se alimenta al diéster de ácido carbónico dentro del tanque de preparación de materia prima a través de una línea (7A) con un alimentador pesométrico (8) y se disuelve y mezcla con el diéster de ácido carbónico. La materia prima que ha sido preparada se analiza, según la necesidad, para una relación molar entre el compuesto dihidroxi y el diéster de ácido carbónico. Posteriormente, la materia primera se envía a través de una línea (9A) a un tanque de almacenamiento de materia prima (10) equipado con una camisa y, a continuación, se alimenta a un tanque de polimerización a través de una línea (10A). Las líneas (5A), (5B), (6A), (6B), (9A) y (10A) están aisladas térmicamente o calentadas a tal grado que el contenido no se solidifica y se dispone un filtro para retirar materia extraña se dispone en la línea (10A) según la necesidad. Las temperaturas en las que estas líneas se mantienen mediante aislamiento térmico o calentamiento pueden determinarse mientras que se tienen en cuenta los tipos y cantidades de monómeros como los contenidos. Para evitar la solidificación de los contenidos, es necesario que la temperatura para cada línea no debe ser inferior que el punto de fusión del monómero o mezcla monomérica como los contenidos. Desde el punto de vista de evitar la alteración de los contenidos, la temperatura a la que se mantiene cada línea mediante aislamiento térmico o calentamiento no es superior a (el punto de fusión + 100 °C), más preferentemente no superior a (el punto de fusión + 50 °C), especialmente preferentemente no superior a (el punto de fusión + 30 °C). La mezcla del diéster de ácido carbónico fundido con el compuesto dihidroxi puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua.

Puede añadirse un catalizador de polimerización al tanque de preparación de materia prima (9) o tanque de almacenamiento de materia prima (10) o puede añadirse directamente al tanque de polimerización. Sin embargo, desde el punto de vista de una alimentación estable y un control de polimerización, es preferente disponer una línea de alimentación de catalizador (no se muestra) en algún lugar de la línea (10A) y alimentar un catalizador a través de la línea de alimentación de catalizador.

(C) Método de producción de policarbonato

A continuación se explica el método de producción de un policarbonato de la invención.

- 5 En el método de producción de un policarbonato de la invención, un ingrediente de compuesto dihidroxi que incluye al menos un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula y un diéster de ácido carbónico se someten como materias primas a transesterificación para producir un policarbonato.

10 Es preferente utilizar, como materia prima para un policarbonato, bien (A) el compuesto dihidroxi obtenido mediante el método de almacenamiento de la invención descrito anteriormente o bien (B) la materia prima que incluye un compuesto dihidroxi y un diéster de ácido carbónico y obtenida mediante el método de preparación de una materia prima de policarbonato de la invención descrito anteriormente. Sin embargo, no quedan limitadas las materias primas útiles a estas.

15 El método de producción de un policarbonato de la invención que está caracterizado por que al menos un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la fórmula (1) se usa como un ingrediente esencial y se mezcla durante un período de tiempo dado a una temperatura específica y una presión específica se explica a continuación como un método especialmente preferente entre el método de producción de policarbonato de la invención. Sin embargo, la invención no debe interpretarse como quedar limitada a la misma.

20 El método de producción de un policarbonato de la invención (en lo sucesivo a menudo denominado como "método de producción de la invención") es un método de producción de un policarbonato a partir de un ingrediente de compuesto dihidroxi que incluye al menos un compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula y a partir de un diéster de ácido carbónico, y se caracteriza por mezclar el
25 compuesto dihidroxi que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula (en lo sucesivo a menudo denominado como "compuesto dihidroxi (I)") con el diéster de ácido carbónico en un estado fundido a una temperatura de 70 °C a 240 °C y una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa durante un período de 0,5 horas a 30 horas y, a continuación, causando una reacción de transesterificación para proceder a una presión inferior a 0,06 MPa para producir un policarbonato.

30 En el método de producción de la invención, la expresión "ingrediente de compuesto dihidroxi" significa la suma de todos los compuesto dihidroxi que sirven como materia prima para un policarbonato. La expresión "estado fundido" indica el estado fundido de un monómero de materia prima que tiene una temperatura no inferior al punto de fusión del mismo. Sin embargo, la expresión no indica específicamente la necesidad de un tratamiento térmico. Por
35 ejemplo, diésteres de ácido carbónico que son líquidos a temperaturas normales se usan según son sin ser sometidos a tratamiento térmico. En el método de producción de la invención, el término "presión" indica la denominada presión absoluta, que se basa al vacío.
[Quím. 15]

40 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ (1)

(La estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye.)

45 En el método de producción de la invención, la temperatura en la que se mezclan los ingredientes juntos (en lo sucesivo a veces denominada como "temperatura de mezcla") es generalmente de 70-240 °C, preferentemente de 80-150 °C, especialmente preferentemente 90-120 °C. Cuando la temperatura de mezcla es inferior a 70 °C, los ingredientes se mezclan juntos a una baja velocidad y existe la posibilidad de que se produzca la precipitación del/
50 de los monómero(s) de materia prima (el ingrediente de compuesto dihidroxi y/o el diéster de ácido carbónico). Por otro lado, las temperaturas de mezcla que superan los 240 °C son indeseables puesto que tales elevadas temperaturas hacen que el compuesto dihidroxi se deteriore térmicamente. Cuando la temperatura de mezcla es, en particular, 80-120 °C, el ingrediente de compuesto dihidroxi se mezcla de forma uniforme con el diéster de ácido carbónico en un período de tiempo corto sin ser sometido a deterioración térmica.

55 La presión interna del tanque durante la mezcla (en lo sucesivo a veces denominada como "presión de mezcla") es generalmente de 0,06-0,20 MPa, preferentemente del 0,09-0,12 MPa.

60 En el caso en el que la presión de mezcla sea inferior a 0,06 MPa, se produce la volatilización monomérica y esto da como resultado un cambio en la relación molar de la materia prima, haciendo posible la obtención de un polímero que tiene un peso molecular suficiente o causa la obstrucción de una parte de la salida de aire, etc. Por otro lado, en el caso en el que la presión de mezcla supere 0,20 MPa, no solo el tanque de preparación de materia prima sino también el aparato que incluye el equipamiento se requiere que tengan una estructura resistente a la presión, resultando en un tamaño del aparato excesivamente grande y es necesaria una operación complicada.

65 El tiempo de mezcla para una mezcla uniforme de los monómeros de materia prima es de 0,5 horas a 30 horas, preferentemente de 1,0-20 horas, especialmente preferente del 1,0-10 horas. La expresión "tiempo de mezcla" en la invención tiene los siguientes significados. Cuando los monómeros se mezclan de forma discontinua, la expresión se

refiere al período de tiempo desde la alimentación del compuesto dihidroxi y el diéster de ácido carbónico a un tanque equipado con un agitador hasta la descarga de la mezcla resultante desde el tanque. Cuando los ingredientes se mezclan de forma continua, la expresión se refiere a un tiempo de residencia promedio desde la alimentación del compuesto dihidroxi y el diéster de ácido carbónico a un tanque equipado con un agitador hasta la

5

Si el ingrediente de compuesto dihidroxi puede o no mezclarse de forma uniforme con un diéster de ácido carbónico mediante la constitución del método de producción de la invención no ha quedado completamente claro. Sin embargo, Se piensa que cuando el ingrediente de compuesto dihidroxi se mezcla con un diéster de ácido carbónico durante un período de tiempo dado (de 0,5 horas a 30 horas) a la temperatura (70-240 °C) y presión (0,06-0,20 MPa), a continuación, parte del compuesto dihidroxi (I) reacciona con el diéster de ácido carbónico para proporcionar un oligómero, y este oligómero funciona como un agente compatibilizante para acelerar la mezcla del ingrediente de compuesto dihidroxi con el diéster de ácido carbónico. Por consiguiente, en el caso en el que la temperatura de mezcla, presión de mezcla o tiempo de mezcla se encuentra fuera del intervalo según la invención, las materias primas no se mezclan de forma uniforme y se vuelve complicado llevar a cabo de forma estable la reacción de polimerización. Especialmente cuando la mezcla de materia prima se alimenta de forma continua desde la capa de mezcla de materia prima al tanque de reacción, un ingrediente se alimenta excesivamente y, por lo tanto, se vuelve complicado producir un policarbonato que tenga un peso molecular deseado.

10

15

20

Como compuesto dihidroxi (I), se hace uso de un compuesto dihidroxi que tiene al menos la estructura representada por la fórmula general (1) en la molécula. Ejemplos del mismo son los mismos que los ejemplos del compuesto dihidroxi sólido según la invención que se ha mostrado anteriormente. Uno de estos compuestos dihidroxi puede usarse solo, o puede usarse una combinación de dos o más de los mismos.

25

De tales compuestos dihidroxi (I), la isosorbida es la más preferente desde el punto de vista de fácil disponibilidad, facilidad de producción, propiedades ópticas, moldeabilidad y neutralidad de carbono. La isosorbida se obtiene mediante la condensación deshidratante de sorbitol, que se produce a partir de diversos almidones que son recursos abundantes derivados de plantas y están fácilmente disponibles. Desde el punto de vista de propiedades ópticas, es preferente el 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno.

30

El compuesto dihidroxi (I) normalmente es un sólido a 25 °C. Es preferente que el punto de fusión del mismo debe ser preferentemente 40 °C o superior, más preferentemente 50 °C o superior, especialmente preferentemente 60 °C o superior y sea, en particular, 220 °C o inferior, preferentemente 150 °C o inferior, más preferentemente 120 °C o inferior, especialmente 100 °C o inferior. En el caso en el que el punto de fusión del mismo sea inferior a 40 °C, este compuesto dihidroxi durante la preparación de materia prima tiende a padecer de forma imprevista la unión por fusión o causar obstrucción. Por otro lado, el uso de un compuesto dihidroxi que tiene un punto de fusión superior a 220 °C resulta en problemas, tales como un tono de color defectuoso del policarbonato resultante, debido a la elevada temperatura que es necesaria para la preparación de la materia prima. El punto de fusión de un compuesto dihidroxi puede determinarse a partir del superior de un pico de fusión que aparece cuando el compuesto dihidroxi se calienta a 20 °C/min con un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

40

Al igual que el compuesto dihidroxi sólido según la invención, el compuesto dihidroxi (I) puede contener estabilizantes, tales como un agente reductor, antioxidantes, absorbedor de oxígeno libre, estabilizante de luz, antiácido, estabilizante de pH y estabilizante térmico. Es preferente que el compuesto dihidroxi (I) deba contener estabilizantes básicos puesto que el compuesto tiende a alterarse específicamente en condiciones ácidas. Como los estabilizantes básicos, puede hacerse uso de los mismos estabilizantes que los usados para el compuesto dihidroxi sólido según la invención. De estos, es preferente el fosfato o fosfito de sodio o potasio desde el punto de vista del efecto del mismo y la facilidad de retirada del mismo mediante destilación que se describirá a continuación. De estos son preferentes el hidrogenofosfato de disodio y el fosfito de hidrógeno disódico.

50

El contenido de esos estabilizantes básicos no está particularmente limitado. Sin embargo, un contenido demasiado bajo de los mismos no produce ningún efecto, mientras que un contenido demasiado alto de los mismos puede alterar en lugar de estabilizar el compuesto dihidroxi. Por consiguiente, es generalmente preferente usar estabilizantes básicos en la misma proporción en peso que para el compuesto dihidroxi sólido según la invención.

55

En el caso en el que el compuesto dihidroxi (I) que contiene esos estabilizantes básicos se usa como una materia prima de policarbonato sin retirar los estabilizantes del mismo, los estabilizantes mismos funcionan como un catalizador de polimerización, haciendo difícil controlar la tasa de polimerización y calidad. Por lo tanto, es preferente retirar los estabilizantes básicos con una resina de intercambio iónico o mediante destilación, etc. antes de que se use el compuesto dihidroxi (I).

60

En el caso en el que el compuesto dihidroxi es uno que tiene una estructura de éter cíclico, por ejemplo, isosorbida, este compuesto dihidroxi tiende a oxidarse gradualmente por el oxígeno. Por lo tanto, es preferente que este compuesto dihidroxi (I) deba manipularse en condiciones tales como las descritas anteriormente con respecto al caso en el que el compuesto dihidroxi sólido según la invención es un compuesto dihidroxi que tiene una estructura éter cíclico, por ejemplo, isosorbida.

65

En el método de producción de la invención, el ingrediente de compuesto dihidroxi para una materia prima de policarbonato puede incluir un compuesto dihidroxi alifático y/o alicíclico (en lo sucesivo a menudo denominado como "compuesto dihidroxi (II)) además del compuesto dihidroxi (I). También es preferente el uso de este compuesto dihidroxi (II).

5 El compuesto dihidroxi (II) es compatible con el compuesto dihidroxi (I) y el diéster de ácido carbónico que son otras materias primas de policarbonato según la invención. El compuesto dihidroxi (II), por lo tanto, funciona como un tensioactivo y, de este modo, tiene el efecto de acelerar la mezcla de todas las materias primas de policarbonato.

10 Ejemplos del compuesto dihidroxi (II) incluye compuestos dihidroxi alifáticos tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,5-heptanodiol y 1,6-hexanodiol, glicoles de oxialquileo tales como dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol y compuestos dihidroxi alicíclicos tales como 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triclododecanodimetanol, pentaciclopentadecanodimetanol, 2,6-decalindimetanol, 1,5-decalindimetanol, 2,3-decalindimetanol, 2,3-norbornanodimetanol, 2,5-norbornanodimetanol y 1,3-adamantanodimetanol. Son especialmente preferentes de estos desde el punto de vista de propiedades ópticas, disponibilidad y manipulación el 1,3-propanodiol como compuesto dihidroxi alifático y 1,4-ciclohexanodimetanol y/o triclododecanodimetanol como un compuesto dihidroxi alicíclico.

20 El uso del compuesto dihidroxi (II) no solo es eficaz en la aceleración de la mezcla de materias primas de policarbonato tal como se ha mencionado anteriormente sino también puede producir efectos de mejora de flexibilidad, mejora de resistencia al calor, mejora de la moldeabilidad, etc. Sin embargo, cuando la proporción de unidades estructurales derivadas del compuesto dihidroxi (II) es demasiado elevada, existen casos en los que las propiedades ópticas inherentes disminuyen o la resistencia al calor disminuye. Por consiguiente, es preferente que la proporción del compuesto dihidroxi (I) con respecto a la suma del compuesto dihidroxi (I) y el compuesto dihidroxi (II) debe ser el 20 % en moles o superior, preferentemente el 30% en moles o superior, especialmente el 50% en moles o superior.

30 El compuesto dihidroxi (II) puede contener los mismos estabilizantes que aquellos para el compuesto dihidroxi (I), tales como un agente reductor, antioxidantes, absorbedor de oxígeno libre, absorbedor de luz, antiácido, estabilizante de pH y estabilizante térmico, siempre y cuando estos estabilizantes no disminuyan los efectos de la invención.

35 En el caso en el que el compuesto dihidroxi (II) contiene los estabilizantes básicos como el compuesto dihidroxi (I), el contenido de los mismos es generalmente el 0,0001-1 % en peso, preferentemente el 0,001-0,1 % en peso, basándose en el compuesto dihidroxi (II).

40 Las unidades estructurales derivadas de compuesto dihidroxi distintos al compuesto dihidroxi (I) y el compuesto dihidroxi (II) (en lo sucesivo a menudo denominado como "otros compuestos dihidroxi") pueden usarse como materia prima de policarbonato siempre y cuando no frustren el objeto de la invención.

