

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 684**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/42** (2006.01)

**C08G 64/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/JP2013/080867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14077350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13854966 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2921515**

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

30 Prioridad:

**17.11.2012 JP 2012252793**

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

**05.06.2019**

73 Titular/es:

**mitsubishi gas chemical company, inc.  
(100.0%)  
5-2, Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 715 684 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método de producción de resina de policarbonato aromático que tiene peso molecular aumentado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para producir una resina de policarbonato altamente polimerizado haciendo reaccionar un policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica para aumentar el peso molecular del policarbonato aromático a la vez que se retira un carbonato cíclico que se genera como subproducto.

**Técnica anterior**

15 Los policarbonatos tienen resistencia al calor, resistencia al impacto y transparencia excelentes, y en los últimos años se han usado ampliamente en muchos campos.

Ha habido muchos estudios de procedimientos de producción de policarbonato. En la industria, los policarbonatos derivados de compuestos de dihidroxilo aromáticos, por ejemplo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (a continuación en el presente documento "bisfenol A"), se producen mediante un método de polimerización interfacial o un método polimerización en estado fundido.

En el método de polimerización interfacial, se produce un policarbonato a partir de bisfenol A y fosgeno, pero debe usarse fosgeno tóxico. Otros problemas son que los aparatos se corroen por compuestos que contienen cloro tales como los subproductos de cloruro de hidrógeno y cloruro de sodio, y el cloruro de metileno usado en una gran cantidad como disolvente, y que es difícil retirar impurezas tales como cloruro de sodio y cloruro de metileno residual y por consiguiente las propiedades de los polímeros se ven afectadas negativamente.

Por otra parte, como método para producir policarbonatos a partir de un compuesto de dihidroxilo aromático y un carbonato de diarilo, por ejemplo, se conoce desde hace mucho tiempo un método de polimerización en estado fundido en el que bisfenol A y carbonato de difenilo se polimerizan en un estado fundido mediante transesterificación, a la vez que se retiran compuestos de monohidroxilo aromáticos que se generan como subproducto. El método de polimerización en estado fundido tiene ventajas tales como la libertad en el uso de disolventes a diferencia del método de polimerización interfacial. Sin embargo, la viscosidad del polímero en el sistema aumenta rápidamente con el avance de la polimerización, dificultando la retirada de subproductos de compuestos de monohidroxilo aromáticos eficazmente del sistema. Como resultado, este método tiene el problema fundamental de que la velocidad de reacción disminuye notablemente y por tanto es difícil aumentar el grado de polimerización.

Para solucionar este problema, se han estudiado diversos enfoques para retirar compuestos de monohidroxilo aromáticos del polímero altamente viscoso. Por ejemplo, la publicación de patente japonesa n.º S50-19600 divulga un polimerizador de husillo que tiene una sección de ventilación, y la publicación Kokai de solicitud de patente japonesa n.º H02-153923 divulga el uso combinado de un evaporador de película fina y un polimerizador horizontal.

45 La patente estadounidense n.º 5.521.275 divulga un procedimiento en el que un policarbonato aromático se redistribuye en presencia de un catalizador en condiciones de presión reducida utilizando una extrusora que tiene una sección de sello de polímero y una sección de ventilación.

Sin embargo, los procedimientos divulgados en las publicaciones anteriores no pueden aumentar suficientemente el peso molecular de los policarbonatos. La polimerización utilizando grandes cantidades de catalizadores o que implica condiciones rigurosas de alta cizalladura provoca una tonalidad deficiente de las resinas o efectos adversos notables en las resinas tales como la aparición de reacción de reticulación.

En el método de polimerización en estado fundido, se sabe que el grado de polimerización de los policarbonatos aumenta añadiendo aceleradores de polimerización al sistema de reacción. La capacidad para aumentar el peso molecular en un tiempo de residencia corto en el reactor y a una temperatura de reacción baja potencia la producción de policarbonatos y por consiguiente facilita el diseño de un reactor sencillo y económico.

La patente europea n.º 0595608 divulga un procedimiento de redistribución que implica la reacción de carbonatos de diarilo. Sin embargo, no puede obtenerse un aumento significativo en el peso molecular. La patente estadounidense n.º 5.696.222 divulga un procedimiento para producir un policarbonato con un alto grado de polimerización que incluye la adición de un acelerador de polimerización específico, por ejemplo, un compuesto de éster dicarboxilato o carbonato de arilo tal como carbonato de bis(2-metoxifenilo), carbonato de bis(2-etoxifenilo), carbonato de bis(2-clorofenilo), tereftalato de bis(2-metoxifenilo) o adipato de bis(2-metoxifenilo). Este documento de patente 5 enseña que el uso del compuesto de éster como acelerador de polimerización introduce enlaces éster y da como resultado un copolímero poliéster-carbonato (en lugar de un homopolímero) que muestra baja estabilidad a la hidrólisis.

La patente japonesa n.º 4112979 divulga un procedimiento en el que se obtiene un policarbonato aromático que tiene un peso molecular aumentado utilizando en la reacción carbonatos de salicilo.

5 La publicación Kohyo de patente japonesa n.º 2008-514754 divulga un procedimiento de polimerización que incluye introducir componentes incluyendo un oligómero de policarbonato y un carbonato de bis(salicilo) en una extrusora.

10 La patente japonesa n.º 4286914 divulga un procedimiento en el que se hace reaccionar un policarbonato aromático con un compuesto de hidrógeno activo (un compuesto de dihidroxilo) para aumentar la cantidad de grupos hidroxilo terminales y después de eso se añade un derivado de éster salicilato para acoplar las moléculas de policarbonato aromático que tienen una cantidad aumentada de grupos hidroxilo terminales.

15 Debido a la necesidad de aumentar la cantidad de grupos hidroxilo terminales del policarbonato, el procedimiento divulgado en el documento de patente 8 anterior implica una etapa de la reacción con un compuesto de hidrógeno activo y una etapa de la reacción con un derivado de éster de salicilato. Además de esta complejidad de las etapas, hay riesgo de que puedan atenuarse las propiedades debido al hecho de que los policarbonatos que tienen un gran número de grupos hidroxilo terminales tienen estabilidad térmica deficiente. Además, tal como se conoce generalmente, el aumento de la cantidad de grupos hidroxilo mediante el uso de compuestos de hidrógeno activo induce una reacción de ruptura de cadena parcial que provoca la ampliación de la distribución de peso molecular.

20 Además, se requieren cantidades relativamente grandes de catalizadores para obtener una velocidad de reacción suficiente, y tal uso intenso de catalizadores puede provocar posiblemente una disminución en las propiedades durante un procedimiento de formación.

25 Se han propuesto varios procedimientos de producción de policarbonato que implican la adición de compuestos de diol al sistema de reacción. Por ejemplo, la publicación de patente japonesa n.º H06-94501 divulga un procedimiento para producir un policarbonato de alto peso molecular mediante la introducción de 1,4-ciclohexanodiol. En el procedimiento divulgado, se añade 1,4-ciclohexanodiol al sistema de reacción de policondensación junto con un compuesto de dihidroxilo aromático en una fase inicial de la reacción. Por tanto, se considera que primero se consume 1,4-ciclohexanodiol (oligomerizado) en la reacción de formación del policarbonato y después de eso se hace reaccionar el oligómero con el compuesto de dihidroxilo aromático para lograr un alto peso molecular. Por tanto, el tiempo de reacción tiende a ser relativamente prolongado y la aparición de propiedades tales como tonalidad tiende a ser deficiente.

35 La publicación Kokai de solicitud de patente japonesa n.º 2009-102536 divulga un procedimiento de producción de policarbonato que implica la copolimerización de un diol alifático específico y un éter diol. Sin embargo, los policarbonatos divulgados en esta publicación tienen una estructura basada en isosórbido y por tanto no consiguen alcanzar la alta resistencia al impacto requerida para los policarbonatos aromáticos.

40 Otros enfoques que se han propuesto incluyen la adición de compuestos de carbonato cíclico al sistema de reacción (por ejemplo, la patente japonesa n.º 3271353), y la adición de dioles que tienen una basicidad de grupos hidroxilo igual a o mayor que la de un compuesto de dihidroxilo utilizado en la reacción (por ejemplo, las patentes japonesas n.ºs 3301453 y 3317555). Sin embargo, cualquiera de estos procedimientos no proporcionan resinas de policarbonato altamente polimerizado que tengan propiedades totalmente satisfactorias.

45 Tal como se comentó anteriormente, los procedimientos convencionales para la producción de policarbonatos aromáticos altamente polimerizados tienen muchos problemas. Por tanto, todavía sigue habiendo demandas de un procedimiento de producción mejorado que pueda aumentar el peso molecular hasta un nivel suficiente a la vez que se mantenga la buena calidad inherente a los policarbonatos.

50 Los presentes inventores ya han desarrollado un nuevo procedimiento capaz de una alta velocidad de polimerización y de proporcionar un policarbonato aromático de calidad. Específicamente, el procedimiento es de manera que los extremos terminales ocupados de las moléculas de policarbonato aromático se interconectan por medio de un compuesto de diol alifático para prolongar la longitud de la cadena (documento WO 2011/062220). Según este procedimiento, los extremos ocupados de las moléculas de policarbonato aromático se interconectan por medio de un compuesto de diol alifático para prolongar la longitud de la cadena de modo que puede producirse en poco tiempo una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de aproximadamente 30 000 a 100 000. La capacidad para producir policarbonatos mediante reacción de polimerización a alta velocidad suprime la aparición de reacciones de ramificación y reticulación que se inducen por factores tales como exposición prolongada a altas temperaturas y también hace posible impedir degradaciones de la resina tales como tonalidad deficiente.

60

Además, los presentes inventores han propuesto un procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático ramificada que tenga un grado de ramificación deseado, incluyendo el procedimiento una etapa de transesterificar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada con un compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación en condiciones de presión reducida (documento WO 2012/108510).

65

Además, los presentes inventores han propuesto un copolímero de policarbonato que incluye unidades estructurales derivadas de un prepolímero de policarbonato aromático y unidades estructurales derivadas de un compuesto de diol alifático (documento WO 2012/157766).

El documento de patente WO 2012/157766 divulga un procedimiento para producir una resina de policarbonato altamente polimerizado que comprende un procedimiento de alta polimerización en el que un policarbonato aromático se hace reaccionar con un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica a la vez que se retira carbonato cíclico como subproducto para que sea altamente polimerizado.

El documento de patente EP 2 502 949 divulga un procedimiento para producir una resina de policarbonato altamente polimerizado mediante extensión de cadena uniendo los grupos terminales ocupados del policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático.

Los procedimientos convencionales para la producción de policarbonatos aromáticos altamente polimerizados tienen muchos problemas. Por tanto, se ha demandado el desarrollo de resinas de policarbonato que tengan un peso molecular suficientemente alto a la vez que se mantiene la buena calidad inherente a los policarbonatos, y el desarrollo de procedimientos que puedan producir resinas de policarbonato altamente polimerizado de este tipo.

## Divulgación de la invención

### Problemas que va a resolver la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar procedimientos mejorados para la producción de resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado que pueden alcanzar un peso molecular suficientemente alto a la vez que se mantiene la buena calidad inherente a las resinas de policarbonato aromático.

### Medios para resolver los problemas

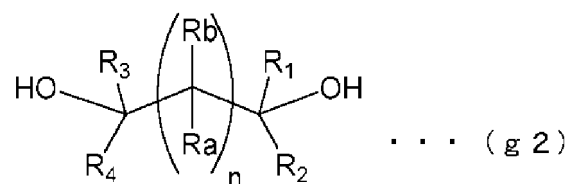
Los presentes inventores llevaron a cabo estudios extensos para alcanzar el objeto anterior. Como resultado, los presentes inventores han encontrado que el peso molecular de un policarbonato aromático puede aumentarse suficientemente mediante la reacción del policarbonato aromático con un compuesto específico de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación. En combinación con esta configuración, se ha encontrado que la retirada de al menos parte de un carbonato cíclico generado como subproducto en la reacción del sistema de reacción proporciona una resina de policarbonato que no solo tiene alto peso molecular, alta fluidez y excelente calidad, sino que también tiene sustancialmente la misma estructura que la sintetizada mediante un método interfacial y muestra buena resistencia al calor. La presente invención se ha completado basándose en los hallazgos.

Específicamente, la presente invención proporciona procedimientos para producir resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado descritos a continuación.

(1) Un procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que incluye una etapa de alta polimerización de aumento del peso molecular de un prepolímero de policarbonato aromático haciendo reaccionar el prepolímero de policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación,

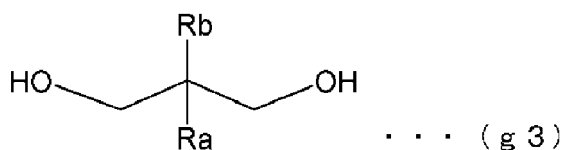
en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado es de 5000 o más alto que el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático;

en el que el diol alifático se representa por una de las siguientes fórmulas (g2) y (g3):



en el que, en la fórmula (g2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, Ra y Rb pueden unirse entre sí

para formar un anillo;  $R_1$  a  $R_4$  representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono; y  $n$  representa un número entero de 0 a 30;



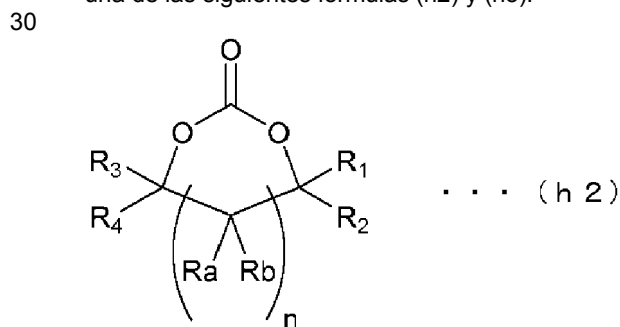
5 en el que, en la fórmula (g3),  $R_a$  y  $R_b$  representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y  $R_a$  y  $R_b$  pueden unirse entre sí para formar un anillo.

(2) El procedimiento de producción descrito en (1), en el que  $n$  en la fórmula (g2) es un número entero de 1 a 6.

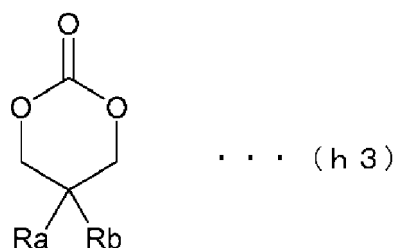
15 (3) El procedimiento de producción descrito en (1) o (3), en el que  $R_a$  y  $R_b$  en la fórmula (g2) representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

20 (4) El procedimiento de producción descrito en uno cualquiera de (1) a (3), en el que  $R_a$  y  $R_b$  representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

25 (5) El procedimiento de producción descrito en uno cualquiera de (1) a (4), que incluye además una etapa de retirada de carbonato cíclico de retirar al menos parte de un carbonato cíclico generado como subproducto en la etapa de aumento de peso molecular fuera del sistema de reacción, estando representado el carbonato cíclico por una de las siguientes fórmulas (h2) y (h3):



35 en el que, en la fórmula (h2),  $R_a$  y  $R_b$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno,  $R_a$  y  $R_b$  pueden unirse entre sí para formar un anillo;  $R_1$  a  $R_4$  representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono; y  $n$  representa un número entero de 0 a 30;



en el que, en la fórmula (h3),  $R_a$  y  $R_b$  representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo

alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.

5 (6) El procedimiento de producción descrito en (5), en el que Ra y Rb en la fórmula (h2) representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

15 (7) El procedimiento de producción descrito en uno cualquiera de (1) a (6), en el que el compuesto de diol alifático se usa en una cantidad de 0,01 a 1,0 mol por 1 mol de cantidad final total del prepolímero de policarbonato aromático sin reaccionar antes de la reacción en la etapa de alta polimerización.

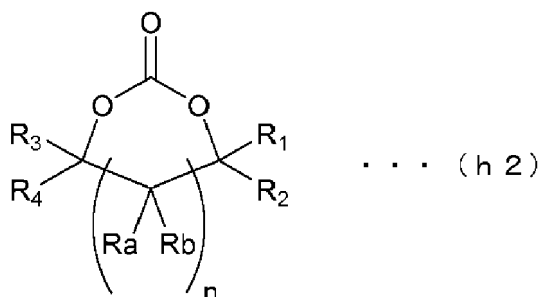
(8) Una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de producción descrito en uno cualquiera de (1) a (7).

20 (9) La resina de policarbonato aromático altamente polimerizado descrita en (8), en la que el índice de viscosidad estructural o el valor de N representado por la siguiente ecuación (1) no es más de 1,25.

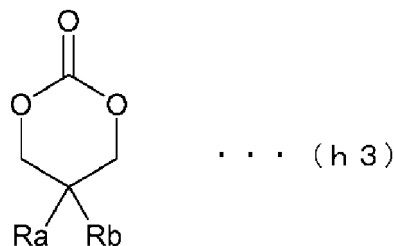
$$\text{Valor de N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \quad (1)$$

25 en la que, en la ecuación (1), Q160 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) a 280 °C y 160 kg de carga, y Q10 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) a 280 °C y 10 kg de carga.

30 (10) Una composición de resina de policarbonato que incluye la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado descrita en (8) o (9) y no más de 3000 ppm de un carbonato cíclico representado por una de las siguientes fórmulas (h2) y (h3):



35 en la que, en la fórmula (h2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo; R1 a R4 representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono; y n representa un número entero de 0 a 30;



45 en la que, en la fórmula (h3), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un

átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.

(11) La composición de resina de policarbonato descrita en (10), en la que Ra y Rb en la fórmula (h2) representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo que contiene un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

(12) La composición de resina de policarbonato descrita en (10) u (11), que incluye además no menos de 3 ppm de un desactivador de catalizador.

(13) La composición de resina de policarbonato descrita en (12), en la que el desactivador de catalizador se selecciona del grupo que consiste en ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de sulfonatos aromáticos, haluros orgánicos, sales de alquilsulfatos, ácidos fosfóricos y ácidos fosforosos.

(14) La composición de resina de policarbonato descrita en (12), en la que el desactivador de catalizador se selecciona del grupo que consiste en ácido paratoluenosulfónico, paratoluenosulfonato de butilo, sal de dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio y sal de paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio.

### Efectos ventajosos de la invención

Los procedimientos de producción mejorados según la presente invención pueden producir resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado que tienen un peso molecular suficientemente alto a la vez que se mantiene la buena calidad inherente a las resinas de policarbonato aromático.