45 Cuando se usan otros compuestos dihidroxi, estos compuesto dihidroxi funcionan como agente compatibilizante. Debido a ello, incluso cuando el compuesto dihidroxi (II) no está presente, las materias primas pueden homogeneizarse. Sin embargo, cuando la proporción de unidades estructurales derivadas de los otros compuestos dihidroxi es demasiado elevada, existen casos en los que las propiedades ópticas inherentes disminuyen o la resistencia al calor disminuye. Por consiguiente, es preferente que la proporción del compuesto dihidroxi (I) con respecto al ingrediente de compuesto dihidroxi (suma del compuesto dihidroxi (I), el compuesto dihidroxi (II) y los otros compuestos dihidroxi) debe ser el 20 % en moles o superior, preferentemente el 30% en moles o superior, especialmente el 50% en moles o superior.

50 Ejemplos de los otros compuestos dihidroxi incluyen bisfenoles aromáticos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano [= bisfenol A], 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dietilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi(3,5-difenil)fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,4'-dihidroxidifenilmetano, bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-etano, 3,3-bis(4-hidroxifenil)pentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, bis(4-hidroxifenil) sulfona, 2,4'-dihidroxidifenil sulfona, bis(4-hidroxifenil) sulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diclorodifenil éter y 4,4'-dihidroxi-2,5-dietoxidifenil éter.

60 Desde el punto de vista de obtención de una transparencia especialmente elevada, es preferente que el ingrediente de compuesto dihidroxi deba tener un contenido de átomos de metal inferior a 1 ppm.

65 El contenido de los átomos de metal se refiere a la cantidad total (suma) de átomos de metal contenidos en los compuestos dihidroxi. La suma de las cantidades de elementos determinados mediante espectroscopia de emisión atómica ICP se toma como el contenido de átomos de metal. Concretamente, en la producción de un policarbonato según la invención, el contenido de átomos de metal en términos de proporción de peso de los mismos con respecto al peso total del ingrediente de compuesto dihidroxi es inferior a 1 ppm.

Ejemplos de átomos de metal contenidos en los compuestos dihidroxi descritos anteriormente incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, metales alcalinotérreos tales como magnesio, calcio, estroncio y bario, aluminio, cromo, manganeso, hierro, níquel, cobre y zinc.

5 Cuando los compuestos dihidroxi contienen átomos de tales metales en una cantidad de 1 ppm o más grande, hay casos en los que tal elevado contenido de átomos de metal es la causa de coloración del policarbonato a sintetizar. La cantidad total de átomos de metal contenidos en el ingrediente de compuesto dihidroxi es inferior a 1 ppm, preferentemente inferior a 0,5 ppm, más preferentemente inferior a 0,1 ppm.

10 Por casualidad, tales átomos de metal, en muchos casos, derivan de estabilizantes agregados para evitar que las materias primas de policarbonato que incluyen el compuesto dihidroxi (I) según la invención se deterioren en sus propiedades.

15 Como tales estabilizantes, se usan generalmente agentes reductores y antiácidos. Ejemplos de agentes reductores incluyen borohidruro de sodio e hidruro de litio-aluminio. Ejemplos de antiácidos incluyen hidróxidos tales como hidróxido de sodio, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de cesio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario e hidróxido de magnesio, carbonatos tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio y carbonato de calcio, boratos tales como metaborato de sodio y fosfatos tales como fosfato de sodio y hidrogenofosfato de disodio. Los metales alcalinos o metales alcalinotérreos contenidos en tales estabilizantes también funcionan como catalizador en la reacción de polimerización para la producción de policarbonato. Por 20 consiguiente, tales metales que permanecen en un material básico pueden incluir en la reacción de polimerización y, por lo tanto, son indeseables.

25 Se proporciona una explicación sobre compuestos aldehído contenidos en el compuesto dihidroxi (I) según la invención. Los compuestos de aldehído están contenidos normalmente como productos de descomposición en el compuesto dihidroxi (I) según la invención. Ejemplos de los compuestos de aldehído incluyen furfural, un precursor de furfural que no ha sido sometido a ciclización deshidratante y productos de descomposición de furfural. De estos, el furfural se detecta en una ligera cantidad en materias primas y no ha sido purificado mediante destilación y es un compuesto que tiende a causar de forma oxidativa coloración. Por lo tanto, es preferente retirar el furfural antes de la 30 reacción de polimerización. El contenido de tales compuestos de aldehído es preferentemente inferior al 0,01 % en peso, especialmente preferentemente inferior al 0,008 % en peso. En el caso en el que el contenido del mismo es del 0,01 % en peso o superior, no puede obtenerse una suficiente transparencia debido a la coloración oxidativa.

35 La cantidad de átomos de esos metales contenidos en el compuesto dihidroxi (I) según la invención y la cantidad de esos compuestos de aldehído contenidos en el mismo puede controlarse mediante un método de purificación utilizando una técnica conocida tal como, por ejemplo, un tratamiento con carbono activado, tratamiento con una resina de intercambio iónico o destilación. Los compuestos de aldehído tales como el furfural tienen puntos de ebullición inferiores que el compuesto dihidroxi (I) según la invención, mientras que las especies metálicas son 40 bajamente volátiles y permanecen en los fondos. Por lo tanto, es posible retirar simultáneamente los aldehídos como un destilado inicial y las especies de metal como partes finales. La purificación mediante destilación, de este modo, es especialmente preferente. Para la destilación, puede usarse una técnica general, tal como destilación simple, destilación multietapa o destilación de película fina. Estas técnicas pueden llevarse a cabo bien de forma discontinua o continua. De estos, la destilación simple puede usarse de forma ventajosa como una técnica sencilla para conseguir el objeto de la invención. La destilación simple puede llevarse a cabo repetidamente varias veces sin influir 45 en la pureza y transparencia del compuesto dihidroxi a obtener. Puesto que el compuesto dihidroxi (I) según la invención tiene una presión de vapor baja a presión normal, es preferente formar una atmósfera de gas inerte tal como argón o nitrógeno y, a continuación, destilar el compuesto dihidroxi (I) a una presión reducida. Desde el punto de vista de inhibir la alteración térmica lo máximo posible, es preferente realizar la destilación a 250 °C o inferior, preferentemente 200 °C o inferior, especialmente 180 °C o inferior. En este caso, la columna de destilación tiene una 50 presión interna de generalmente de 0,1 kPa a 6,7 kPa.

Hay casos en los que los metales pesados, tales como cromo, manganeso y hierro, entre esos átomos de hierro están derivados de vasos de reacción (tanques de reacción) y similares usados para la síntesis de policarbonato. Existe la posibilidad de que estos metales pesados puedan influir en la transparencia del policarbonato incluso 55 cuando están contenidos en una cantidad especialmente pequeña.

Por lo tanto, es preferente que una parte que entre en contacto con el compuesto dihidroxi (I) según la invención debe estar fabricada con una aleación que contenga molibdeno. Un ejemplo típico de la parte que entra en contacto con el compuesto dihidroxi es el vaso de reacción en el cual el compuesto dihidroxi se va a hacer reaccionar con un 60 diéster de ácido carbónico. También es preferente que un recipiente para almacenar el compuesto dihidroxi dentro del mismo debe estar fabricado de una aleación que contiene molibdeno. En el caso en el que el compuesto dihidroxi está destilado antes de ser sometido a reacción, es preferente que el aparato de destilación a usar para la destilación debe estar fabricado de una aleación que contiene molibdeno. Es más preferente que la parte que entra en contacto con el compuesto dihidroxi que tiene una temperatura de 70 °C o superior debe estar fabricada con una 65 aleación que contenga molibdeno. Es incluso más preferente que toda la parte que entra en contacto con el compuesto dihidroxi que tiene una temperatura de 70 °C o superior debe estar fabricada con una aleación que

contenga molibdeno.

La aleación que contiene molibdeno puede ser cualquier aleación que contiene molibdeno. Es, sin embargo, preferente usar un acero inoxidable que contiene molibdeno. Los aceros inoxidables son aceros aleados constituidos de hierro y al menos un 10,5 % en peso de cromo incorporado en los mismos. El contenido de molibdeno es generalmente el 0,1 % en peso o superior, preferentemente el 0,5 % en peso o superior, más preferentemente al 1 % en peso o superior, especialmente preferentemente el 1,5 % en peso o superior. Sin embargo, el contenido del mismo es generalmente el 10 % en peso o inferior, preferentemente al 5 % en peso o inferior, especialmente preferentemente el 4 % en peso o inferior. En el caso en que el valor del mismo es demasiado bajo, el efecto de producir un policarbonato de calidad satisfactoria que tenga una transparencia excelente y una viscosidad suficientemente elevada se reduce. Por otro lado, incluso cuando contiene molibdeno excesivamente, el efecto de la invención tiende a no mejorar ya más. Además, tales aleaciones son costosas, haciendo difícil producir un policarbonato a bajos costes. Ejemplos de metales contenidos en la aleación que contiene molibdeno incluyen cromo y níquel además de molibdeno.

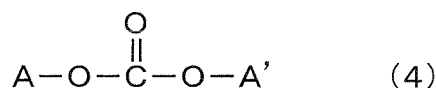
El contenido de cromo es preferentemente el 10 % en peso o superior, más preferentemente el 15 % en peso o superior. Sin embargo, el contenido del mismo es preferentemente el 30 % en peso o inferior, más preferentemente al 25% en peso o inferior. El contenido de níquel es preferentemente el 3 % en peso o superior, más preferentemente el 8% en peso o superior. Sin embargo, el contenido del mismo es preferentemente el 30 % en peso o inferior, más preferentemente al 20% en peso o inferior.

Ejemplos específicos de la aleación que contiene molibdeno incluyen SUS316, SUS316L, SUS316N, SUS317, SUS329, and SUS436 entre los aceros inoxidables que se muestran en JIS G 4304.

En el caso de purificación mediante destilación, es deseable que la destilación debe realizarse para resultar en al menos un 2 % en peso (preferentemente al menos el 5 % en peso) de destilado inicial y al menos un 8 % en peso (preferentemente al menos el 15 % en peso) de partes finales, siempre y cuando la cantidad de compuesto dihidroxi sometido a la destilación sea el 100 % en peso. Cuando la cantidad del destilado inicial que resulta del destilado es inferior al 2 % en peso, existe el problema de que la separación de ingredientes volátiles incluidos el furfural resulta insuficiente. Cuando la cantidad de partes finales es inferior al 8 % en peso, existe el problema de que la separación de sales de metal y compuestos de metal resulta insuficiente.

Otra materia prima en la invención es un diéster de ácido carbónico. El diéster de ácido carbónico se mezcla con los compuestos dihidroxi descritos anteriormente y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato, mediante el cual puede producirse el policarbonato mediante el denominado método de transesterificación. Ejemplos del diéster de ácido carbónico a usar en la invención incluyen generalmente diésteres representados por la siguiente fórmula general (4).

[Quím. 16]



(En la fórmula general (4), A y A' son un grupo alifático que tiene 1-18 átomos de carbono y puede tener un sustituyente o un grupo aromático que puede tener un sustituyente, siempre y cuando A y A' sean iguales o diferentes).

Ejemplos de los diésteres de ácido carbónico representados por la fórmula general (4) carbonato de difenilo, carbonatos de difenilo sustituidos representados por carbonato de ditolilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de di-t-bulito. Sin embargo, son preferentes el carbonato de difenilo y los carbonatos de difenilo sustituidos. Es especialmente preferente el carbonato de difenilo. Uno de estos diésteres de ácido carbónico puede usarse solo, o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos. Existen casos en los que los ésteres de ácido carbónicos contienen impurezas tales como, por ejemplo, iones de cloruro. Por lo tanto, es preferente usar un diéster de ácido carbónico purificado mediante, por ejemplo, destilación.

Como se indicó anteriormente, en el método de producción de un policarbonato de la invención, es esencial usar un ingrediente de compuesto dihidroxi que incluya al menos el compuesto dihidroxi (I) y un diéster de ácido carbónico como materias primas para un policarbonato. El compuesto dihidroxi (I) se mezcla con el diéster de ácido carbónico en estado fundido a una temperatura de 70 °C a 240 °C y una presión de 0,06 MPa a 0,20 MPa durante un período de 0,5 horas a 30 horas y, a continuación, se causa una reacción de transesterificación para proceder a una presión inferior a 0,06 MPa para producir un policarbonato. Desde el punto de vista de causar la mezcla monomérica de materia prima y la reacción de transesterificación que proceda y evitar que el policarbonato sea sometido de forma innecesaria a la reacción de transesterificación durante la mezcla monomérica de materia prima, se puede hacer uso de tanques separados, es decir, un tanque para llevar a cabo la mezcla monomérica de materia prima a la temperatura de mezcla y presión de mezcla que se han indicado anteriormente para el tiempo de mezcla mostrado

anteriormente (en lo sucesivo denominado a veces como "tanque de preparación de materia prima") y un tanque para hacer que la reacción de transesterificación de la mezcla monomérica de materia prima procesa (en lo sucesivo a menudo denominado como "tanque de reacción). Después de que el ingrediente de compuesto dihidroxi se haya mezclado con un diéster de ácido carbónico a la temperatura de mezcla y presión de mezcla mostrados anteriormente para el tiempo de mezcla mostrado anteriormente, la mezcla resultante se alimenta de forma continua a un tanque de reacción mantenido a una presión inferior a 0,06 MPa para hacer que la reacción de transesterificación proceda, mediante la cual se puede producir un policarbonato con un rendimiento satisfactorio.

Es preferente en la invención que las materias primas deban prepararse de modo que la cantidad de diéster de ácido carbónico es de 0,90-1,20 moles por mol de ingrediente de compuesto dihidroxi a someter a reacción. La relación molar es más preferentemente de 0,95 a 1,10. En el caso en el que la relación molar del mismo sea inferior a 0,90, el policarbonato producido tiene una cantidad aumentada de grupos OH terminales y, de este modo, tiene una estabilidad térmica defectuosa o no se obtiene un polímero de elevado peso molecular. En el caso en el que la relación molar del mismo sea superior a 1,20, la tasa de reacción de transesterificación disminuye cuando la reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones y es difícil de producir un policarbonato que tenga un peso molecular deseado. Además, el policarbonato producido tiene un contenido aumentado del diéster de ácido carbónico residual y este diéster de ácido carbónico residual es una causa de hedor durante el moldeado o en artículos moldeados. Tales relaciones molares demasiado altas son, por lo tanto, indeseables.

Tal como se ha descrito anteriormente, en el método de producción de la invención, el ingrediente de compuesto dihidroxi se mezcla con un diéster de ácido carbónico fundido y la mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato.

El ingrediente de compuesto dihidroxi puede mezclarse en un estado sólido con un diéster de ácido carbónico en estado fundido o puede mezclarse en un estado fundido con un diéster de ácido carbónico. Sin embargo, desde el punto de vista de idoneidad para su operación, alimentación estable y cuantitividad, es preferente que el ingrediente de compuesto dihidroxi en estado fundido debe mezclarse con un diéster de ácido carbónico.

Métodos para mezclar el ingrediente de compuesto dihidroxi en un estado fundido con el diéster de ácido carbónico no quedan particularmente limitados. Sin embargo, en el caso en el que el ingrediente de compuesto dihidroxi incluye el compuesto dihidroxi (II) así como el compuesto dihidroxi (I), es deseable usar un método en el cual el compuesto dihidroxi (II) en un estado fundido se alimenta en primer lugar a un tanque y, a continuación, el compuesto dihidroxi (I) y un diéster de ácido carbónico ambos en un estado fundido se alimentan al tanque mientras se mezcla el compuesto dihidroxi (I), el compuesto dihidroxi (II) y el diéster de ácido carbónico.