### Mejor modo para llevar a cabo la invención

En la memoria descriptiva, el término “etapa” abarca no solo una etapa independiente sino también una combinación de etapas que no son distintas unas de otras siempre que dichas etapas combinadas puedan cumplir los propósitos deseados. Además, todos los intervalos de valores indicados con la preposición “a/hasta” incluyen los valores antes y después de la preposición “a/hasta” como el valor mínimo y el valor máximo. Además, cuando una pluralidad de sustancias pertenece a cualquier componente en una composición específica, el contenido de tal componente en la composición quiere decir el contenido total de la pluralidad de sustancias presentes en la composición a menos que se mencione otra cosa.

Un procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la invención incluye una etapa de alta polimerización de aumento del peso molecular de un policarbonato aromático haciendo reaccionar el policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica en presencia de un catalizador de transesterificación, obteniendo así una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado.

En la reacción de un prepolímero de policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica, las moléculas del prepolímero de policarbonato aromático se interconectan para dar un peso molecular mayor a la vez que no quedan sustancialmente unidades estructurales derivadas del compuesto de diol alifático en las cadenas principales de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado.

Por tanto, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado resultante es de manera que no quedan sustancialmente restos de interconexión en las cadenas moleculares y la estructura es sustancialmente igual que una resina de policarbonato aromático obtenida mediante el método convencional interfacial o en estado fundido. Cuando, por ejemplo, el prepolímero de policarbonato aromático es uno sintetizado a partir de bisfenol A (BPA) como el compuesto de dihidroxilo aromático, el polímero que puede obtenerse tiene sustancialmente la misma estructura química que una resina de policarbonato derivada de bisfenol A habitual (BPA-PC).

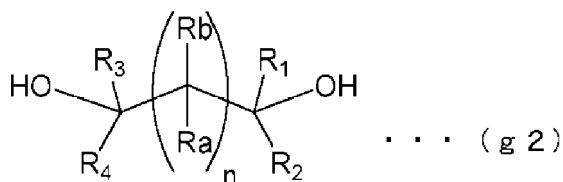
Las resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenidas tal como se describió anteriormente son comparables en lo que se refiere a las propiedades con resinas de policarbonato aromático obtenidas mediante el método interfacial convencional, y también tienen ventajas de calidad tales como un grado pequeño de ramificación y una cantidad pequeña de estructuras heterólogas debido a la característica de que el peso molecular aumenta a gran velocidad utilizando el compuesto de diol alifático como agente de interconexión. Además, la ausencia de estructuras principales derivadas del compuesto de diol alifático como el agente de interconexión da como resultado una mejora notable en estabilidad térmica a altas temperaturas, es decir, resistencia al calor.

[1] Compuestos de diol alifáticos

El compuesto de diol alifático es un compuesto de dialcohol que tiene dos grupos hidroxilo alcohólicos cada uno

unido a un átomo de carbono no aromático. Los compuestos de diol alifáticos incluyen compuestos que tienen un resto de anillo aromático en la estructura molecular, pero excluyen compuestos fenólicos que tienen un grupo hidroxilo unido a un anillo aromático.

- 5 El compuesto de diol alifático utilizado en el procedimiento de producción de la invención se representa por una de las siguientes fórmulas (g2) y (g3).

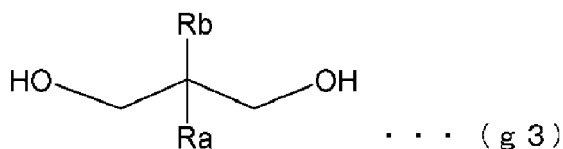


- 10 En la fórmula (g2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo que contiene un grupo cicloalquilo con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo. Un átomo de halógeno preferido es un átomo de flúor.

15 R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono. Un átomo de halógeno preferido es un átomo de flúor.

20 La letra n representa un número entero de 0 a 30, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 3, y de manera particularmente preferible 1.

25 Ra y Rb en la fórmula (g2) son más preferiblemente cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono, y todavía más preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 4 átomos de carbono. Específicamente, ejemplos particularmente preferidos incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo *n*-butilo y grupo isobutilo.

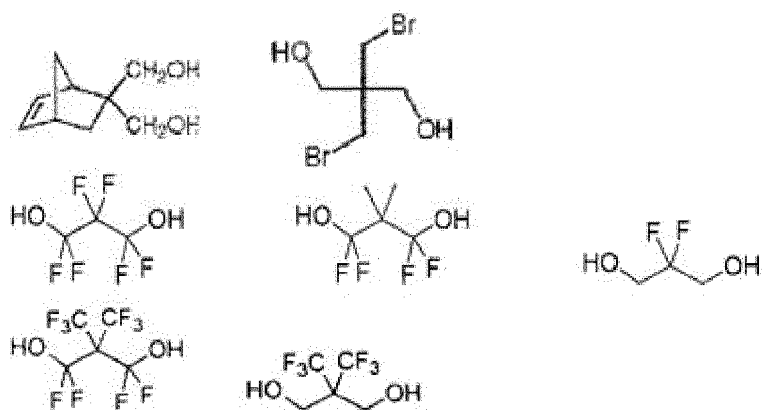


30 Ra y Rb en la fórmula (g3) son cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, todavía más preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 4 átomos de carbono, y además preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado con de 2 a 4 átomos de carbono. Específicamente, ejemplos preferidos incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo *n*-butilo y grupo isobutilo, siendo más preferibles grupo etilo, grupo propilo, grupo *n*-butilo y grupo isobutilo.

35 Los compuestos de diol alifáticos representados por la fórmula (g2) son preferiblemente de manera que Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o son más preferiblemente de manera que Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

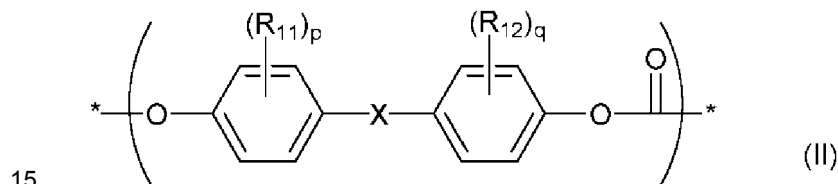
50 Los ejemplos de compuestos de diol alifáticos incluyen además compuestos que tienen las fórmulas siguientes.



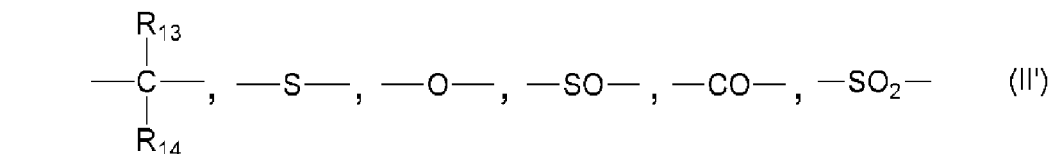


5 [2] Prepolímeros de policarbonato aromático

El prepolímero de policarbonato aromático (a continuación en el presente documento, también escrito simplemente como el "prepolímero") utilizado en el procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la invención es un polímero policondensado que incluye estructuras de la siguiente fórmula (II) como unidades de repetición principales. En este caso, el término "principal" significa que el contenido de las unidades estructurales representadas por la fórmula general (II) en todas las unidades estructurales del prepolímero de policarbonato aromático es del 60 % en moles o más, preferiblemente del 80 % en moles o más, y más preferiblemente del 90 % en moles o más.



En la fórmula (II), R<sub>11</sub> y R<sub>12</sub> representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo con de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo con de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo con de 6 a 20 átomos de carbono, o un grupo ariloxilo con de 6 a 20 átomos de carbono; p y q representan cada uno un número entero de 0 a 4; y X es un enlace sencillo o un grupo seleccionado del grupo mostrado en (II') a continuación.



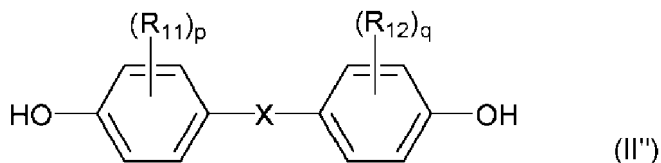
En la fórmula (II'), R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con de 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo con de 6 a 10 átomos de carbono, o R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático.

El procedimiento de producción de la invención incluye una etapa de aumento del peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático mediante la transesterificación del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático que tiene una estructura representada por cualquiera de las fórmulas (g2) a (g3) a presión reducida. Con esta configuración, el procedimiento puede producir ventajosamente una resina de policarbonato aromático de tal manera que el peso molecular del policarbonato aumenta a la vez que se garantiza alta fluidez al mismo tiempo y además que la resistencia al calor se potencia notablemente sin provocar una disminución en las características inherentes de resinas de policarbonato aromático tales como resistencia al impacto.

El prepolímero de policarbonato aromático puede obtenerse fácilmente mediante un método de transesterificación conocido en que un compuesto de dihidroxilo aromático como fuente de unidades estructurales representado por la fórmula (II) se hace reaccionar con un diéster de carbonato en presencia de un catalizador básico, o un método de policondensación interfacial conocido en el que el compuesto de dihidroxilo aromático se hace reaccionar con un reactivo tal como fosgeno en presencia de un agente aglutinante ácido.

Los ejemplos de los compuestos de dihidroxilo aromáticos como fuentes de unidades estructurales representados

por la fórmula (II) incluyen compuestos representados por la siguiente fórmula (II').



5 En la fórmula (II'), R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, p, q y X son los mismos que R<sub>11</sub>, R<sub>12</sub>, p, q y X en la fórmula (II), respectivamente.

Los ejemplos específicos de compuestos de dihidroxilo aromáticos incluyen bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-fenilfenil)propano, 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)propano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenil éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenil éter, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenilfenil sulfóxido, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenilfenil sulfóxido, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenilfenil sulfona, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenilfenil sulfona y 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenilfenil sulfona.

De ellos, es preferible 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (BPA) por razones tales como estabilidad del monómero y alta disponibilidad por su pequeño contenido en impurezas.

20 En la presente invención, varios tipos de los monómeros anteriores (los compuestos de dihidroxilo aromáticos) pueden utilizarse en combinación según como se requiera para fines tales como controlar la temperatura de transición vítrea, potenciar la fluidez, mejorar el índice de refracción, reducir la birrefringencia y controlar propiedades ópticas.

25 El prepolímero de policarbonato aromático utilizado en la invención puede ser uno sintetizado mediante un método de polimerización interfacial, un método de polimerización en estado fundido u otro método de síntesis tal como un método de polimerización en fase sólida o un método de polimerización de película fina. También es posible utilizar un policarbonato recuperado de desechos tales como discos usados. El prepolímero de policarbonato aromático puede ser una mezcla de diversos policarbonatos de este tipo. Por ejemplo, un policarbonato polimerizado mediante un método de polimerización interfacial y un policarbonato polimerizado mediante un método de polimerización en estado fundido pueden mezclarse entre sí, o un policarbonato polimerizado mediante un método de polimerización en estado fundido o un método de polimerización interfacial puede mezclarse con un policarbonato recuperado de desechos tales como discos usados.

35 El prepolímero de policarbonato aromático utilizado en la invención puede ser preferiblemente un prepolímero de policarbonato aromático con extremos ocupados que satisfacen condiciones específicas.

Específicamente, el prepolímero de policarbonato aromático es preferiblemente de manera que al menos parte de los extremos moleculares del mismo están ocupados con un grupo terminal derivado de un compuesto de monohidroxilo aromático, o con un grupo terminal de fenilo tal como un grupo feniloxilo o un grupo feniloxicarbonilo (a continuación en el presente documento, se hace referencia a todos estos grupos terminales colectivamente como los "grupos terminales de extremos ocupados").

45 Pueden obtenerse efectos notables cuando la razón de los grupos terminales de extremos ocupados en relación con la cantidad final total es del 60 % en moles o más, preferiblemente del 90 % en moles o más, y más preferiblemente del 95 % en moles o más. La concentración de los grupos terminales de extremos ocupados (la razón de los grupos terminales de extremos ocupados en relación con todas las unidades estructurales) es del 2 % en moles o más, preferiblemente del 2 al 20 % en moles, y de manera particularmente preferible del 2 al 12 % en moles. Siendo la concentración de los grupos fenilo terminales del 2 % en moles o más, la reacción con el compuesto de diol alifático avanza rápidamente para proporcionar los efectos específicos notables de la presente invención. La razón de los extremos moleculares ocupados en relación con todos los extremos moleculares del polímero puede determinarse mediante análisis de <sup>1</sup>H-RMN del polímero. La concentración de los grupos terminales de extremos ocupados puede analizarse mediante pirólisis con cromatografía de gases.

55 La concentración de los grupos hidroxilo terminales en el prepolímero de policarbonato aromático puede medirse mediante espectrometría con respecto a un complejo de Ti o mediante análisis de <sup>1</sup>H-RMN. La concentración de los grupos hidroxilo terminales es preferiblemente de 1500 ppm o menos, y más preferiblemente de 1000 ppm o menos. Cuando la concentración de los grupos hidroxilo terminales está en el intervalo anterior o cuando la concentración de los grupos terminales de extremos ocupados se corresponde con el intervalo anterior, la transesterificación del prepolímero con el compuesto de diol alifático tiende a dar como resultado un peso molecular suficientemente alto.

Por ejemplo, siempre que el policarbonato no tenga ramificaciones (a saber, sea un polímero lineal) y su cantidad sea de 0,5 moles, se calcula que “la cantidad final total del policarbonato” o “la cantidad final total del prepolímero de policarbonato aromático” es de 1 mol.

5 Los ejemplos específicos de los grupos terminales de extremos ocupados incluyen grupos terminales tales como grupos terminales de fenilo (concretamente, grupos feniloxilo o grupos feniloxicarbonilo), grupos terminales de cresilo, grupos terminales de *o*-tolilo, grupos terminales de *p*-tolilo, grupos terminales de *p-terc*-butilfenilo, grupos terminales de bifenilo, grupos terminales de *o*-metoxicarbonilfenilo y grupos terminales de *p*-cumilfenilo.

10 De ellos, los grupos terminales preferidos son aquellos formados por compuestos de monohidroxilo aromáticos de bajo punto de ebullición que se retiran fácilmente del sistema de reacción en la transesterificación con el compuesto de diol alifático, incluyendo los ejemplos particularmente preferidos grupos terminales de fenilo y grupos terminales de *p-terc*-butilfenilo.

15 En el caso de un método de polimerización interfacial, pueden introducirse grupos terminales de extremos ocupados de este tipo mediante la utilización de un terminador de cadena durante la producción del prepolímero de policarbonato aromático. Los ejemplos específicos de los terminadores de cadena incluyen *p-terc*-butilfenol, fenol, *p*-cumilfenol y fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga. La cantidad del terminador de cadena utilizado puede determinarse apropiadamente según factores tales como la cantidad deseada de extremos moleculares del prepolímero de policarbonato aromático (concretamente, el peso molecular deseado del prepolímero de policarbonato aromático), el aparato de reacción y las condiciones de reacción.

25 En el caso de un método de polimerización en estado fundido, los grupos terminales de extremos ocupados pueden introducirse mediante la utilización de diéster de carbonato tal como carbonato de difenilo en exceso respecto al compuesto de dihidroxilo aromático durante la producción del prepolímero de policarbonato aromático. Aunque es variable dependiendo del aparato de reacción y las condiciones de reacción, específicamente, el diéster de carbonato puede utilizarse en una cantidad de 1,00 a 1,30 moles, y más preferiblemente de 1,02 a 1,20 moles por 1 mol del compuesto de dihidroxilo aromático. Esta cantidad garantiza que el prepolímero de policarbonato aromático que puede obtenerse cumplirá la cantidad mencionada de los grupos terminales de extremos ocupados.

30 En la presente invención, el prepolímero de policarbonato aromático puede ser preferiblemente un polímero policondensado de extremos ocupados obtenido haciendo reaccionar (transesterificando) el compuesto de dihidroxilo aromático con el diéster de carbonato.

35 La producción del prepolímero de policarbonato aromático puede implicar un compuesto polifuncional que tenga 3 o más grupos funcionales en la molécula en combinación con el compuesto de dihidroxilo aromático. Los ejemplos preferidos de compuestos polifuncionales de este tipo incluyen compuestos que tienen grupos funcionales reactivos tales como grupos carboxilo y grupos hidroxilo fenólicos.

40 Además, la producción del prepolímero de policarbonato aromático puede implicar un compuesto de ácido dicarboxílico en combinación con el compuesto de dihidroxilo aromático, obteniendo así un carbonato de poliéster. Los ejemplos preferidos de los compuestos de ácido dicarboxílico incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. En la reacción, estos ácidos dicarboxílicos se utilizan preferiblemente en forma de compuestos de ésteres o cloruros de ácido. En la producción de la resina de carbonato de poliéster, el ácido dicarboxílico se utiliza preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 45 % en moles, y más preferiblemente en el intervalo del 1 al 40 % en moles en relación con el total del componente de dihidroxilo (el compuesto de dihidroxilo aromático) y el componente de ácido dicarboxílico tomado como el 100 % en moles.

50 El peso molecular, específicamente, el peso molecular promedio en peso (Mw) del prepolímero de policarbonato aromático es preferiblemente de 5000 a 60 000. Más preferiblemente, el Mw del prepolímero de policarbonato aromático está en el intervalo de 10 000 a 50 000, y todavía más preferiblemente de 10 000 a 40 000.

55 Si el prepolímero de policarbonato aromático tiene un alto peso molecular que supera el intervalo anterior, la alta viscosidad del prepolímero de policarbonato aromático en sí misma puede hacer necesario que la producción de prepolímero implique altas temperaturas, alta cizalladura y tiempos prolongados y/o que la reacción con el compuesto de diol alifático implique altas temperaturas, alta cizalladura y tiempos prolongados.

### [3] Carbonatos cíclicos

60 En la invención, el prepolímero de policarbonato aromático de extremos ocupados se hace reaccionar con el compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación en condiciones de presión reducida y así el prepolímero de policarbonato aromático se polimeriza para dar un peso molecular mayor, concretamente, se obtiene una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado. Esta reacción avanza a una velocidad alta en condiciones suaves para lograr un aumento en el peso molecular.

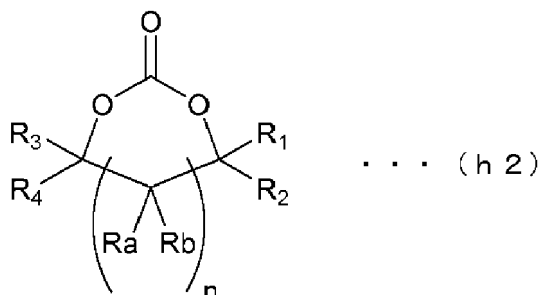
65 En el procedimiento inventivo que implica la reacción con el compuesto de diol alifático que tiene la estructura

específica descrita anteriormente, se produce un carbonato cíclico que es un subproducto cíclico que tiene una estructura correspondiente a la estructura del compuesto de diol alifático con el avance de la reacción entre el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático. Un subproducto de carbonato cíclico de este tipo se retira fuera del sistema de reacción para permitir que la reacción de aumento de peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático avance adicionalmente, dando como resultado de ese modo una resina de policarbonato aromático que tiene sustancialmente la misma estructura que un homopolicarbonato convencional (por ejemplo, una resina de homopolicarbonato derivada de bisfenol A).