Específicamente, en el caso de isosorbida, triciclododecanodimetanol y carbonato de difenilo, que son ejemplos típicos preferentes de materias primas de policarbonato según la invención, el siguiente método puede usarse. Triciclododecanodimetanol, que es un ejemplo de compuesto dihidroxi (II), se alimenta como un primer líquido de alimentación y se mantiene a aproximadamente 100 °C. Posteriormente, isosorbida y carbonato de difenilo, respectivamente como el compuesto dihidroxi (I) y un diéster de ácido carbónico, se alimentan en un estado fundido, mediante el cual todos los ingredientes pueden mezclarse de forma uniforme sin solidificarse incluso cuando se produce una reacción endotérmica cuando se mezcla.

El tanque de preparación de materia prima para mezclar monómeros de materia prima en el método de producción de la invención preferentemente es capaz de calentar y tiene un agitador para mezclar. No existen limitaciones particulares en la forma del tanque y se pueden usar los verticales y los horizontales. Como agitador, pueden usarse agitadores del tipo de rotación de alta velocidad, tal como un agitador de rotación de alta velocidad del tipo de estator de turbina, agitador de tipo molino de disco y agitador de tipo de molino de rotor. Desde el punto de vista de mantenimiento del aparato, sin embargo, un agitador de tipo normal constituido de una parte de salida de corriente, soporte, varilla y palas de agitación es preferente.

Los métodos de agitación no quedan particularmente limitados. Además del método normal en el cual la mezcla de reacción de líquido en el tanque de reacción se agita directamente con un agitador dispuesto en una parte superior, inferior o lateral del tanque de reacción, se puede hacer uso de un método en el cual parte de la mezcla de reacción de líquido se saca del vaso de reacción a través de conductos o similar, se agita con una mezcladora continua o similar y se hace circular.

Con respecto al tipo de palas de agitación, pueden seleccionarse las conocidas. Ejemplos de las mismas incluyen palas de anclaje, palas de hélice, palas de rosca, palas de turbina, palas de ventilador de turbina, palas de disco de turbina, palas de Pfaudler, palas de zona completa y pala Max Blend.

La forma de las palas de agitación del agitador no queda particularmente limitada. La velocidad de agitación es preferentemente de 0,05 m/seg a 10 m/seg, especialmente preferentemente de 0,1 m/seg a 5 m/seg, en términos de velocidad de punta de pala de agitación. En el caso en el que la velocidad de punta de pala de agitación sea inferior a 0,1 m/seg, el efecto de agitación es bajo y la homogeneización de materia prima tiende menor a proceder. Cuando la velocidad de punta de pala de agitación excede 10 m/seg, el consumo de energía por el motor eléctrico unido a

las palas de agitación aumenta y hay casos en los que se esparce gotas y se adhieren a una parte superior del tanque, etc. para formar una causa de materia extraña. La expresión "velocidad de punta" se refiere a la velocidad de la parte de las palas de agitación que es más rápida desde la varilla del agitador. Al impartir resistencia a la presión al tanque de preparación de materia prima, este tanque puede usarse también como un tanque de reacción para la siguiente etapa de reacción de transesterificación.

Es preferente que la operación de mezcla del ingrediente de compuesto dihidroxi con un diéster de ácido carbónico se deba realizar en una atmósfera que tenga una concentración de oxígeno del 10 % en volumen o inferior, preferentemente del 0,0001-10 % en volumen, especialmente del 0,0001-5 % en volumen, en particular del 0,0001-1 % en volumen, desde el punto de vista de evitar la deterioración.

A continuación se explican métodos para alimentar el ingrediente de compuesto dihidroxi al tanque para mezclar monómeros de materia prima dentro del mismo (tanque de preparación de materia prima).

En el método de producción de la invención, es preferente que el compuesto dihidroxi (I), que se incluye al menos en el ingrediente de compuesto dihidroxi como una materia prima, debe ser normalmente sólido a temperatura normal y tener una densidad a granel promedio de generalmente 200-1.000 kg/m³, especialmente de 300 -900 kg/m³, en particular 500-900 kg/m³. La expresión densidad a granel promedio significa un promedio de las densidades a granel de tres partes de 1 kg obtenidas muestreando de forma arbitraria el compuesto dihidroxi (I). En el caso en el que la densidad a granel promedio del mismo es inferior a 200 kg/m³, no se obtiene una tasa de alimentación estable y esto da como resultado una irregularidad en la tasa de reacción de polimerización o forma una causa de la exposición de polvo. Existen casos en los que el compuesto dihidroxi (I) se vuelve parcialmente macizo debido a la influencia de una ligera cantidad de agua, estabilizantes, etc. contenidos en el mismo o debido al método de transporte, etc. y por lo tanto, tiene una densidad a granel promedio que supera los 1.000 kg/m³. En tales casos, es preferente triturar la masa sólida con un molino de martillos, un picador de martillos, una cortadora, un molino de Fitz, molino de chorro, picador de caucho o similares para regular la densidad a granel promedio del compuesto dihidroxi a un valor dentro de este intervalo.

También es preferente que el compuesto dihidroxi (I) debe recibirse con una tolva que tenga un ángulo de conicidad de fondo de 120 grados o inferior, preferentemente 90 grados o inferior, más preferentemente 70 grados o inferior y que la atmósfera deba ser regulada, mientras que se mantiene el estado sólido, para tener una concentración de oxígeno del 10 % en volumen o inferior, preferentemente el 5 % en volumen o inferior, especialmente preferentemente del 2 % en volumen o inferior, mediante, por ejemplo, reemplazo con un gas inerte, antes de que el compuesto dihidroxi se lleve al estado de una fusión, solución o suspensión.

En el caso en el que el compuesto dihidroxi (I) está fundido, es preferente que una pequeña cantidad de una fusión del compuesto dihidroxi deba prepararse de antemano y el compuesto dihidroxi en estado sólido se añada gradualmente al mismo para minimizar la deterioración térmica.

Con respecto a la temperatura en la que el compuesto dihidroxi (I) se funde, es preferente regular la temperatura interna para que se encuentre en el intervalo del punto de fusión del compuesto dihidroxi a (punto de fusión + 50 °C), especialmente desde el punto de fusión a (punto de fusión + 30 °C), en particular desde el punto de fusión a (punto de fusión + 20 °C), para minimizar la deterioración térmica y evitar que los contenidos se solidifiquen.

El compuesto dihidroxi (II) puede alimentarse mediante el mismo método que para el compuesto dihidroxi (I). Es deseable que el compuesto dihidroxi (II) deba fundirse calentándolo antes de ser mezclado. Sin embargo, cuando el compuesto dihidroxi (II) es líquido a temperatura normal, este compuesto puede usarse tal cual es sin ser sometido a tratamiento térmico.

En el método de producción de la invención, el ingrediente de compuesto dihidroxi y el diéster de ácido carbónico que ha sido preparado mediante el método descrito anteriormente se someten a transesterificación para producir un policarbonato. En el método de producción de un policarbonato de la invención, compuestos básicos tales como compuestos de metal del Grupo-1 y/o compuestos de metal del Grupo-2, compuestos de boro básico, compuestos de fósforo básico, compuestos de amonio básico y compuestos amina se usa solo o en combinación como catalizador de polimerización (catalizador de transesterificación). Es, sin embargo, especialmente preferente usar un compuesto de metal del Grupo-1 y/o un compuesto de metal del Grupo-2 solo.

Ejemplos de los compuestos de metal del Grupo-1 útiles como catalizador de polimerización incluyen hidróxido de sodio, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de cesio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de litio, hidrogenocarbonato de cesio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, carbonato de cesio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de litio, acetato de cesio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, estearato de cesio, hidruro de boro de sodio, hidruro de boro de potasio, hidruro de boro de litio, hidruro de boro de cesio, boruro de sodio fenilato, boruro de potasio fenilato, boruro de litio fenilato, boruro de cesio fenilato, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de litio, benzoato de cesio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrogenofosfato de dilitio, hidrogenofosfato de dicesio, fenilfosfato de disodio, fenilfosfato de dipotasio, fenilfosfato de dilitio, fenilfosfato de

dicesio, alcoholatos o fenolatos de sodio, potasio, litio y cesio y la sal de disodio, sal de dipotasio, sal de dilito y sal de dicesio de bisfenol A.

5 Ejemplos de los compuestos de metal del Grupo-2 incluyen hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, acetato de calcio, acetato de bario, acetato de magnesio, acetato de estroncio, estearato de calcio, estearato de bario, estearato de magnesio y estearato de estroncio.

10 Uno de esos compuestos de metal puede usarse solo, o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

Ejemplos de los compuestos de boro básico incluyen las sales de sodio, sales de potasio, sales de litio, sales de calcio, sales de bario, sales de magnesio o sales de estroncio de tetrametilboro, tetraetilboro, tetrapropilboro, tetrabutilboro, trimetiletiloro, trimetilbencilboro, trimetilfenilboro, trietilmetilboro, trietilbencilboro, trietilfenilboro, tributilbencilboro, tributilfenilboro, tetrafenilboro, benciltrifenilboro, metiltrifenilboro y butiltrifenilboro.

15 Ejemplos de los compuestos de fosforo básico incluyen trietilfosfina, tri-n-propilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifenilfosfina, tributilfosfina y sales de fosfonio cuaternario.

20 Ejemplos de los compuestos de amonio básico incluyen hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetiletilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de trimetilfenilamonio, hidróxido de trimetilmetilamonio, hidróxido de trietilbencilamonio, hidróxido de trietilfeilamonio, hidróxido de tributilbencilamonio, hidróxido de tributilfenilamonio, hidróxido de tetrafenilamonio, hidróxido de benciltrifenilamonio, hidróxido de metiltrifenilamonio e hidróxido de butiltrifenilamonio.

Ejemplos de los compuestos de amina incluyen 4-aminopiridina, 2-aminopiridina, N,N-dimetil-4-aminopiridina, 4-dietilaminopiridina, 2-hidroxipiridina, 2-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, 2-dimetilaminoimidazol, 2-metoxiimidazol, imidazol, 2-mercaptoimidazol, 2-metilimidazol y aminoquinolina.

30 Uno de esos compuestos básicos puede usarse solo, o pueden usarse dos o más de los mismos en combinación.

La cantidad del catalizador de polimerización a usar es generalmente de 0,1-100 μmol , preferentemente 0,5-50 μmol , por mol de ingrediente de compuesto dihidroxi que va a ser sometido a la reacción. En el caso en el que el compuesto de metal del Grupo-1 y/o compuesto de metal del Grupo-2 se emplea entre esos compuestos, este catalizador se usa en una cantidad en el intervalo de generalmente 0,1-100 μmol , preferentemente 0,5-50 μmol , más preferentemente 0,5-10 μmol , en términos de cantidad de metal por mol del ingrediente de compuesto dihidroxi que va a ser sometido a la reacción. En el caso en el que la cantidad de catalizador de polimerización que se usa es demasiado pequeña, la actividad de polimerización necesaria para producir un policarbonato que tenga un peso molecular deseado no se obtiene. Por otro lado, cuando se usa el catalizador de polimerización en una cantidad demasiado grande, hay casos en los que el policarbonato resultante tiene un tono de color defectuoso y en el que se forman subproductos y distintos tipos de enlaces para reducir la estabilidad térmica y fluidez y causan gelificación, etc., haciendo difícil producir un policarbonato de calidad diana.

45 Es preferente que el peso molecular del policarbonato según la invención debe ser 0,40 dl/g o superior, especialmente 0,45 dl/g o superior, en términos de viscosidad reducida determinada usando un 1/1 en peso de una solución de mezcla de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano como disolvente para preparar una solución de policarbonato regulada de forma precisa para tener una concentración de policarbonato de 1,00 g/dl y midiendo la viscosidad de esta solución a una temperatura de 30,0 $^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$ (en lo sucesivo denominado simplemente como "viscosidad reducida de policarbonato"). Es preferente que el límite superior de viscosidad reducida del mismo deba ser de 2,0 dl/g o inferior, especialmente 1,5 dl/g o inferior, en particular 1,2 dl/g o inferior.

En el caso en que la viscosidad reducida del policarbonato es demasiado baja, este policarbonato, cuando se usa como un material de moldeado, tiene a tener una baja resistencia mecánica.

55 En el caso en que la viscosidad reducida del mismo es demasiado elevada, este policarbonato tiende a tener una fluidez reducida durante el moldeado para reducir las características de ciclo y proporcionar artículos moldeados que tienden a tener una birrefringencia baja.

60 Una realización preferente del método de producción de la invención se explica a continuación con referencia a los dibujos. Sin embargo, la invención no debe interpretarse como quedar limitada a la misma.

El compuesto dihidroxi sólido (I) se prepara del mismo modo que se describe en (B) Método de preparación de una materia prima de policarbonato. Concretamente, el tanque de agitación para la fusión que se muestra en la Fig. 1 puede usarse para fundir el compuesto dihidroxi sólido (I) del mismo modo. En el caso en el que el compuesto dihidroxi (II) y otros compuestos dihidroxi son sólidos, estos compuestos se funden usando el mismo aparato.

El compuesto dihidroxi (I) que se ha fundido y ha sido purificado según la necesidad se envía a través de una línea (5Ax) a un tanque de almacenamiento (5x) equipado con una camisa de medio de calor, tal como se muestra en la Fig. 3. Sin embargo, el compuesto dihidroxi (II) que se ha fundido o se encuentra en un estado líquido se envía a través de una línea (7Ax) a un tanque de almacenamiento (7x) equipado con una camisa de medio de calor, tal como se muestra en la Fig. 3. Por otro lado, un diéster de ácido carbónico que ha sido alimentado externamente en un estado fundido se envía a través de una línea (6Ax) a un tanque de almacenamiento (6x) equipado con una camisa de medio de calor y se envía en una cantidad dada a través de una línea (6Bx) a un tanque de preparación de materia prima (8x) equipado con una camisa de medio de calor y un agitador, mientras que se mide con una bomba de suministro constante (no se muestra) o un flujómetro (no se muestra). El compuesto dihidroxi (I) y el compuesto dihidroxi (II) ambos en un estado fundido (líquido) se envían en cantidades respectivamente desde el tanque de almacenamiento (5x) y tanque de almacenamiento (7x) al tanque de preparación de materia prima (8x), mientras que se mide con una bomba de suministro constante (no se muestra) o un flujómetro (no se muestra). Los compuestos dihidroxi (I) y (II) se mezclan de forma uniforme con el diéster de ácido carbónico fundido con un agitador durante un período de 0,5 horas a 30 horas mientras que se regula la temperatura interna a 70-240 °C (preferentemente 80-120 °C) con la camisa y regulando la presión interna del tanque a 0,06-0,20 MPa. La mezcla resultante se usa como materia prima para un policarbonato.

Una pluralidad de tanques de almacenamiento puede disponerse para alimentar otros compuestos dihidroxi. La materia prima que ha sido preparada se analiza para la relación molar de compuesto dihidroxi/diéster de ácido carbónico según la necesidad y, a continuación, se alimenta a un primer tanque de reacción (9x) (véase Fig. 4) a través de una línea (9Ax).