Es decir, el procedimiento de producción en una realización preferida de la invención incluye una etapa de aumento de peso molecular de aumentar el peso molecular del policarbonato aromático mediante la reacción del policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado, y una etapa de retirada de carbonato cíclico de retirar al menos parte de un carbonato cíclico generado como subproducto en la etapa de aumento de peso molecular fuera del sistema de reacción.

La etapa de alta polimerización y la etapa de retirada de carbonato cíclico pueden ser etapas separadas física y temporalmente o pueden realizarse de manera simultánea. Preferiblemente, estas etapas se realizan al mismo tiempo. El procedimiento de producción en una realización preferida de la invención incluye una etapa de hacer reaccionar el policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación para aumentar el peso molecular del policarbonato a la vez que se retira al menos parte de un carbonato cíclico generado como subproducto durante la reacción de aumento de peso molecular fuera del sistema de reacción.

Los carbonatos cíclicos que se generan como subproducto son compuestos que tienen una estructura representada por una de las siguientes fórmulas (h2) y (h3):

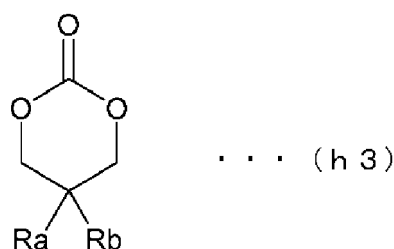


en la que, en la fórmula (h2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo que contiene un grupo cicloalquilo con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo. Un átomo de halógeno preferido es un átomo de flúor.

R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono. Un átomo de halógeno preferido es un átomo de flúor.

La n representa un número entero de 0 a 30, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 3, y de manera particularmente preferible 1.

Ra y Rb en la fórmula (h2) son más preferiblemente cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono, y todavía más preferiblemente un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 4 átomos de carbono. Específicamente, los ejemplos particularmente preferidos incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo n-butilo y grupo isobutilo.



5 en la que, en la fórmula (h3), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.

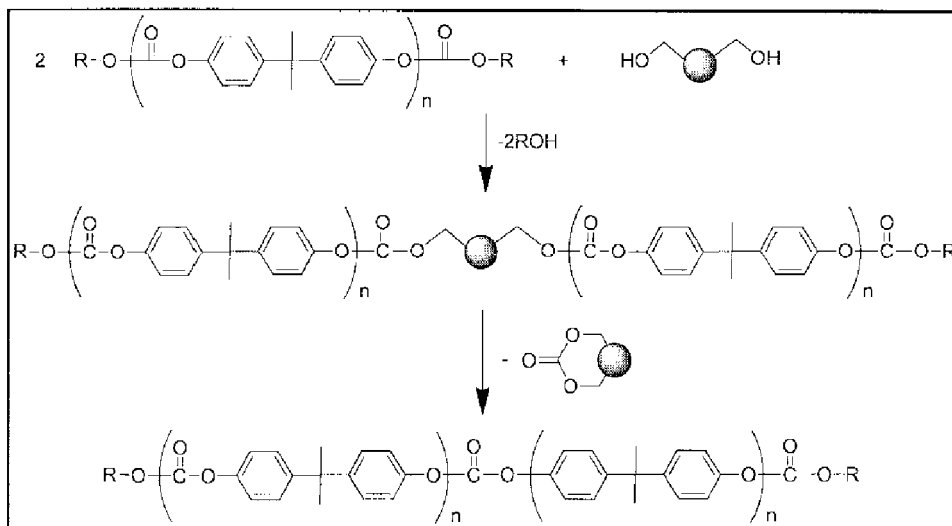
10 Los carbonatos cíclicos representados por la fórmula (h2) se representan preferiblemente de manera que Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o son más preferiblemente de manera que Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

20 El procedimiento de producción que implica al compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2) puede aumentar ventajosamente el peso molecular a una velocidad mayor que los procedimientos de producción de policarbonato convencionales mediante un método en estado fundido. Esta ventaja se observa de manera similar cuando se obtiene una resina de policarbonato altamente polimerizado interconectando las moléculas utilizando otros compuestos de diol alifáticos encontrados por los presentes inventores como agentes de interconexión.

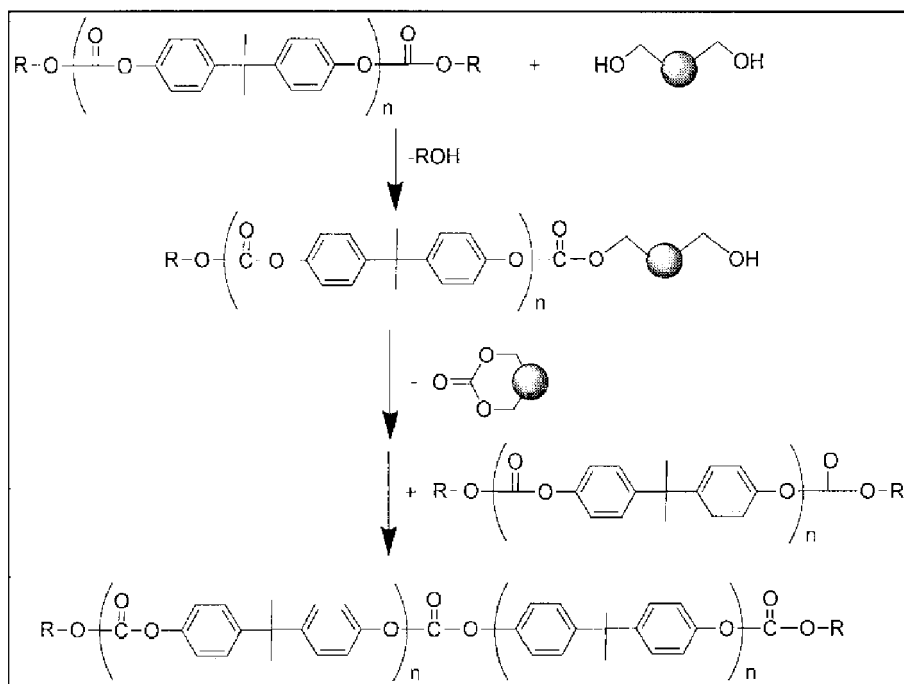
25 En el procedimiento de producción de la invención, un carbonato cíclico que tiene una estructura específica se genera como subproducto con el avance de la reacción de aumento de peso molecular. Después de retirarse un subproducto de carbonato cíclico de este tipo fuera del sistema de reacción, se obtiene una resina de policarbonato altamente polimerizado que tiene sustancialmente la misma estructura principal que una resina de homopolicarbonato. El carbonato cíclico que se genera como subproducto tiene una estructura correspondiente a la estructura del compuesto de diol alifático utilizado y es probablemente un subproducto cíclico derivado del compuesto de diol alifático. Sin embargo, el mecanismo de reacción no está totalmente claro en cuanto a cómo un carbonato cíclico de este tipo se genera como subproducto con el avance de la reacción de aumento de peso molecular.

35 Algunos ejemplos de los mecanismos posibles se ilustran en los siguientes esquemas (1) y (2), pero no está claro necesariamente que el mecanismo sea tal. El procedimiento de producción de la invención que implica al compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2) es de manera que el compuesto de diol alifático como agente de interconexión se hace reaccionar con el prepolímero de policarbonato aromático para interconectar las moléculas del prepolímero de policarbonato aromático con un peso molecular mayor a la vez que se retira un subproducto de carbonato cíclico que tiene una estructura correspondiente a la estructura del compuesto de diol alifático. El procedimiento de la invención no se limita a ningún mecanismo de reacción específico siempre que la reacción se produzca de la manera anterior.

45 Esquema (1)



Esquema (2)

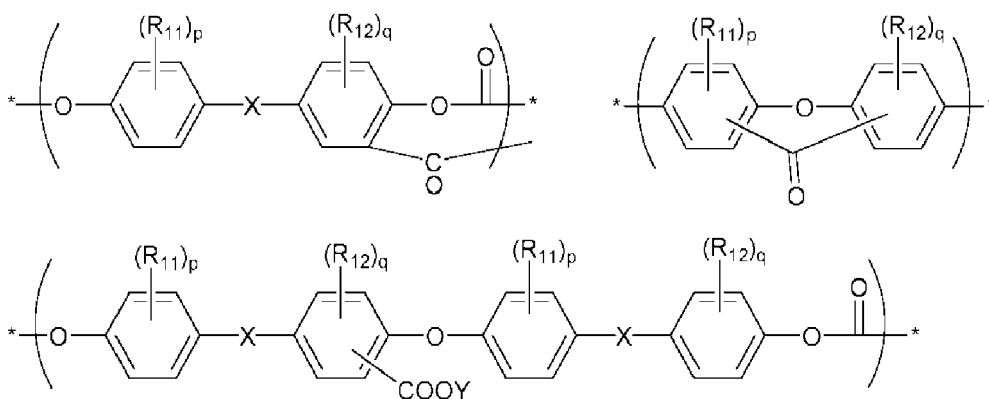


5 Según el procedimiento de producción que implica al compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2), la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que puede obtenerse tiene pocas unidades estructurales derivadas del compuesto de diol alifático y la estructura principal de la resina es sustancialmente igual que una resina de homopolicarbonato.

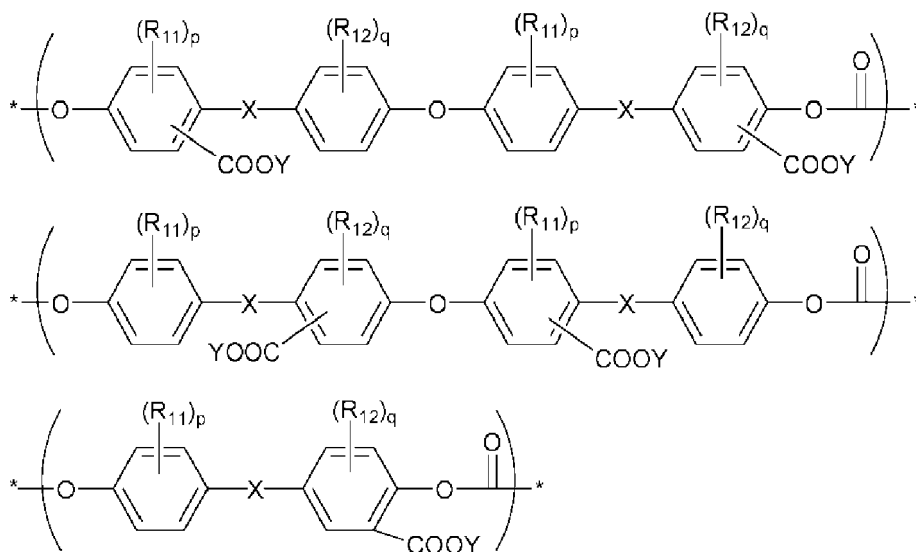
10 Es decir, la resina muestra estabilidad térmica superior y excelente resistencia al calor porque la estructura principal está libre de o contiene una cantidad extremadamente pequeña de las unidades estructurales derivadas del compuesto de diol alifático como agente de interconexión. Mientras tenga una estructura principal similar a la resina de homopolicarbonato convencional, la resina puede lograr calidades excelentes tales como un valor de N bajo, un contenido pequeño de unidades heterólogas y una excelente tonalidad de color.

15 En este caso, las unidades heterólogas se refieren a unidades que tienen una estructura que puede provocar efectos no deseados. Un ejemplo son las unidades de punto de ramificación que están presentes en una alta proporción en policarbonatos obtenidos mediante un método en estado fundido convencional. Tales estructuras heterólogas pueden estar presentes como estructuras de repetición o aleatoriamente en la estructura principal de la resina de policarbonato.

20 Los ejemplos específicos de las unidades heterólogas incluyen, pero sin limitarse a, aquellas unidades que tienen las siguientes estructuras. En las fórmulas siguientes, R<sub>11</sub>, p, R<sub>12</sub>, q y X son los mismos que R<sub>11</sub>, p, R<sub>12</sub>, q y X en la fórmula (II). Y indica una unión tal como a un átomo de hidrógeno, un grupo fenilo, un grupo metilo o una unidad de fórmula (II).



30



5

En el caso de que la estructura principal de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de producción inventivo contenga unidades estructurales derivadas del compuesto de diol alifático, la razón de las unidades estructurales derivadas del compuesto de diol alifático no es más del 1 % en moles, y más preferiblemente no más del 0,1 % en moles en relación con todas las unidades estructurales en la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado.

10

En el procedimiento para producir resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado de la invención, es preferible que los compuestos de material de partida tales como los compuestos de dihidroxilo aromáticos, los compuestos de diol alifáticos y los compuestos de formación de enlace de carbonato tengan alta pureza química. Aunque la producción es factible con pureza química a nivel industrial o comercial, la utilización de materiales de baja pureza da como resultado la aparición de subproductos o estructuras principales heterólogas derivadas de impurezas. Por consiguiente, puede ser difícil mantener propiedades inherentes a las resinas de policarbonato, específicamente, las resinas o los artículos conformados que pueden obtenerse pueden estar notablemente coloreados o mostrar propiedades deficientes tales como estabilidad térmica y resistencia.

15

20

La pureza química del compuesto de diol alifático es preferiblemente del 70 % o más, más preferiblemente del 80 % o más, y de manera particularmente preferible del 90 % o más. La pureza química del compuesto de formación de enlace de carbonato tal como carbonato de difenilo es preferiblemente del 80 % o más, más preferiblemente del 90 % o más, y de manera particularmente preferible del 95 % o más. La pureza química del compuesto de dihidroxilo aromático es preferiblemente del 90 % o más, más preferiblemente del 95 % o más, y de manera particularmente preferible del 99 % o más.

25

En algunos casos, los compuestos de material de partida contienen impurezas tales como cloro, nitrógeno, boro, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales ligeros y metales pesados, además de las impurezas que disminuyen la pureza química. Es preferible que las cantidades de cloro, nitrógeno, boro, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales ligeros y metales pesados presentes en los compuestos de material de partida sean pequeñas.

30

Los ejemplos de los metales alcalinos incluyen litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, y sales y derivados de los mismos. Los ejemplos de los metales alcalinotérreos incluyen berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, y sales y derivados de los mismos. Los ejemplos de los metales ligeros incluyen titanio, aluminio, y sales y derivados de los mismos.

35

Los ejemplos específicos de los metales pesados incluyen vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, galio, germanio, niobio, molibdeno, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, tántalo, tungsteno, osmio, iridio, platino, oro, talio, plomo, bismuto, arsénico, selenio, telurio, y sales y derivados de los mismos.

40

Las cantidades de estas impurezas son preferiblemente bajas en todos los compuestos de material de partida.

45

Preferiblemente, el contenido de impurezas presentes en el compuesto de diol alifático es de no más de 3 ppm, más preferiblemente no más de 2 ppm y todavía más preferiblemente no más de 1 ppm para cloro, no más de 100 ppm para nitrógeno, y no más de 10 ppm, más preferiblemente no más de 5 ppm, y todavía más preferiblemente no más de 1 ppm para metales alcalinos, metales alcalinotérreos, titanio y metales pesados (en particular, hierro, níquel, cromo, cinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno y estaño).

50

Preferiblemente, el contenido de impurezas presentes en los otros materiales de partida (el compuesto de dihidroxilo aromático y el compuesto de formación de enlace de carbonato) es de no más de 2 ppm, más preferiblemente no más de 1 ppm y todavía más preferiblemente no más de 0,8 ppm para cloro, no más de 100 ppm para nitrógeno, y no más de 10 ppm, más preferiblemente no más de 5 ppm, y todavía más preferiblemente no más de 1 ppm para metales alcalinos, metales alcalinotérreos, titanio y metales pesados (en particular, hierro, níquel, cromo, cinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno y estaño).

Si están presentes en grandes cantidades, tales metales de impureza pueden mostrar una acción catalítica para acelerar excesivamente la reacción o pueden provocar una disminución de la reactividad. Como resultado, puede inhibirse el avance de la reacción prevista y pueden tener lugar reacciones secundarias que provoquen un aumento en la cantidad de estructuras ramificadas espontáneas o un aumento inesperado del valor de N. Además, la presencia de tales grandes cantidades de metales puede provocar una coloración notable de las resinas o artículos conformados que pueden obtenerse o puede provocar una disminución en propiedades tales como la estabilidad térmica.

La utilización de materiales de partida que tienen mayor pureza hace posible mejorar adicionalmente la tonalidad de color y la tasa de retención de peso molecular (un indicador que muestra la resistencia de la resina a la disminución de peso molecular cuando se mantiene la resina a altas temperaturas).

#### [4] Procedimientos de producción

A continuación en el presente documento, se describirá en detalle las condiciones del procedimiento de producción que implican al compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2).

##### (i) Adición de compuesto de diol alifático

En el procedimiento de producción de la invención, el compuesto de diol alifático se mezcla con el prepolímero de policarbonato aromático, y la reacción de aumento de peso molecular (transesterificación) se lleva a cabo en un reactor de aumento de peso molecular.

La cantidad del compuesto de diol alifático utilizado es preferiblemente de 0,01 a 1,0 mol, más preferiblemente de 0,1 a 1,0 mol, y todavía más preferiblemente de 0,2 a 0,7 moles por 1 mol de todos los extremos moleculares del prepolímero de policarbonato aromático. Sin embargo, cuando el compuesto de diol alifático tiene un punto de ebullición relativamente bajo, el compuesto puede añadirse en una cantidad mayor que el intervalo anterior considerando la posibilidad de que parte del compuesto pueda descargarse fuera del sistema de reacción sin que participe en la reacción debido a la volatilización o similar dependiendo de las condiciones de reacción. Por ejemplo, el compuesto de diol alifático puede añadirse en una cantidad de hasta 50 moles, preferiblemente 10 moles, y más preferiblemente 5 moles por 1 mol de todos los extremos moleculares del prepolímero de policarbonato aromático.