Las líneas (5Ax), (5Bx), (6Ax), (6Bx), (7Ax), (7Bx) y (9Ax) están aisladas térmicamente o calentadas a tal grado que el contenido no se solidifica y se dispone un filtro para retirar materia extraña se dispone en la línea (9Ax) según la necesidad. La mezcla del diéster de ácido carbónico fundido con los compuestos dihidroxi puede llevarse a cabo o bien de forma discontinua o continua. La descarga de los contenidos (alimentación al tanque de reacción) también puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua. Sin embargo, los efectos de la invención son remarcables especialmente en la descarga continua.

Puede añadirse un catalizador de polimerización al tanque de preparación de materia prima (8x) o puede añadirse al primer tanque de reacción (9x). Sin embargo, desde el punto de vista de una alimentación estable y un control de polimerización, es preferente disponer una línea de alimentación de catalizador (no se muestra) en algún lugar de la línea (9Ax) y alimentar un catalizador a través de esta. Aunque el tanque de preparación de materia prima (8x) para mezclar de forma uniforme materias primas se ha dispuesto en esta realización, este tanque no siempre es necesario. Por ejemplo, en el caso en el que se usan los monómeros de materia prima en pequeñas cantidades y son altamente compatibles, se puede hacer uso de un método en el cual las materias primas se alimentan directamente al primer tanque de reacción (9x) se agitan/mezclan en las condiciones de temperatura y presión que se muestran anteriormente y, a continuación se someten a reacción de transesterificación a la presión que se muestra anteriormente.

En la polimerización del compuesto dihidroxi (I) y compuesto dihidroxi (II) con un diéster de ácido carbónico mediante reacción de transesterificación en la invención, esta polimerización se realiza normalmente en dos o más etapas en presencia del catalizador descrito anteriormente. El modo de operación de reacción puede ser cualquiera de un proceso discontinuo, un proceso continuo o una combinación de procesos discontinuos y continuos.

Por ejemplo, se lleva a cabo una reacción de primera etapa a una temperatura de 140-280 °C, preferentemente de 180-240°C, durante 0,1-10 horas, preferentemente de 0,5-3 horas. En la segunda y posteriores etapas, la reacción de polimerización se realiza mientras se reduce gradualmente la presión del sistema de reacción desde la presión de primera etapa y retirando simultáneamente desde el sistema de reacción el genol que genera. Finalmente, la presión del sistema de reacción se regula a 200 Pa o inferior y la reacción de polimerización se realiza a una temperatura en el intervalo de 210-280 °C, preferentemente 220-260 °C. Desde el punto de vista de una utilización de recursos eficaz, es preferente que el fenol que se ha generado deba purificarse según la necesidad y, a continuación, reciclarse como una materia prima para carbonato de difenilo, bisfenol A, etc.

Desde el punto de vista de inhibir que la tasa de polimerización disminuya en la última mitad de la reacción de polimerización y de minimizar la deterioración causada por la historia térmica, es preferente utilizar un tanque de reacción horizontal, que es excelente en su idoneidad para la formación de flujo de tapón y renovación de interfaz, en la etapa final de la polimerización.

En esta reacción de polimerización, es importante regular un equilibrio entre la temperatura y la presión interna del sistema de reacción. En particular, cuando o bien la temperatura o bien la presión se cambia más pronto que le otro, hay casos en los que un monómero sin reaccionar se destila para cambiar la relación molar de compuesto dihidroxi/diéster de ácido carbónico, dando como resultado un grado reducido de polimerización. Para usar un condensador de reflujo en reactores para una etapa inicial, por ejemplo, la primera etapa, es eficaz en reducir ese problema.

Un modo preferente de la reacción de polimerización según la invención se muestra como un ejemplo en la Fig. 4. Materias primas que se han mezclado en el tanque de preparación de materia prima (8x) de la Fig. 3 se almacenan temporalmente en un tanque de almacenamiento de materia prima (no se muestra) según la necesidad y, a continuación, se envían a través de una línea (9Ax) a un primer tanque de reacción (9x) como se muestra en la Fig. 4, preferentemente de forma continua. El primer tanque de reacción (9x) se ha conectado a una bomba de vacío (no se muestra) con un tubo de ventilación (9Bx) y tiene una presión mantenida a un valor inferior a 0,06 MPa, preferentemente a 0,005-0,05 MPa. La reacción de transesterificación procede en este tanque (9x). El primer tanque de reacción (9x) tiene una temperatura interna de 150-270 °C, preferentemente 200-240 °C y se regula para resultar en un tiempo de residencia promedio en el mismo de 0,2-3 horas, preferentemente de 0,5-2 horas. El prepolímero producido en el primer tanque de reacción (9x) se envía a un segundo tanque de reacción (10x) a través de una línea (10Ax) preferentemente de forma continua. La presión en el segundo tanque de reacción (10x) se regula generalmente para que sea inferior que en el primer tanque de reacción (9x), preferentemente a 1-5 kPa. El segundo tanque de reacción (10x) tiene una temperatura interna de 200-270 °C, preferentemente 210-250 °C y se regula para resultar en un tiempo de residencia promedio en el mismo de 0,2-3 horas, preferentemente de 0,5-2 horas. El polímero obtenido en el segundo tanque de reacción (10x) se envía del mismo modo a través de una línea (11Ax) a un tercer tanque de reacción (11x), en el cual se causa que proceda la reacción de polimerización adicionalmente a una presión generalmente inferior a la del segundo tanque de reacción (10x), preferentemente inferior a 0,5 kPa, y una presión interna de 200-270 °C, preferentemente de 210-250 °C, durante un tiempo de residencia promedio de 0,2-3 horas, preferentemente de 0,5-2 horas. El polímero obtenido en el tercer tanque de polimerización se alimenta a un cuarto tanque de reacción (12x) a través de una línea (12Ax) con una bomba de engranajes para su descarga (no se muestra). El cuarto tanque de reacción (12x) es un tanque de reacción horizontal que está equipado con palas de agitación dispuestas biaxialmente del tipo de autolimpieza y está constituido de una pluralidad de bloques de palas de agitación. El prepolímero introducido en el cuarto tanque de reacción (12x) se hace someter adicionalmente a una reacción de policondensación a una presión preferentemente inferior a 0,3 kPa y una temperatura interna de 200-280 °C, preferentemente de 210-250 °C, durante un tiempo de residencia promedio de 0,2-3 horas, preferentemente de 0,5-2 horas. Posteriormente, el polímero resultante se descarga a través de una línea (12Cx) y se extruye en forma de hebras fundidas desde un cabezal de troquel (no se muestra) con una bomba de engranajes para la descarga (no se muestra). Las hebras se enfrían con, por ejemplo, agua y, a continuación, se cortan con una cuchilla rotatoria (no se muestra) para obtener gránulos. En la Fig. 4, cada una de 9Bx, 10Bx, 11Bx y 12Bx denota una tubería de ventilación, que se ha conectado a una bomba de vacío (no se muestra) opcionalmente a través de un condensador (no se muestra).

Es preferente que los tanques de reacción en los que realiza la reacción de etapa inicial, por ejemplo, el primer y segundo tanque de reacción, deben estar provistos con un condensador de reflujo para inhibir la volatilización monomérica y estabilidad, de este modo, una relación molar de materia prima en la reacción de polimerización.

Cuando se produce un policarbonato mediante el método de polimerización de fusión según la invención, puede añadirse un estabilizante térmico durante o después de la polimerización con el fin de evitar la coloración o deterioración térmica. En particular, es preferente añadir un estabilizante térmico usando una extrusora de doble rosa o similar después de finalizar la reacción de polimerización.

Ejemplos de estabilizante térmico incluyen ácido fosforoso, ácido fosfórico, ácidos fosfonosos, ácidos fosfónicos y ésteres de los mismo. Ejemplos específicos de los mismos incluyen trifenil fosfito, tris(nonilfenil) fosfito, tris(2,4-di-*terc*-butilfenil) fosfito, tridecil fosfito, trioctil fosfito, trioctadecilo fosfito, monofenil fosfito de didecilo, monofenil fosfito de dioctilo, monofenil fosfito de diisopropilo, difenil fosfito de monobutilo, difenil fosfito de monodecilo, difenil fosfito de moctilo, bis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenil)penta-eritritol difosfito, 2,2-metilenobis(4,6-di-*terc*-butilfenil) octil fosfito, bis(nonilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-*terc*-butilfenil) pentaeritritol difosfito, distearil pentaeritritol difosfito, fosfato de tributilo, fosfato de trietilo, fosfato de trimetilo, fosfato de trifenilo, fosfato de difenil mono-*o*-xenilo, fosfato de dibutilo, fosfato de dioctilo, fosfato de diisopropilo, tetrakis(2,4-di-*terc*-butilfenil) 4,4'-bifenilenodifosfinato, bencenofosfonato de dimetilo, bencenofosfonato de dietilo y bencenofosfato de dipropio. De estos son preferentes tris(nonilfenil) fosfito, fosfato de trimetilo, tris(2,4-di-*terc*-butilfenil) fosfito, bis(2,4-di-*terc*-butilfenil) pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito y bencenofosfonato de dietilo.

Como otro tipo de estabilizante térmico, puede hacerse uso de compuestos de fenol con impedimentos estéricos tales como, por ejemplo, Irganox 1010 e Irganox 1076 (fabricado por Ciba-Geigy Ltd.). Uno de estos estabilizantes térmicos puede usarse solo, o dos o más de los mismos pueden usarse en combinación. Tales estabilizantes térmicos pueden incorporarse adicionalmente además a la cantidad añadida durante la polimerización de fusión.

La cantidad de esos estabilizantes a incorporar es preferentemente de 0,0001-1 partes en peso, más preferentemente de 0,0005-0,5 partes en peso, incluso más preferentemente de 0,001-0,2 partes en peso, por 100 partes en peso de policarbonato.

Además, un agente de liberación puede incorporarse al policarbonato según la invención con el fin de mejorar la liberación de molde del moldeado fundido, siempre y cuando la incorporación del mismo no frustre el objeto de la invención.

Ejemplos del agente de liberación incluyen ésteres de ácido grado superior de alcoholes mono- o poli- hídricos, ácidos grasos superiores, ceras de parafina, ceras de abejas, ceras de olefina, ceras de olefina que contiene un grupo carboxi y/o grupo anhídrido de ácido carboxílico, aceites de silicona y organopolisiloxanos.

- 5 Los ésteres de ácidos grasos superiores preferentemente son ésteres parciales o completos de un alcohol mono- o poli-hídrico que tiene 1-20 átomos de carbono con un ácido graso saturado que tiene 10-30 átomos de carbono. Ejemplos de los ésteres parciales o completos de un alcohol mono- o poli-hídrico con un ácido graso saturado incluye monoglicérido de ácido esteárico, diglicérido de ácido esteárico, triglicérido de ácido esteárico, monosorbitato de ácido esteárico, estearato de estearilo, monoglicerido de ácido behénico, behenato de behenilo, monoestearato de pentaeritritol, tetraestearato de pentaeritritol, tetrapelargonato de pentaeritritol, monoestearato de propilenglicol, estearato de estearilo, palmitato de palmitilo, estearato de butilo, laurato de metilo, palmitato de isopropilo, bifenato de bifenilo, monoestearato de sorbitán y estearato de 2-etilhexilo.

- 10 Son preferentes de estos monoglicéridos de ácido esteárico, triglicérido de ácido esteárico, tetraestearato de pentaeritritol y behenato de behenilo.

Los ácidos grasos superiores son ácidos grasos saturados que tienen 10-30 átomos de carbono. Ejemplos de estos ácidos grasos incluyen ácido mirístico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido behénico.

- 20 Uno de esos agentes de liberación puede usarse solo, o puede usarse una mezcla de dos o más de los mismos.

La cantidad de tales agentes de liberación a incorporar es preferentemente de 0,01-5 partes en peso por 100 partes en peso de policarbonato.

- 25 Para incorporar diversos aditivos tales como los descritos anteriormente en el policarbonato según la invención, se puede hacer uso, por ejemplo, de: un método en el cual los ingredientes se mezclan por medio de una mezcladora de volteo, una mezcladora de tambores gemelos, una supermezcladora, una mezcladora Nauta, una mezcladora Banbury, rodillos de amasado, extrusora o similar; o un método de mezcla de solución en el cual los ingredientes se disuelven en un buen disolvente común tal como, por ejemplo, cloruro de metileno y se mezclan juntos en el estado de solución. Sin embargo, los métodos para incorporar aditivos no quedan particularmente limitados y puede emplearse cualquiera de las técnicas de mezcla de polímeros en uso normal. De estos es preferente mezclar los ingredientes tras la finalización de la polimerización por medio de una extrusora de husillo simple o doble, en particular una extrusora de doble husillo, preferentemente mientras que se mantiene el estado fundido. Los monómeros residuales y materia volátil puede retirarse aireando la extrusora para retirar los volátiles.

- 30 La temperatura para el amasado fundido con la extrusora depende de la temperatura de transición vítrea y el peso molecular del policarbonato según la invención. Sin embargo, la temperatura es generalmente de 150-300 °C, preferentemente 200-270 °C. En el caso en el que la temperatura de amasado fundido es inferior a 150 °C, la fusión de policarbonato tiene una viscosidad aumentada para aumentar la carga impartida sobre la extrusora, resultando en una productividad reducida. En el caso en que la temperatura sea superior a 300 °C, el policarbonato se somete a una deterioración térmica considerable y no solo resulta en un aumento en la resistencia mecánica debido al aumento en peso molecular sino también causa coloración y formación de gas.

- 45 En el método de producción de policarbonato de la invención, es deseable disponer un filtro para evitar la inclusión de materia extraña. La posición en la que es filtro se debe disponer es preferentemente corriente abajo al lado de la extrusora. El tamaño de las partículas de materia extraña capaz de ser retirado por el filtro (tamaño de abertura) es preferentemente de 100 µm o inferior en término del 99 % de precisión de retiración por filtración. Especialmente cuando resulta importante evitar la inclusión de materia extraña, el tamaño de abertura es preferentemente de 40 µm o inferior, más preferentemente de 10 µm o inferior.

- 50 Es deseable que la extrusión del policarbonato en la invención deba realizarse en una sala limpia para evitar la inclusión de materia extraña después de la extrusión.

- 55 Cuando el policarbonato extrusionado se enfría y se forma en pedacitos, es preferente utilizar un método en el cual el extrusionado se enfría con aire, agua, etc. Es deseable que el aire del cual se ha retirado la materia extraña de antemano con un filtro de aire de partículas de alta eficacia o similar se usa para que la refrigeración de aire con el fin de evitar que la materia extraña presente en el aire se adhiera al extrusionado de nuevo. En el caso de emplear refrigeración de agua, es deseable usar agua a la que hayan retirado los ingredientes metálicos con, por ejemplo, una resina de intercambio iónico y la materia extraña se ha retirado adicionalmente con un filtro. Es preferente que el filtro a usar deba tener un tamaño de abertura de 10-0,45 µm en términos del 99 % de precisión de retiración por filtración.

- 65 El policarbonato obtenido de este modo según la invención o una composición de policarbonato obtenida mediante la adición de diversos aditivos a la misma puede moldearse en objetos moldeados mediante una técnica generalmente conocida tal como, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por extrusión o moldeo por compresión, bien directamente o bien después de haber formado temporalmente gránulos con una extrusora de fusión.

El policarbonato producido mediante el método de producción de la invención puede usarse, por ejemplo, en el campo de películas y láminas en el campo de lentes, por ejemplo, lentes de cámara, lentes de visión y lentes para CCD o CMOS o como películas para películas retardadoras, láminas difusoras y películas de polarización para pantallas de cristal líquido o plasma y similares.