El compuesto de diol alifático puede mezclarse mediante cualquier método sin limitación. Si el compuesto de diol alifático que se utiliza tiene un punto de ebullición relativamente alto (un punto de ebullición de aproximadamente 350 °C o mayor), el compuesto de diol alifático se suministra de manera preferible directamente al reactor de aumento de peso molecular con alto vacío, siendo el grado de vacío de 10 torr o inferior (1333 Pa o inferior). El grado de vacío es más preferiblemente de 2,0 torr o inferior (267 Pa o inferior), y todavía más preferiblemente de 0,01 a 1 torr (de 1,3 a 133 Pa o inferior). Si el compuesto de diol alifático se suministra al reactor de aumento de peso molecular mientras que el grado de vacío es insuficiente, un subproducto (fenol) puede hacer que se produzca una reacción de escisión de la cadena principal del prepolímero, y la mezcla de reacción puede requerir prolongar el tiempo de reacción para alcanzar un alto peso molecular.

Por otra parte, cuando el compuesto de diol alifático que se utiliza tiene un punto de ebullición relativamente bajo (aproximadamente un punto de ebullición de menos de 350 °C), el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático pueden mezclarse entre sí bajo un grado de vacío relativamente moderado. Por ejemplo, el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático pueden mezclarse entre sí a presión cercana a la normal para dar una mezcla de prepolímero, y después puede someterse a la mezcla de prepolímero a la reacción de aumento de peso molecular en condiciones de presión reducida. De esta manera, se suprime la volatilización al mínimo incluso en el caso en el que el compuesto de diol alifático tenga un punto de ebullición relativamente bajo, eliminando así la necesidad de una utilización en exceso del compuesto.

##### (ii) Transesterificación (reacción de aumento de peso molecular)

La transesterificación (la reacción de aumento de peso molecular) del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático tiene lugar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 240 °C a 320 °C, más preferiblemente de 260 °C a 310 °C, y todavía más preferiblemente de 280 °C a 310 °C.

El grado de vacío es preferiblemente de 13 kPa (100 torr) o inferior, más preferiblemente de 1,3 kPa (10 torr) o inferior, y todavía más preferiblemente de 0,013 a 0,67 kPa (de 0,1 a 5 torr).



Los ejemplos de los catalizadores de transesterificación utilizados en la transesterificación incluyen catalizadores de compuestos básicos. Los ejemplos de los catalizadores de compuestos básicos incluyen compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales alcalinotérreos y compuestos que contienen nitrógeno.

Los ejemplos preferidos de tales compuestos incluyen compuestos de metales alcalinos y compuestos de metales alcalinotérreos tales como sales de ácidos orgánicos, sales inorgánicas, óxidos, hidróxidos, hidruros y alcóxidos; hidróxido de amonio cuaternario y sales de los mismos; y aminas. Estos compuestos pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Los ejemplos específicos de los compuestos de metales alcalinos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de cesio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de cesio, estearato de litio, borohidruro de sodio, tetrafenilborato de sodio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de cesio, benzoato de litio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrogenofosfato de dilitio, fenilfosfato de disodio, gluconato de sodio, sales de bisfenol A tales como sal de disodio, sal de dipotasio, sal de dicesio y sal de dilitio, y sales de fenol tales como sal de sodio, sal de potasio, sal de cesio y sal de litio. De estos, son compuestos preferidos de metales alcalinos hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de cesio.

Los ejemplos específicos de los compuestos de metales alcalinotérreos incluyen hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de estroncio, hidrogenocarbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de estroncio, acetato de bario, estearato de magnesio, estearato de calcio, benzoato de calcio y fenilfosfato de magnesio.

Los ejemplos específicos de los compuestos que contienen nitrógeno incluyen hidróxidos de amonio cuaternario que tienen un grupo alquilo y/o un grupo arilo tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de trimetilbencilamonio; aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina y trifetilamina; aminas secundarias tales como dietilamina y dibutilamina; aminas primarias tales como propilamina y butilamina; imidazoles tales como 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol y bencimidazol; y bases y sales básicas tales como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio y tetrafenilborato de tetrafenilamonio. De estos, un compuesto que contiene nitrógeno preferido es hidróxido de tetrametilamonio.

Otros catalizadores de transesterificación preferidos son sales de cinc, estaño, zirconio o plomo. Estas pueden utilizarse individualmente, o pueden utilizarse dos o más en combinación.

Los ejemplos específicos de catalizadores de transesterificación de este tipo incluyen acetato de cinc, benzoato de cinc, 2-etilhexanoato de cinc, cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), acetato de estaño (II), acetato de estaño (IV), dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, acetilacetato de zirconio, oxiacetato de zirconio, tetrabutóxido de zirconio, acetato de plomo (II) y acetato de plomo (IV).

Estos catalizadores se utilizan en una razón de  $1 \times 10^{-9}$  a  $1 \times 10^{-3}$  moles, y preferiblemente en una razón de  $1 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-5}$  moles por 1 mol del total del compuesto de dihidroxilo aromático.

Cuando el procedimiento de producción es de manera que un prepolímero de policarbonato aromático se produce mediante la reacción de materiales de partida, concretamente, un compuesto de dihidroxilo aromático y un diéster de carbonato y el peso molecular del prepolímero aumenta de manera continua desde la etapa de producción de prepolímero, el catalizador utilizado en la producción del prepolímero de policarbonato aromático puede utilizarse de manera continua como catalizador de transesterificación en la etapa de aumento de peso molecular.

(iii) Etapa de retirada de carbonato cíclico

En el procedimiento de producción de la invención, es preferible que el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático aumente mediante la reacción de aumento de peso molecular a la vez que se retira simultáneamente al menos parte del carbonato cíclico que se genera como subproducto en la reacción fuera del sistema de reacción. La retirada del subproducto de carbonato cíclico fuera del sistema de reacción permite que la reacción de aumento de peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático avance más eficazmente.

Por ejemplo, puede retirarse el carbonato cíclico de tal manera que el sistema de reacción se calienta para extraer por destilación un destilado que contiene el carbonato cíclico así como otros subproductos, por ejemplo, compuestos de monohidroxilo aromáticos tales como fenol, y también el compuesto de diol alifático sin reaccionar. Por ejemplo, la temperatura para destilar el destilado del sistema de reacción es de 240 °C a 320 °C, preferiblemente de 260 °C a 310 °C, y más preferiblemente de 280 °C a 310 °C.

Se retira al menos parte del carbonato cíclico que se genera como subproducto. La retirada perfecta del subproducto de carbonato cíclico es lo más preferible pero generalmente es difícil. Es aceptable que la retirada sea imperfecta y que el producto de resina de policarbonato contenga carbonato cíclico residual. El límite superior de la cantidad residual en el producto es preferiblemente de 3000 ppm. Es decir, tal como se describirá más tarde, el procedimiento de producción que implica al compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2) proporciona una composición de resina de policarbonato que contiene no más de 3000 ppm de un carbonato cíclico.

El carbonato cíclico que se ha extraído por destilación del sistema de reacción puede recuperarse y reutilizarse (reciclarse) mediante etapas tales como hidrólisis y purificación. De manera similar, los fenoles que se han extraído por destilación junto con el carbonato cíclico pueden recuperarse y pueden reutilizarse suministrándose a etapas de producción de carbonato de difenilo.

(iv) Otras condiciones de producción

En la presente invención, la transesterificación del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático proporciona una resina de policarbonato aromático que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) mayor que el peso molecular promedio en peso (Mw) del prepolímero de policarbonato aromático en 5000 o más, más preferiblemente en 10 000 o más, y todavía más preferiblemente en 15 000 o más.

La transesterificación con el compuesto de diol alifático puede realizarse utilizando cualquier tipo conocido de materiales de aparatos o recipientes. La reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua. El aparato de reacción utilizado en llevar a cabo la reacción puede ser un aparato vertical equipado con una pala de agitación tal como una pala de agitación tipo anclaje, una pala de agitación Maxblend o pala de agitación tipo cinta helicoidal, a un aparato horizontal equipado con una pala tal como una pala de paletas, una pala de estructura reticular o una pala con forma de lente, o una extrusora equipada con un husillo. En una realización preferida, cualquiera de estos aparatos de reacción se combina apropiadamente considerando la viscosidad del polímero. Un aparato preferido es uno que tenga una pala giratoria que tenga alta eficacia de agitación horizontal y tenga una unidad capaz de crear condiciones de presión reducida.

Un aparato más preferido es una extrusora de doble husillo o un reactor horizontal que tenga un sello de polímero y una estructura de desgasificación.

Materiales preferidos de los aparatos son aquellos materiales que no afectan a la tonalidad de color del polímero, incluyendo los ejemplos aceros inoxidable tales como SUS310, SUS316 y SUS304, acero de nitruración y al níquel. Es apropiado que el interior del aparato (partes situadas en contacto con el polímero) se abrillante, se pula electrolíticamente o se chape con un metal tal como cromo.

En la presente invención, puede añadirse un desactivador de catalizador después de que la resina de policarbonato aromático ha logrado un aumento en el peso molecular. Generalmente es preferible desactivar el catalizador mediante la adición de una sustancia ácida conocida. Los ejemplos específicos de tales sustancias incluyen ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido paratoluenosulfónico; ésteres de sulfonatos aromáticos tales como paratoluenosulfonato de butilo; sales de sulfonatos aromáticos tales como sal de dodecilbencenosulfonato de tetrabutilfosfonio y sal de paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio; haluros orgánicos tales como cloruro de ácido esteárico, cloruro de ácido butírico, cloruro de benzoilo, cloruro de ácido toluenosulfónico y cloruro de bencilo; sales de alquilsulfatos tales como dimetilsulfato; ácidos fosfóricos; y ácidos fosforosos.