Además, el policarbonato según la invención puede usarse también como una aleación de polímero obtenida amasando el policarbonato con, por ejemplo, una o más resinas sintéticas tales como policarbonatos aromáticos, poliésteres aromáticos, poliésteres alifáticos, poliamidas, poliestireno, poliolefinas, acrílicos, poliolefinas amorgas, ABS y AS, resinas biodegradables tales como ácido poliláctico y succinato de polibutileno, cauchos y similares.

Ejemplos

A continuación se explicará la invención con más detalle en referencia a los Ejemplos.

A continuación, las propiedades de las materias primas de policarbonato y policarbonatos se evaluaron mediante los siguientes métodos.

(1) Medición de concentración de oxígeno

Se midió la concentración de oxígeno con un analizador de oxígeno (1000RS, fabricado por AMI).

(2) Determinación de concentración de sodio

Se determinó la concentración de sodio con un espectrofotómetro de emisión ICP VISTA-PRO (fabricado por Varian Inc.).

(3) Densidad a granel promedio

Se determinó la densidad a granel promedio midiendo un volumen con un cilindro de medición y calculando la densidad mediante la división del peso de la muestra por el volumen.

(4) Contenido de agua

Se determinó el contenido de agua con un medidor de humedad Karl Fischer (CA-200, fabricado por Mitsubishi Chemical Corp.).

(5) Color

<Método de medición de color (valor b^*)>

Se usó un medidor de color ("300A", fabricado por Nippon Denshoku Kogyo K.K.) para determinar el color de los pedacitos. Una cantidad dada de pedacitos se colocó en una célula de vidrio y se examinó mediante una medición de reflectancia para determinar el valor de b^* como proporciona la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE).

Cuanto menor sea el valor de los mismos, inferior es el amarillamiento y mejor el tono de color.

<Método de medición de color (valor APHA)>

El col (APHA) se midió con el siguiente aparato.

Medidor de diferencia de color colorimétrico: ZE2000 (fabricado por Nippon Denshoku Kogyo K.K.)

Se diluyó isosorbida con agua (concentración de muestra, 20 % en peso) y esta dilución se examinó para el valor APHA mediante una medición de transmisión. Cuanto menor sea el valor de los mismos, menor es el amarillamiento.

(6) Viscosidad reducida

Se usó un viscosímetro Ubbelohde en el viscosímetro automático DT-504, fabricado por Chuo Rika Corp. Se usó una mezcla de 1/1 en peso de fenol y 1,1,2,2-tetracloroetano como disolvente para medir la viscosidad a una temperatura de $30,0 \pm 0,1$ °C. Se preparó de forma precisa una solución para que tuviera una concentración de 1,00 g/dl.

Se disolvió una muestra con agitación a 120 °C durante 30 minutos y la solución resultante se sometió a la medición después del enfriamiento.

Se determinó la viscosidad relativa η_{rel} a partir del tiempo de flujo para el disolvente t_0 y el flujo de tiempo para la

solución t usando la siguiente ecuación.

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

- 5 Se determinó la viscosidad específica η_{sp} a partir de la viscosidad relativa η_{rel} usando la siguiente ecuación.

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 = \eta_{rel} - 1$$

- 10 Se dividió la viscosidad específica η_{sp} por la concentración c (g/dl) para determinar la viscosidad reducida η_{red} usando la siguiente ecuación.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$$

- 15 Cuanto mayor sea el valor del mismo, mayor es el peso molecular.

(7) Determinación de ácido fórmico

- 20 Se diluyó isosorbida con agua pura 100 veces y esta dilución se examinó con cromatografía de iones Tipo DX-500, fabricada por Dionexy.

La isosorbida usada es una fabricada por Roquette Freres; 1,4-ciclohexanodimetanol por Eastman Chemical Co.; carbonato de cesio por Wako Pure Chemical Ltd.; carbonato de difenilo por Mitsubishi Chemical Corp.; triciclododecanodimetanol por Orcea; 1,4-butanodiol por Mitsubishi Chemical Corp.; Y 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno por Osaka Gas Chemical Co., Ltd.

- 25 (8) Método de determinación de pureza

La pureza de la isosorbida se determinó con el siguiente aparato.

- 30 Cromatógrafo de gases: HP6890 (fabricado por Hewlett-Packard Co.)
Columna: DB-1 (fabricada por J&W Scientific)

Se diluyó una muestra de prueba con un reactivo de grado especial de acetonitrilo 20-100 veces.

- 35 (9) Método de determinación del contenido de átomos de metal

El contenido de átomos de metal (ppm en peso) de isosorbida se determinó con el siguiente aparato.

- 40 Aparato de emisión ICP: VISTA-PRO (fabricado por Varian Inc.)

Las siguientes son abreviaturas para los compuestos usados en los Ejemplos que se proporcionan a continuación.

- 45 ISB: isosorbida
CHDM: 1,4-ciclohexanodimetanol
TCDDM: triciclododecanodimetanol
BD: 1,4-butanodiol
BHEPF: 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno
DPC: carbonato de difenilo

50 Ejemplo 1

- Matraces de isosorbida (ISB: punto de fusión, 66 °C) que tienen una densidad a granel de 750 kg/m³ y que contienen 30 ppm en peso de hidrogenofosfato de disodio como estabilizante se envasaron en una bolsa de papel que tenía una bolsa interna constituida de una película de 100-µm obtenida mediante la deposición a vapor de aluminio sobre una película fabricada con polietileno. La atmósfera en la bolsa de papel se reemplazó con nitrógeno para regular la concentración de oxígeno dentro de la misma al 1-2 %. Posteriormente, la bolsa de papel se selló herméticamente mediante sellado térmico. Esta bolsa de papel se colocó en una cámara termostática a 10 °C y se impuso una carga sobre la misma desde arriba para resultar en una presión en la parte inferior de 0,029 kgf/cm². Los matraces envasados en este estado se almacenaron durante 60 días y los contenidos se examinaron a continuación. Como resultado, los matraces se encontraron que retenía el estado original observado en el momento del envasado y no se habían vuelto una masa sólida. Los matraces en este momento tenían un contenido de agua del 0,2 % en peso y un contenido de ácido fórmico de 5 ppm en peso o inferior. Un centenar de partes en peso de estos matraces de ISB se introdujeron de antemano en un chorro de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001% en volumen) en un vaso equipado con palas de agitación y se calentaron un medio de calor. En el momento en el que los contenidos empezaron a fundirse y volverse capaces de ser agitados, se inició la agitación para fundir de forma uniforme los contenidos y la temperatura interna se justó a 80 °C. Posteriormente, los mismos matraces de ISB que los descritos

anteriormente se introdujeron en la tolva de un alimentador pesométrico y la atmósfera en la tolva se reemplazó suficientemente con nitrógeno. Posteriormente, se alimentó la ISB escamosa, a una velocidad de 200 partes en peso por hora, a la ISB fundida presente en el vaso y se fundió continuamente. Los contenidos del vaso se agitaron continuamente durante la alimentación de los matraces de ISB y la alimentación se detuvo en el momento en el que los matraces de ISB se alimentaron en una cantidad total de 400 partes en peso. Aunque se observó una ligera disminución en la temperatura interna durante la alimentación de matraz de ISB, esta disminución de temperatura no resultó en solidificación. Después de la detención de alimentación, la temperatura interna se volvió rápidamente a 80 °C. Posteriormente, la presión del vaso se redujo gradualmente y se calentaron los contenidos. En el momento en el que la presión interna y la temperatura interna se volvieron 133-266 Pa y 160 °C, respectivamente, se empezó a obtener un destilado. Se obtuvo un destilado inicial en una cantidad de 25,5 partes en peso, seguido por 403,5 partes en peso de un destilado principal y 28,5 partes en peso de un destilado final. El restante se dejó como partes finales en el vaso. Esta ISB purificada tenía una concentración de ácido fórmico de 5 ppm en peso o inferior y una concentración de sodio de 0,1 ppm en peso o inferior.

En un polimerizador equipado con palas de agitación se introdujeron 27,2 partes en peso de triclododecanodimetanol (TCDDM; líquido viscoso). La atmósfera en el polimerizador se reemplazó suficientemente con nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen). Posteriormente, 100 partes en peso de carbonato de difenilo (DPC) que había sido purificado mediante destilación a una concentración de iones de cloruro de 10 ppb o inferior se introdujo en el polimerizador en una atmósfera de nitrógeno mientras que se mantenía el DPC a 100 °C en un estado líquido. Posteriormente, mientras que los contenidos se estaban agitando, la mezcla de TCDDM y el DPC se homogenizó y se calentó con un medio térmico para mantener la temperatura interna a 100 °C. En un chorro de nitrógeno, el destilado principal de ISB que se había purificado por destilación mediante el método descrito anteriormente se alimentó, a continuación, continuamente a una velocidad de 300 partes en peso por hora en una atmósfera de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen) mientras que se mantenía la ISB a 80 °C en un estado líquido. Los contenidos se agitaron continuamente durante la alimentación de la ISB y la alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB se alimentó en una cantidad de 47,3 partes en peso. Aunque se observó una ligera disminución en la temperatura interna durante la alimentación de ISB, la mezcla siempre fue homogénea. Después de la detención de alimentación, la temperatura interna se volvió rápidamente a 100 °C. A la materia prima de policarbonato preparada de este modo, se añadieron 0,00019 partes en peso de carbonato de cesio como catalizador de polimerización. La presión interna del vaso de reacción se redujo desde presión normal a 13,3 kPa, y la temperatura del medio de calor se elevó a 190 °C durante 1 hora para iniciar la reacción de polimerización. El sistema de reacción se mantuvo en este estado durante 15 minutos. Posteriormente, La presión interna del vaso de reacción se redujo a 6,67 kPa y la temperatura del medio de calor se elevó a 230 °C durante 15 minutos. Posteriormente, la temperatura del medio de calor se elevó a 250 °C durante 8 minutos y, simultáneamente con esta, la presión interna del vaso de reacción se redujo a 0,2 kPa o inferior. El sistema se mantuvo en este estado durante 120 minutos. Posteriormente, el polímero obtenido se descargó como hebras, solidificadas por agua refrigerante y a continuación se cortaron para obtener gránulos. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,58 dl/g y un valor b* de 6,5. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto en que la ISB se almacenó a una temperatura de 20 °C. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,55 dl/g y un valor b* de 6,9. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 2, excepto que cuando la ISB se almacenó, diez bolsas de un absorbedor de oxígeno libre a base de oxígeno (nombre comercial, Ageless SA100; fabricado por Mitsubishi Chemical Co., Ltd.) se hicieron coexistir. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,58 dl/g y un valor b* de 6,3. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto en que la temperatura de almacenamiento de ISB se cambió a 45 °C. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,53 dl/g y un valor b* de 7,4. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto en que la temperatura de almacenamiento de ISB se cambió a 45 °C y que una película de polietileno que tenía un espesor de 100 µm que no había sido sometida a deposición por vapor de aluminio se usó como bolsa interna. Después del almacenamiento, la ISB tenía un contenido de agua del 0,3 % en peso. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,50 dl/g y un valor b* de 9,0. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 3, excepto en que la temperatura de almacenamiento de ISB se cambió a 45 °C. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,57 dl/g y un valor b* de 6,6. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto que la temperatura de almacenamiento de ISB se cambió a 45 °C y la carga se cambió a 0,232 kgf/cm². Después del almacenamiento de la ISB, se observaron parcialmente las masas sólidas que se pensaba que se habían formado mediante compactación. Estas masas se desagregaron en una atmósfera de nitrógeno para llevar la ISB a aproximadamente el estado escamoso original. Posteriormente, la ISB se fundió, destiló y polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 1. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,52 dl/g y un valor b* de 8,3. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 5, excepto por que la temperatura de almacenamiento de ISB se cambió a 65 °C. Después del almacenamiento, la ISB tenía un contenido de agua del 0,4% en peso. Después del almacenamiento, se encontró que la ISB se había convertido en una masa sólida que se pensó que se había formado mediante compactación o unión por fusión. La masa sólida se conformó a la forma del material de envasado, dejando un rastro de escamas. La masa sólida se desagregó en una atmósfera de nitrógeno para regular esta ISB para que tenga aproximadamente el mismo diámetro de partículas que las escamas originales. Posteriormente, esta ISB se fundió, destiló y polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 5. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida tan baja como 0,40 dl/g y un valor b* de 12,5, demostrando que el polímero tenía un tono de color defectuoso. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 5, excepto en que la ISB se almacenó para que tuviera un contenido de agua del 1,5 % en peso después del almacenamiento. Después del almacenamiento de la ISB, se observaron las masas sólidas que se pensaba que se habían formado mediante compactación o unión por fusión. Estas masas se desagregaron en una atmósfera de nitrógeno para regular esta ISB para que tenga aproximadamente el mismo diámetro de partículas que las escamas originales. Posteriormente, esta ISB se fundió, destiló y polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 5. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida tan baja como 0,40 dl/g y un valor b* de 10,5, demostrando que el polímero tenía un tono de color defectuoso. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Se almacenó ISB y se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 5, excepto en que la carga a imponer sobre la ISB se cambió a 0,600 kgf/cm². Después del almacenamiento de la ISB, se observaron las masas sólidas que se pensaba que se habían formado mediante compactación. Estas masas se desagregaron en una atmósfera de nitrógeno para regular esta ISB para que tenga aproximadamente el mismo diámetro de partículas que las escamas originales. Posteriormente, esta ISB se fundió, destiló y polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 5. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida tan baja como 0,47 dl/g y un valor b* de 10,0, demostrando que el polímero tenía un tono de color defectuoso. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Temperatura de almacenamiento	°C	10	20	20	45	45	45	45	65	45	45
Contenido de agua después del almacenamiento	% en peso	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,4	1,5	0,3
Contenido de ácido fórmico después del almacenamiento	peso ppm	<5	<5	<5	<5	8	<5	<5	12	9	8
Carga en almacenamiento	kgf/cm ²	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,232	0,029	0,029	0,600
Bolsa interna	-	A	A	A	A	B	A	A	B	B	B
Absorbador de oxígeno libre	-	ausente	ausente	presente	ausente	ausente	presente	ausente	ausente	ausente	ausente
Estado después de almacenamiento de 60 días	-	sin cambios	sin cambios	sin cambios	sin cambios	sin cambios	sin cambios	parcialmente macizo	macizo	macizo	macizo
Viscosidad reducida	dl/g	0,58	0,55	0,58	0,53	0,50	0,57	0,52	0,40	0,40	0,47
b*	-	6,5	6,9	6,3	7,4	9,0	6,6	8,3	12,5	10,5	10,0
Polycarbonato											
Bolsa interna A: película de 100-µm obtenida mediante deposición por vapor de aluminio sobre película de polietileno											
Bolsa interna B: película de polietileno de 100-µm											

Ejemplo 8

Un centenar de partes en peso de isosorbida (ISB: punto de fusión, 66 °C) que contenían 30 ppm en peso de hidrogenofosfato de disodio como estabilizante se introdujeron de antemano en un chorro de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001% en volumen) en un vaso equipado con palas de agitación y se calentaron un medio de calor. En el momento en el que los contenidos empezaron a fundirse y volverse capaces de ser agitados, se inició la agitación para fundir de forma uniforme los contenidos y la temperatura interna se justó a 80 °C. Posteriormente, la misma ISB en estado sólido que la descrita anteriormente se introdujo en la tolva de un alimentador pesométrico y la atmósfera en la tolva se reemplazó suficientemente con nitrógeno. Posteriormente, se alimentó la ISB en estado sólido, a una velocidad de 200 partes en peso por hora, a la ISB fundida presente en el vaso y se fundió continuamente. Los contenidos del vaso se agitaron continuamente durante la alimentación de la ISB sólida y la alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB sólida se había alimentado en una cantidad total de 400 partes en peso. Aunque se observó una ligera disminución en la temperatura interna durante la alimentación de la ISB sólida, esta disminución de temperatura no resultó en solidificación. Después de la detención de alimentación, la temperatura interna se volvió rápidamente a 80 °C. Posteriormente, la presión del vaso se redujo gradualmente y se calentaron los contenidos. En el momento en el que la presión interna y la temperatura interna se volvieron 133-266 Pa y 160 °C, respectivamente, se empezó a obtener un destilado. Se obtuvo un destilado inicial en una cantidad de 25,5 partes en peso, seguido por 403,5 partes en peso de un destilado principal y 28,5 partes en peso de un destilado final. El restante se dejó como partes finales en el vaso. Tras completarse la destilación, se recuperó la presión con nitrógeno. El destilado principal se enfrió y solidificó en una atmósfera de nitrógeno y, a continuación se empolvó para obtener ISB purificada que tenía una densidad a granel de 750 kg/m³. En una atmósfera de nitrógeno, la ISB purificada se envasó en una bolsa laminada de aluminio y esta bolsa se selló térmicamente. Esta ISV purificada se almacenó. La ISB purificada tenía una concentración de ácido fórmico de 5 ppm en peso o inferior y una concentración de sodio de 0,1 ppm en peso.

En un polimerizador equipado con palas de agitación se introdujeron 27,2 partes en peso de triciclododecanodimetanol (TCDDM; líquido viscoso). La atmósfera en el polimerizador se reemplazó suficientemente con nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen). Posteriormente, 100 partes en peso de carbonato de difenilo (DPC) que había sido purificado mediante destilación a una concentración de iones de cloruro de 10 ppb o inferior se introdujo en el polimerizador en una atmósfera de nitrógeno mientras que se mantenía el DPC a 100 °C en un estado líquido. Posteriormente, mientras que los contenidos se estaban agitando, la mezcla de TCDDM y el DPC se homogenizó y se calentó con un medio térmico para mantener la temperatura interna a 100 °C. En un chorro de nitrógeno, la ISB sólida purificada se alimentó, a continuación, continuamente a la mezcla DPC/TCDDM fundida a una velocidad de 300 partes en peso por hora con un alimentador pesométrico para fundir la ISB sólida purificada. Los contenidos se mantuvieron agitando durante la alimentación de la ISB y la alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB se alimentó en una cantidad de 47,3 partes en peso. Aunque se observó una ligera disminución en la temperatura interna durante la alimentación de ISB, esta disminución de temperatura no resultó en solidificación. Después de la detención de alimentación, la temperatura interna se volvió rápidamente a 100 °C.

A la materia prima de policarbonato preparada anteriormente, se añadieron 0,00019 partes en peso de carbonato de cesio como catalizador de polimerización. La presión interna del vaso de reacción se redujo desde presión normal a 13,3 kPa, y la temperatura del medio de calor se elevó a 190 °C durante 1 hora para iniciar la reacción de polimerización. El sistema de reacción se mantuvo en este estado durante 15 minutos. Posteriormente, La presión interna del vaso de reacción se redujo a 6,67 kPa y la temperatura del medio de calor se elevó a 230 °C durante 15 minutos. Posteriormente, la temperatura del medio de calor se elevó a 250 °C durante 8 minutos y, simultáneamente con esta, la presión interna del vaso de reacción se redujo a 0,2 kPa o inferior. El sistema se mantuvo en este estado durante 120 minutos. Posteriormente, el polímero obtenido se descargó como hebras, solidificadas por agua refrigerante y a continuación se cortaron para obtener gránulos. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,57 dl/g y un valor b* de 7,3. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 9

Se preparó una mezcla fundida de DPC y TCDDM del mismo modo que en el Ejemplo 8 y la temperatura interna se mantuvo a 100 °C. Un destilado principal de ISB que había sido purificado mediante destilación del mismo modo que en el Ejemplo 8 se alimentó continuamente al mismo a una velocidad de 300 partes en peso por hora en una atmósfera de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen) mientras que se mantenía la ISB a 80 °C en un estado líquido. Los contenidos se agitaron continuamente durante la alimentación de la ISB y la alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB se alimentó en una cantidad de 47,3 partes en peso. Aunque se observó una ligera disminución en la temperatura interna durante la alimentación de ISB, la mezcla siempre fue homogénea. Después de la detención de alimentación, la temperatura interna se volvió rápidamente a 100 °C. La materia prima de policarbonato preparada de este modo se polimerizó del mismo modo que en el Ejemplo 8. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,58 dl/g y un valor b* de 6,3. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 10

Un centenar de partes en peso de isosorbida (ISB: punto de fusión, 66 °C) que contenían 30 ppm en peso de hidrogenofosfato de disodio como estabilizante se introdujeron de antemano en un chorro de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001% en volumen) en un vaso equipado con palas de agitación y se calentaron un medio de calor. En el momento en el que los contenidos empezaron a fundirse y volverse capaces de ser agitados, se inició la agitación para fundir de forma uniforme los contenidos y la temperatura interna se justó a 80 °C. Posteriormente, la misma ISB en estado sólido que la descrita anteriormente se introdujo en la tolva de un alimentador pesométrico y la atmósfera en la tolva se reemplazó suficientemente con nitrógeno. Posteriormente, se alimentó la ISB en estado sólido, a una velocidad de 1.000 partes en peso por hora, a la ISB fundida presente en el vaso. La alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB sólida se había alimentado en una cantidad total de 400 partes en peso. Durante la alimentación de la ISB sólida, los contenidos del vaso se agitaban continuamente. Sin embargo, en el transcurso de la alimentación, los contenidos se solidificaron debido a una disminución en la temperatura interna y se volvieron incapaces de ser agitados. Por lo tanto, se detuvo la agitación y el calentamiento se continuó hasta que la temperatura interna se elevó y los contenidos se fundieron. Posteriormente, la ISB se purificó mediante destilación del mismo modo que en el Ejemplo 8. La ISB purificada obtenida mediante destilación se enfrió/solidificó, empolvó y almacenó del mismo modo que en el Ejemplo 8 y se mezcló con una mezcla fundida de TCDDM y DPC del mismo modo que en el Ejemplo 1 para preparar una materia prima de policarbonato. Posteriormente, se llevó a cabo la polimerización del mismo modo que en el Ejemplo 8. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,57 dl/g y un valor b* de 8,2. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 11

Se preparó una materia prima de policarbonato del mismo modo que en el Ejemplo 8, excepto en que la ISB sólida purificada se alimentó a la mezcla fundida de TCDDM y DPC a una velocidad de 1.000 partes en peso por hora. Durante la alimentación de la ISB sólida purificada, los contenidos se agitaron continuamente. Sin embargo, en el transcurso de la alimentación, los contenidos se solidificaron debido a una disminución en la temperatura interna y a una tasa de fusión insuficiente y se volvieron incapaces de ser agitados. Por lo tanto, se detuvo la agitación y el calentamiento se continuó hasta que la temperatura interna se elevó y los contenidos se fundieron. Después se asegurarse que la temperatura interna hubiera alcanzado los 100 °C y los contenidos se habían vuelto homogéneos, se inició la agitación. Se llevó a cabo la polimerización del mismo modo que en el Ejemplo 8. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,56 dl/g y un valor b* de 9,2. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 12

Se preparó una materia prima de policarbonato del mismo modo que en el Ejemplo 8, excepto en el la ISB sólida purificada se alimentó a una mezcla fundida de TCDDM (27,0 partes en peso) y DPC (100 partes en peso) a una velocidad de 300 partes en peso por hora en una cantidad total de 26,8 partes en peso, ese 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno en estado sólido (BHEPF; punto de fusión, 160-164 °C; densidad a granel, 550 kg/m³) se alimentó, a continuación, del mismo modo a una velocidad de 200 partes en peso por hora en una cantidad total de 60,2 partes en peso y que la cantidad de carbonato de cesio a añadir se cambió a 0,00134 partes en peso. La mezcla líquida no se solidificó en toda la operación para la preparación de materia prima y el BHEPF se disolvió rápidamente. Esta materia prima se usó para realizar la polimerización del mismo modo que en el Ejemplo 8. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,65 dl/g y un valor b* de 13,0. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 13

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9, excepto en que se usaron 20,2 partes en peso de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM; punto de fusión, 32-62 °C) en lugar de TCDDM. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,57 dl/g y un valor b* de 8,6. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 14

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 9, excepto en que la ISB se usó en una cantidad de 59,5 partes en peso y se usaron 8,4 partes en peso de 1,4-butanodiol (BD; punto de fusión, 16 °C) en lugar de TCDDM. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,53 dl/g y un valor b* de 9,2. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 4

TCDDM, DPC que habían sido purificados mediante destilación a una concentración de iones de cloruro de 10 ppb o inferior y se habían solidificado en una forma de escapas, y la ISB sólida purificada obtenida mediante el método usado en el Ejemplo 8 se introdujeron en un polimerizador a temperatura normal en las mismas cantidades de peso que en el Ejemplo 8. La atmósfera en el polimerizador se reemplazó suficientemente con nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen). A esta mezcla se añadió carbonato de cesio en la misma cantidad de

peso que en el Ejemplo 8. Posteriormente, se inició el calentamiento a una temperatura interna de 100 °C. Después de que los contenidos se hubieran fundido parcialmente y vuelto capaces de ser agitados, se llevó a cabo una operación de fusión con agitación. Este estado se mantuvo hasta que todos los contenidos se volvieron homogéneos. Posteriormente, la presión del vaso de reacción se redujo desde presión normal a 13,3 kPa y la temperatura del medio de calor se elevó a 190 °C durante 1 hora para iniciar la reacción de polimerización. Se obtuvo un polímero del mismo modo que en el Ejemplo 8.

El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,52 dl/g, que era inferior que en el Ejemplo 8 y un valor b* de 12,0, demostrando que el polímero tenía un tono de color defectuoso.

Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo comparativo 5

TCDDM, DPC que habían sido purificado mediante destilación a una concentración de iones de cloruro de 10 ppb o inferior y habían sido solidificados en una forma escamosa, la ISB sólida purificada mediante el método usado en el Ejemplo 8 y el BHPF en estado sólido se introdujeron en un polimerizador a temperatura normal en las mismas cantidades que en el Ejemplo 12. La atmósfera en el polimerizador se reemplazó suficientemente con nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen). A esta mezcla se añadió carbonato de cesio en la misma cantidad de peso que en el Ejemplo 12. Posteriormente, se inició el calentamiento a una temperatura interna de 100 °C. Después de que los contenidos se hubieran fundido parcialmente y vuelto capaces de ser agitados, se llevó a cabo una operación de fusión con agitación. Este estado se mantuvo hasta que todos los contenidos se volvieron homogéneos. Posteriormente, la presión del vaso de reacción se redujo desde presión normal a 13,3 kPa y la temperatura del medio de calor se elevó a 190 °C durante 1 hora para iniciar la reacción de polimerización. Se obtuvo un polímero del mismo modo que en el Ejemplo 8. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,60 dl/g, que era inferior que en el Ejemplo 12 y un valor b* de 14,6, demostrando que el polímero tenía un tono de color defectuoso en comparación con el polímero del Ejemplo 12. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

[Tabla 2]

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5
ISB de materia prima fundida de antemano	partes en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Tasa de alimentación de ISB de materia prima en estado sólido	partes en peso por hora	200	200	1000	200	200	200	200	200	200
ISB sólida purificada	partes en peso	47,3	-	47,3	47,3	26,8	-	-	47,3	26,8
ISB fundida purificada	partes en peso	-	47,3	-	-	-	47,3	59,5	-	-
TCDDM	partes en peso	27,2	27,2	27,2	27,2	27,0	-	-	27,2	27,0
BHEPF	partes en peso	-	-	-	-	60,2	-	-	-	60,2
CHDM	partes en peso	-	-	-	-	-	20,2	-	-	-
BD	partes en peso	-	-	-	-	-	-	8,4	-	-
DPC sólido purificado	partes en peso	-	-	-	-	-	-	-	100	100
DPC fundido purificado	partes en peso	100	100	100	100	100	100	100	-	-
Carbonato de cesio	partes en peso	0,00019	0,00019	0,00019	0,00019	0,00134	0,00019	0,00019	0,00019	0,00134
Tasa de alimentación de ISB purificada	partes en peso por hora	300	300	300	1000	300	300	300	-	-
Tasa de alimentación de BHEPF sólido	partes en peso por hora	-	-	-	-	200	-	-	-	-
Viscosidad reducida	dl/g	0,57	0,58	0,57	0,56	0,65	0,57	0,53	0,52	0,60
b*	-	7,3	6,3	8,2	9,2	13,0	8,6	9,2	12,0	14,6

Ejemplo 15

Un centenar de partes en peso de isosorbida (ISB: punto de fusión, 66 °C) que contenían 30 ppm en peso de hidrogenofosfato de disodio como estabilizante se introdujeron de antemano en un chorro de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001% en volumen) en un vaso equipado con palas de agitación y se calentaron un medio de calor. En el momento en el que los contenidos empezaron a fundirse y volverse capaces de ser agitados, se inició la agitación para fundir de forma uniforme los contenidos y la temperatura interna se justó a 80 °C. Posteriormente, la misma ISB en estado sólido que la descrita anteriormente se introdujo en la tolva de un alimentador pesométrico y la atmósfera en la tolva se reemplazó suficientemente con nitrógeno. Posteriormente, se alimentó la ISB en estado sólido, a una velocidad de 200 partes en peso por hora, a la ISB fundida presente en el vaso y se fundió continuamente. Los contenidos del vaso se agitaron continuamente durante la alimentación de la ISB sólida y la alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB sólida se había alimentado en una cantidad total de 400 partes en peso. Aunque se observó una ligera disminución en la temperatura interna durante la alimentación de la ISB sólida, esta disminución de temperatura no resultó en solidificación. Después de la detención de alimentación, la temperatura interna se volvió rápidamente a 80 °C. Posteriormente, la presión del vaso se redujo gradualmente y se calentaron los contenidos. En el momento en el que la presión interna y la temperatura interna se volvieron 133-266 Pa y 160 °C, respectivamente, se empezó a obtener un destilado. Se obtuvo un destilado inicial en una cantidad de 25,5 partes en peso, seguido por 403,5 partes en peso de un destilado principal y 28,5 partes en peso de un destilado final. El restante se dejó como partes finales en el vaso.

A un tanque de preparación de materia prima (8 en Fig. 2) equipado con palas de agitación y que tenía una presión interna regulada a 0,10 MPa (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen) se introdujeron, a través de una línea (7B) en una atmósfera de nitrógeno, 27,2 partes en peso de triclododecanodimetanol (TCDDM) almacenado en un tanque de almacenamiento (7) calentado a 100 °C. A continuación, se introdujeron 100 partes en peso de carbonato de difenilo (DPC) que había sido purificado mediante destilación a una concentración de iones de cloruro de 10 ppb o inferior, mientras que se mantenía a 100 °C en un estado líquido, en el tanque de preparación de materia prima (8) a partir del tanque de almacenamiento (6). Posteriormente, la mezcla del TCDDM y el DPC se homogeneizó mientras que se agitaban los contenidos a una velocidad de punta de pala de agitación de 2,51 m/seg y la temperatura interna se mantenía a 100 °C. Se almacenó un destilado principal de ISB que había sido purificado por destilación mediante el método descrito anteriormente, en un estado líquido a 80 °C, en un tanque de almacenamiento (5) en una atmósfera de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen) y, a continuación, se alimentó continuamente al tanque de preparación de materia prima (8) a una velocidad de 300 partes en peso por hora. Durante la alimentación de la ISB, la agitación se continuó a una velocidad de punta de la pala del agitador de 2,51 m/seg. La alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB se había alimentado en una cantidad de 47,3 partes en peso. Aunque se observó una disminución en la temperatura interna inferior a 10 °C durante la alimentación de ISB, la temperatura interna se volvió rápidamente a 100 °C después de la detención de alimentación.

Tras completarse la alimentación de ISB, la materia prima de policarbonato preparada de este modo se mezcló durante 1 hora agitando la mezcla con las mismas condiciones que se han mostrado anteriormente. Posteriormente, esta materia prima de policarbonato se alimentó continuamente en una cantidad dada a un primer tanque de reacción (9) a través de una línea (9A). Se conectó una línea de alimentación de catalizador a la línea (9A) y una solución acuosa de carbonato de cesio se añadió continuamente como catalizador de polimerización en una cantidad de 2,5 µmol en términos de cantidad de metal de cesio por mol de todos los compuesto dihidroxi. El primer tanque de reacción tenía una presión de 13,3 kPa (0,0133 MPa) y una temperatura interna mantenida a 220 °C y el nivel de líquido se reguló para que resultara en un tiempo de residencia promedio de 1,0 hora. El vapor de fenol que se había generado como subproducto de la reacción de polimerización y los ingredientes monoméricos que se habían volatilizado en ligeras cantidades se descargaron a través de una tubería de ventilación (9B) y se condensaron con un condensador cuya temperatura se reguló con un medio de calentamiento de 120 °C. El condensado se devolvió al primer tanque de reacción (9) y el gas restante sin condensar se recuperó después de haber sido condensado con un condensador que se había dispuesto corriente abajo de la tubería de ventilación y la temperatura del cual se había regulado con un medio de calor de 45 °C. El prepolímero se descargó continuamente desde el primer tanque de reacción y se envió a un segundo tanque de reacción (10), un tercer tanque de reacción (11) y un cuarto tanque de reacción (12) en este orden. El segundo tanque de reacción (10) se reguló para que tuviera una presión de 2 kPa y una temperatura interna de 230 °C y resultada en un tiempo de residencia promedio de 1,0 hora. El vapor de fenol que se había generado como subproducto de la reacción de polimerización y los ingredientes monoméricos que se habían volatilizado en ligeras cantidades se descargaron a través de una tubería de ventilación (10B) y se condensaron con un condensador cuya temperatura se reguló con un medio de calentamiento de 120 °C. El condensado se devolvió al segundo tanque de reacción (10) y el gas restante sin condensar se recuperó después de haber sido condensado con un condensador que se había dispuesto corriente abajo de la tubería de ventilación y la temperatura del cual se había regulado con un medio de calor de 45 °C. El tercer tanque de reacción (11) se reguló para que tuviera una presión de 0,2 kPa y una temperatura interna de 240 °C y resultada en un tiempo de residencia promedio de 1,0 hora, mientras que el cuarto tanque de reacción (12) se reguló para que tuviera una presión de 0,2 kPa y una temperatura interna de 240 °C y resultada en un tiempo de residencia promedio de 1,5 horas. Se descargó un polímero en forma de hebras desde el cuarto tanque de reacción (12), se enfrió y solidificó con un tanque de agua y se granuló con una cuchilla rotatoria. El polímero obtenido se

secó suficientemente y a continuación se examinó para su viscosidad reducida y valor b^* . Este polímero tenía una viscosidad reducida de 0,64 dl/g y un valor b^* de 3,3. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 16

5 Se obtuvo un polímero del mismo modo que en el Ejemplo 15, excepto en que la velocidad de punta de pala de agitación durante la preparación de la materia prima se cambió a 0,03 m/seg. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,51 dl/g y un valor b^* de 4,0. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 17

10 Se obtuvo un polímero del mismo modo que en el Ejemplo 15, excepto en que el TCDDM se omitió, la cantidad de ISB a alimentar al tanque de preparación de materia prima se cambió a 66,2 partes en peso y la temperatura para la preparación de materia prima se cambió a 120 °C. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,55 dl/g y un valor b^* de 4,5. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 18

20 Se obtuvo un polímero del mismo modo que en el Ejemplo 17, excepto en que la temperatura para la preparación de materia prima se cambió a 180 °C. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,40 dl/g y un valor b^* de 10,5. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 19

25 Al tanque de preparación de materia prima (7) se introdujeron 27,0 partes en peso de triciclododecanodimetanol (TCDDM) a través de una línea (7B) del mismo modo que en el Ejemplo 15. Posteriormente, se introdujeron 100 partes en peso de carbonato de difenilo (DPC) que había sido purificado mediante destilación a una concentración de iones de cloruro de 10 ppb o inferior, mientras que se mantenía a 100 °C en un estado líquido, en el tanque de preparación de materia prima (8) a partir del tanque de almacenamiento (6). Posteriormente, la mezcla del TCDDM y el DPC se homogeneizó mientras que se agitaban los contenidos a una velocidad de punta de pala de agitación de 2,51 m/seg y la temperatura interna se mantenía a 100 °C.

30 A continuación, se alimentó 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno en estado sólido (BHEPF; punto de fusión, 160-164 °C; densidad a granel, 550 kg/m³) con un alimentador pesométrico a una velocidad de 200 partes en peso por hora en una cantidad total de 60,2 partes en peso en un chorro de nitrógeno mientras que se agitaban continuamente los contenidos a una velocidad de punta de pala de agitación de 2,51 m/seg.

40 Posteriormente, el destilado principal de ISB que había sido purificado mediante destilación del mismo modo que en el Ejemplo 15 se almacenó, en un estado líquido a 80 °C, en un tanque de almacenamiento (5) en una atmósfera de nitrógeno (concentración de oxígeno, 0,0005-0,001 % en volumen) y, a continuación, se alimentó continuamente al tanque de preparación de materia prima (8) a una velocidad de 300 partes en peso por hora. Durante la alimentación de la ISB, la agitación se continuó a una velocidad de punta de la pala del agitador de 2,51 m/seg. La alimentación se detuvo en el momento en el que la ISB se había alimentado en una cantidad de 26,8 partes en peso. Aunque se observó una disminución en la temperatura interna inferior a 5 °C durante la alimentación de ISB, la temperatura interna se volvió rápidamente a 100 °C después de la detención de alimentación.

50 La materia prima de policarbonato preparada de este modo se sometió a reacción de polimerización del mismo modo que en el Ejemplo 15, excepto en que la cantidad de carbonato de cesio a alimentar se cambió a 17,6 μ mol en términos de cantidad de metal de cesio por mol de todos los compuestos dihidroxí. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,71 dl/g y un valor b^* de 5,5. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 20

55 La preparación de materia prima y la reacción de polimerización se llevaron a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 15, excepto en que se usaron 20,2 partes en peso de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM) en lugar de TCDDM y la cantidad de ISB a alimentar se cambió a 47,5 partes en peso. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,60 dl/g y un valor b^* de 4,5. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo 21

60 La preparación de materia prima y la reacción de polimerización se llevaron a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 15, excepto en que la ISB se usó en una cantidad de 59,5 partes en peso y se usaron 8,4 partes en peso de 1,4-butanodiol (BD) en lugar de TCDDM. El polímero obtenido tenía una viscosidad reducida de 0,57 dl/g y un valor b^* de 5,0. Estos resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 6

5 La preparación de materia prima y la reacción de polimerización se llevaron a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 3, excepto en que el tiempo de preparación de materia prima se cambió a 0,3 horas y no se llevó a cabo agitación. Como resultado, la reacción de polimerización apenas procedió y no se obtuvo ningún polímero.

Ejemplo comparativo 7

10 La preparación de materia prima y la reacción de polimerización se llevaron a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1, excepto en que la presión del tanque de preparación de materia prima se cambió a 0,05 MPa. Aunque la reacción de polimerización precedió ligeramente, el polímero resultante tenía una viscosidad reducida inferior a 0,10 dl/g y era incapaz de ser descargada como hebras.

[Tabla 3]

	Ejemplo 15		Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo comparativo 6	Ejemplo comparativo 7
	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso
Preparación de materia prima	ISB	47,3	47,3	66,2	66,2	26,8	47,5	59,5	66,2	47,3
	TCDDM	27,2	27,2	-	-	27,0	-	-	-	27,2
	CHDM	-	-	-	-	-	20,2	-	-	-
	BD	-	-	-	-	-	-	8,4	-	-
	BHEPF	-	-	-	-	60,2	-	-	-	-
	DPC	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Monómero	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Polímero	Temperatura	100	100	120	180	100	100	100	120	100
	Presión	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05
	Tiempo de preparación	1,0	1,0	12,0	12,0	1,0	1,0	1,0	0,3	1,0
	Velocidad de punta de pala de agitación	2,51	0,03	2,51	2,51	2,51	2,51	2,51	0,00	2,51
	Viscosidad reducida b*	0,64	0,51	0,55	0,40	0,71	0,60	0,57	-	<0,10
	-	3,3	4,0	4,5	10,5	5,5	4,5	5,0	-	-

Ejemplo 22

En un chorro de nitrógeno, se introdujeron 500 g de isosorbida sólida en un matraz de fondo redondo de 1 l. equipado con un tubo de destilación, tubo de medición de temperatura y un agitador magnético. Se dispusieron un condensador Liebig y un receptor sobre el lado del destilado. Para evitar que la isosorbida a obtener como destilado se solidificada, se pasó agua caliente a 80 °C a través del condensador Liebig y las partes sobre el lado del destilado se aislaron térmicamente. En un chorro de nitrógeno, los contenidos se calentaron a 100 °C en un baño de aceite para fundir la isosorbida y se inició la agitación. Posteriormente, se inició la reducción de presión. Antes de reducir la presión a 700 Pa, se observó espumado (vaporización de sustancias de bajo punto de ebullición tales como agua, ácido fórmico y furfural). Después de detener el espumado, los contenidos se calentaron gradualmente y el grado de vacío se reguló a 400 Pa. La temperatura de baño se estableció a aproximadamente 170 °C. A una temperatura interna de 155 °C, se empezó a obtener un destilado. En este punto de tiempo, la temperatura superior de columna fue de 150,5 °C. Se obtuvo un destilado inicial en una cantidad de 20 g. A continuación, se reemplazó el receptor y se obtuvo un destilado principal en una cantidad de 400 g. En este punto de tiempo, la temperatura interna era de 155 °C a 158 °C y la temperatura superior de la columna fue de 150,5 °C a 151 °C. Aunque las partes finales se colorearon de marrón, los destilados obtenidos eran incoloros y transparentes.

Tras completarse la destilación, la temperatura interna se redujo a 100 °C y se introdujo nitrógeno para devolver la presión a una presión normal. El destilado principal obtenido que aún se encontraba en un estado no solidificado se enfrió, solidificó y empolvó en una caja seca en la cual la atmósfera se había reemplazado con nitrógeno seco. La isosorbida obtenida tenía la pureza que se muestra en la Tabla 1. Las sustancias de bajo punto de ebullición, tal como agua, ácido fórmico y furfural, contenidas en ligeras cantidades en la isosorbida antes de la destilación se recogieron con un dispositivo de absorción en frío (hielo seco/etanol) dispuesto antes de la bomba de vacío.

Se introdujeron en un vaso de reacción 26,9 g (0,483 mol) de la isosorbida obtenida, 15,8 g (0,211 mol) de triclododecanometanol (en lo sucesivo denominado como "TCDDM"), 57,4 g (0,709 mol) de carbonato de difenilo (en lo sucesivo denominado como "DPC") y $2,14 \times 10^{-4}$ g ($1,73 \times 10^{-6}$ mol) de carbonato de cesio como catalizador. En una atmósfera de nitrógeno, se llevó a cabo una primera etapa de reacción en la cual la temperatura del tanque de calentamiento se elevó a 150 °C para fundir las materias primas mientras se agitaban los contenidos según la necesidad. Posteriormente, mientras que se disminuía la presión desde la presión normal a 13,3 kPa y se elevaba la temperatura del tanque de calentamiento a 190 °C, el fenol que generaba se descargó desde el vaso de reacción. En una segunda etapa, la temperatura del tanque de calentamiento se elevó a 220 °C y la presión interna del vaso de reacción se disminuyó a 200 Pa o inferior. El fenol que generó se destiló. Después de haber alcanzado un par de agitación, se finalizó la reacción. El producto de reacción producido se extruyó en agua para obtener gránulos de policarbonato. Los resultados de evaluación del policarbonato obtenido se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 23

Se llevó a cabo la purificación por destilación realizando la misma operación que en el Ejemplo 22 usando el mismo aparato que en el Ejemplo 22, excepto en que se unió una columna Vigreux en lugar de un tubo de destilación. La isosorbida obtenida tenía la pureza que se muestra en la Tabla 4. La isosorbida obtenida se usó para realizar la misma operación que en el Ejemplo 22. Los resultados de evaluación del policarbonato obtenido se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 24

Un centenar de gramos de la isosorbida obtenida mediante purificación por destilación en el Ejemplo 23 se fundió a 80 °C y se sumergió una pieza metálica de SUS316 (15 mm x 50 mm; espesor, 2 mm) en el mismo. Posteriormente, se realizó reemplazo con nitrógeno llevando a cabo recuperación de desgasificación/presión de vacío con nitrógeno. En una atmósfera de nitrógeno, la isosorbida se mantuvo a 80 °C con agitación durante 1 semana. Después de 1 semana, la isosorbida se solidificó mediante refrigeración y se espolvoreó en una atmósfera de nitrógeno y se sometió a la misma polimerización que en el Ejemplo 22 para obtener gránulos de policarbonato. Los resultados de evaluación del policarbonato obtenido se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo 25

Se llevó a cabo la misma operación de polimerización que en el Ejemplo 22 usando isosorbida que se había mantenida con calentamiento del mismo modo que en el Ejemplo 24, excepto en que la pieza metálica a sumergir se cambió a SUS304. Los resultados de evaluación del policarbonato obtenido se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 8

Mediante el uso de isosorbida que no había sido destilada y que tenía una pureza que se muestra en la Tabla 4 se usó para llevar a cabo la misma operación que en el Ejemplo 22. Los resultados de evaluación del policarbonato obtenido se muestran en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 9

Mediante el uso de isosorbida que no había sido destilada y que tenía una pureza que se muestra en la Tabla 4 se usó para llevar a cabo la misma operación que en el Ejemplo 22. Los resultados de evaluación del policarbonato
5 obtenido se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

	Concentración de isosorbida (%)	Contenido de metal (ppm)				Concentración de furfural (%)	Color (APHA)		Color (b*)	Fracciones (%)	
		Na	K	Ca	Total		Antes de la polimerización	Después de la polimerización		Destilado inicial	Partes finales
Ejemplo 22	99,99	0,53	0,20	0,08	0,81	0	3	6	4	16	
Ejemplo 23	99,99	0,06	-	-	0,06	0	2	3	3	10	
Ejemplo 24	99,96	0,06	-	-	0,06	0	15	8			
Ejemplo 25	99,96	0,06	-	-	0,06	0	12	9			
Ejemplo comparativo 8	99,90	10,00	0,10	-	10,10	0,01	9	15			
Ejemplo comparativo 9	99,96	4,60	0,40	2,70	7,70	0,01	4	11			
indica "por debajo del límite de detección".											

Aplicabilidad industrial

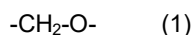
- De acuerdo con el método de almacenamiento de la invención, un compuesto dihidroxi a usar como materia prima para un policarbonato puede almacenarse durante un período largo de tiempo impidiendo que el compuesto se deteriore en términos de calidad mientras que se evita o impide que el compuesto se convierta en una masa unida por fusión debido a la compactación. Debido a ello, el compuesto dihidroxi en el estado de ser envasado en un recipiente no solo puede almacenarse en un almacén sino también ser transportado con un camión y/o barco o similar, mientras que mantiene la calidad del mismo.
- El policarbonato preparado mediante el método de preparación de la invención puede proporcionar de forma estable un policarbonato excelente en transparencia, tono de color, resistencia al calor, moldeabilidad y fuerza mecánica y que tenga propiedades ópticas excelentes.
- Además, el policarbonato producido mediante el método de producción del método de preparación de la invención es excelente en transparencia, tono de color, resistencia al calor, moldeabilidad y fuerza mecánica y tiene propiedades ópticas excelentes. Debido a ello, el policarbonato puede proporcionarse como un material para su uso en una amplia gama de campos entre los que se incluye el campo del moldeo por inyección para la producción de partes eléctricas y/o electrónicas, partes de automoción y similares, el campo de películas y láminas, el campo de botellas y recipientes que se necesita que tengan resistencia térmica, aplicaciones de lentes tales como lentes de cámara, lentes de visión y lentes para CCD y CMOS, películas o laminas tales como para películas retardadoras, láminas difusoras y películas de polarización para su uso en pantallas de cristal líquido o plasma y otras aplicaciones entre las que se incluyen discos ópticos, materiales ópticos, partes ópticas y aglutinantes para fijar colorantes, agentes de transferencia de cargas, etc. Por lo tanto, este policarbonato es un material tremendamente prometedor industrialmente.

Descripción de los números y signos de referencia

- 1 Tolva receptora
- 2 Alimentador pesométrico
- 3 Tanque de agitación equipado con camisa
- 4 Línea de descarga
- 5, 6 Tanque de almacenamiento
- 7 Tolva
- 8 Alimentador pesométrico
- 9 Tanque de preparación de materia prima
- 10 Tanque de almacenamiento de materia prima
- 5A, 5B, 6A, 6B, 7A, 9A, 10A Línea
- 5x, 6x, 7x Tanque de almacenamiento
- 8x Tanque de preparación de materia prima
- 9x Primer tanque de reacción
- 10x Segundo tanque de reacción
- 11x Tercer tanque de reacción
- 12x Cuarto tanque de reacción
- 5Ax, 5Bx, 6Ax, 6Bx, 7Ax, 7Bx, 9Ax, 10Ax, 11Ax, 12Ax, 12Cx Línea
- 9Bx, 10Bx, 11Bx, 12Bx Tubería de ventilación

REIVINDICACIONES

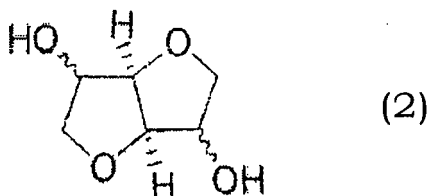
1. Un método de almacenamiento de un compuesto dihidroxi para su uso en una materia prima de policarbonato, que comprende envasar un compuesto dihidroxi en estado sólido que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula (1) en la molécula en un recipiente y almacenar el producto envasado en el recipiente, **caracterizado por que** el compuesto dihidroxi se almacena durante al menos 30 días sin causar compactación en tales condiciones que el compuesto dihidroxi tiene un contenido de agua del 1,0 % en peso o inferior, el recipiente tiene una temperatura interna de 60 °C o inferior y una presión de 0,02 kgf/cm² a 0,5 kgf/cm² (0,002 MPa a 0,05 MPa) se aplica a la parte inferior del recipiente por la carga del compuesto dihidroxi sólido,



siempre y cuando la estructura de fórmula (1) en la que el átomo de oxígeno está unido a un átomo de hidrógeno se excluye.

2. El método de almacenamiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto dihidroxi tiene una estructura heterocíclica.

3. El método de almacenamiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** el compuesto dihidroxi está representado por la siguiente fórmula general (2)



4. El método de almacenamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la atmósfera en el recipiente tiene una concentración de oxígeno del 0,0001 % en volumen al 10 % en volumen.

5. El método de almacenamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el recipiente es un recipiente metálico, un recipiente resinoso, un bidón de fibra, un recipiente flexible o una bolsa de papel.

6. El método de almacenamiento según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el recipiente es un recipiente que tiene una bolsa interna que comprende una película resinosa.

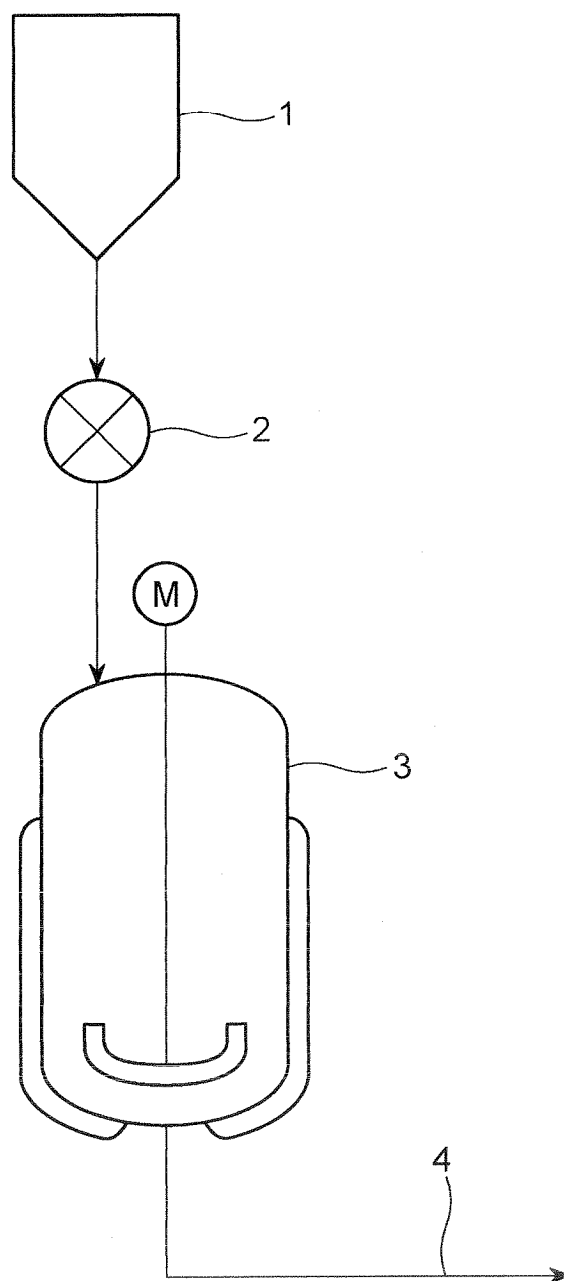
7. El método de almacenamiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** la película resinosa es una película resinosa sobre la cual se ha formado una capa inorgánica que tiene propiedades de barrera al gas.

8. El método de almacenamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el compuesto dihidroxi en estado sólido y un absorbedor de oxígeno libre se hacen coexistir en el recipiente mientras que se mantienen el compuesto dihidroxi y el absorbedor sin contacto entre sí.

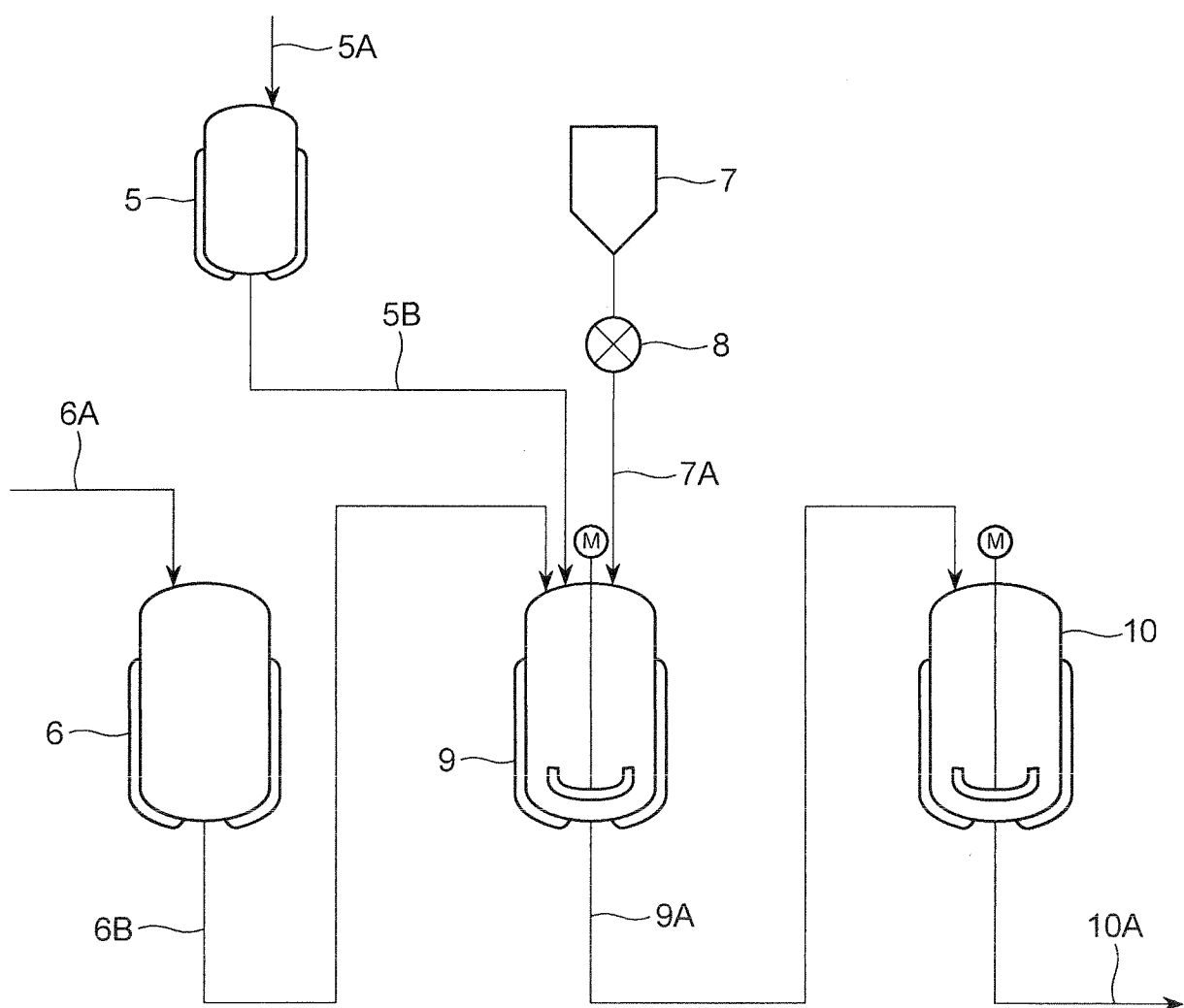
9. El método de almacenamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** el compuesto dihidroxi tiene una densidad a granel de 200 kg/m³ a 1.000 kg/m³.

10. El método de almacenamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el compuesto dihidroxi tiene un contenido de ácido fórmico de 20 ppm en peso o inferior.

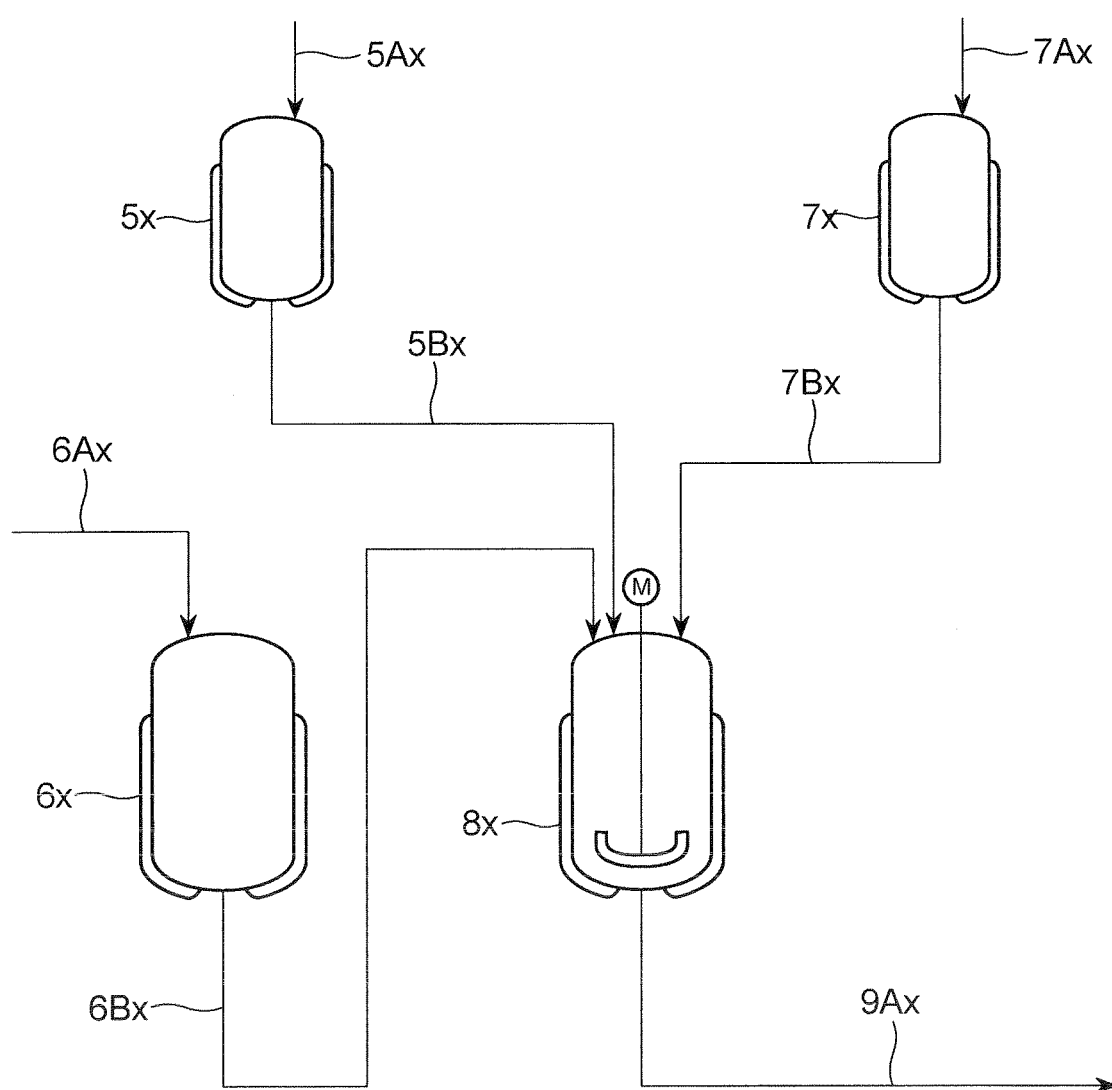
[FIG. 1]



[FIG. 2]



[FIG. 3]



[FIG. 4]