De estos, el desactivador de catalizador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido paratoluenosulfónico, paratoluenosulfonato de butilo, sal de dodecilbencenosulfonato de tetrabutilfosfonio y sal de paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio.

El desactivador de catalizador puede mezclarse con la resina de policarbonato mediante un método conocido después de que se complete la reacción de aumento de peso molecular. Por ejemplo, puede adoptarse un método en el que el desactivador se mezcla y dispersa con una mezcladora de alta velocidad tal como una mezcladora de tambor, una mezcladora Henschel, una mezcladora de cinta helicoidal o una supermezcladora y después la mezcla se amasa en estado fundido con una extrusora, una mezcladora Banbury, rodillos o similar.

Después de la desactivación del catalizador, puede realizarse una etapa en la que se retiran compuestos de bajo punto de ebullición del polímero volatilizándolos a una temperatura de 200 °C a 350 °C a una presión de 0,013 a 0,13 kPa (de 0,1 a 1 torr). Para realizar esta etapa, es preferible utilizar un aparato horizontal equipado con una pala de agitación capaz de una prestación de renovación de superficie excelente tal como una pala de paletas, una pala de estructura reticulada o una pala con forma de lente, o utilizar un evaporador de película fina.

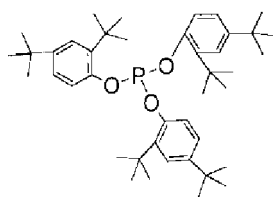
Un aparato preferido es una extrusora de doble husillo o un reactor horizontal que tiene un sello de polímero y una estructura curvada.

En la invención, pueden añadirse aditivos, incluyendo los ejemplos estabilizadores frente al calor, estabilizadores

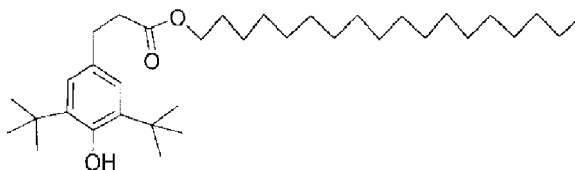
frente a la hidrólisis, antioxidantes, pigmentos, tintes, agentes de refuerzo, cargas, absorbentes de UV, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, plastificantes, agentes de mejora de la fluidez y agentes antiestáticos.

5 Los ejemplos de los estabilizadores frente al calor incluyen agentes conocidos tales como trifenilfosfina (P-Ph<sub>3</sub>).

Los ejemplos de los antioxidantes incluyen fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo), propionato de *n*-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilfenilo), propionato de pentaeritritil-tetrakis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo)], propionato de *n*-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilfenilo), propionato de 1,6-hexanodiol-bis-[3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo), bis-3-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, 3,9-bis[2-[3-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]-1,1-dimetiletil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano, fosfito de trifenilo, fosfito de trisonilfenilo, fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo), difosfonito de tetrakis(2,4-di-*terc*-butilfenil)-4,4'-bifenileno, fosfito de tricresilo y fosfito de 2,2-metilen-bis(4,6-di-*terc*-butilfenil)octilo. De estos, son compuestos preferidos fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo) representado por la siguiente fórmula A, y propionato de *n*-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilfenilo) representado por la siguiente fórmula B.



(Fórmula A)



(Fórmula B)

20 Los aditivos pueden mezclarse con la resina de policarbonato mediante un método conocido de manera similar al desactivador de catalizador. Por ejemplo, puede adoptarse un método en el que los componentes se mezclan y dispersan con una mezcladora de alta velocidad tal como una mezcladora de tambor, una mezcladora Henschel, una mezcladora de cinta helicoidal o una supermezcladora y después la mezcla se amasa en estado fundido con una extrusora, una mezcladora Banbury, rodillos o similar. La etapa de añadir los aditivos puede realizarse  
25 simultáneamente con o de manera separada de la adición del desactivador de catalizador.

[5] Resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado

30 Mediante el procedimiento de producción de la invención que implica al compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2), puede obtenerse una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 30 000 a 100 000, preferiblemente de 30 000 a 80 000, y más preferiblemente de 35 000 a 75 000. A pesar de su alto peso molecular, la resina muestra alta fluidez. Por tanto, la resina es un material de formación excelente con buenas propiedades de formación que muestra  
35 tensión en estado fundido suficiente cuando se utiliza en aplicaciones tales como moldeo por soplado y extrusión.

El peso molecular promedio en peso anterior garantiza que cuando se utiliza la resina en aplicaciones tales como moldeo por inyección, se suprimen problemas tales como el encordado y se obtienen artículos satisfactorios. Además, los artículos conformados que pueden obtenerse muestran excelentes propiedades tales como propiedades mecánicas y resistencia al calor. Además, la disminución de las cantidades de oligómeros conduce a  
40 una potenciación en propiedades tales como resistencia a disolventes orgánicos. Sin embargo, si el peso molecular promedio en peso es excesivamente alto, se hace difícil moldear por inyección la resina para dar piezas de precisión o productos finos, y el tiempo de ciclo de formación aumenta afectando negativamente a los costes de producción. Tales problemas pueden remediarse mediante enfoques tales como aumentar la temperatura de formación, pero temperaturas altas pueden dar lugar a problemas tales como gelificación, la aparición de estructuras heterólogas y un aumento en el valor de N.  
45

En la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la invención, el valor de N (el índice de viscosidad estructural) representado por la siguiente ecuación (1) es preferiblemente de 1,3 o menos, más preferiblemente de 1,28 o menos, y de manera particularmente preferible de 1,25 o menos.  
50

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

En la ecuación (1), Q160 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) a 280 °C y 160 kg de carga (medido con un dispositivo CFT-500D fabricado por Shimadzu Corporation (lo mismo aplica a continuación en el presente documento) y se calcula con respecto a carreras de 7,0 a 10,0 mm), y Q10 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) a 280 °C y 10 kg de carga (calculado con respecto a carreras de 7,0 a 10,0 mm). El diámetro de la boquilla es de 1 mm, y la longitud de la boquilla es de 10 mm.  
55

El índice de viscosidad estructural "valor de N" es un indicador del grado de ramificación de las resinas de

policarbonato aromático. La resina de policarbonato aromático altamente polimerizado de la invención tiene un valor de N bajo. Es decir, la proporción de estructuras ramificadas es baja y la proporción de estructuras lineales es alta. En general, las resinas de policarbonato tienden a mostrar mayor fluidez (un mayor valor de Q) con la proporción creciente de estructuras ramificadas, siempre que los pesos moleculares Mw sean iguales. Por el contrario, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado de la invención logra alta fluidez (un alto valor de Q) mientras que el valor de N es bajo.

Además, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de producción de la invención tiene buena tonalidad

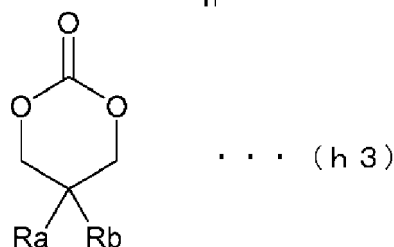
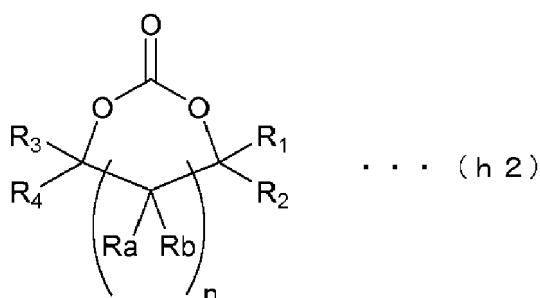
La tonalidad de las resinas de policarbonato aromático se evalúa generalmente basándose en valores de YI. Habitualmente, los valores de YI de las resinas de policarbonato aromático obtenidas mediante un método de polimerización interfacial son de 0,8 a 1,0. Por otro lado, los policarbonatos aromáticos altamente polimerizados obtenidos mediante un método de polimerización en estado fundido tienen valores YI de 1,7 a 2,0 debido a la disminución en la calidad asociada con las etapas de producción. Las resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenidas mediante el procedimiento de producción de la invención tienen valores de YI similares a los policarbonatos aromáticos obtenidos mediante un método de polimerización interfacial. Es decir, no se encuentra disminución en la tonalidad.

La utilización de materiales de partida que tienen pureza más alta hace posible mejorar adicionalmente la tonalidad de color y la tasa de retención de peso molecular (un indicador que muestra la resistencia de la resina a la disminución de peso molecular cuando se mantiene la resina a altas temperaturas).

Específicamente, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de producción de la invención puede lograr una tasa de retención de peso molecular (Mw) de no menos del 50 %, y más preferiblemente no menos del 70 % tras someterse a prueba mediante una prueba de exposición térmica (a 360 °C durante 60 minutos).

[6] Composiciones de resina de policarbonato

Una composición de resina de policarbonato de la invención se basa en la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de producción de la invención mencionado anteriormente y contiene un carbonato cíclico representado por una de las siguientes fórmulas (h2) y (h3). Es decir, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de producción de la invención mencionado anteriormente puede contener una cantidad pequeña de un policarbonato cíclico residual que ha permanecido después de la retirada del carbonato cíclico generado como subproducto durante la etapa de producción.



Los detalles y realizaciones preferidas del carbonato cíclico representado por las fórmulas (h2) y (h3) son tal como se mencionó anteriormente en el presente documento.

En la composición de resina de policarbonato de la invención, el contenido del carbonato cíclico representado por la fórmula (h2) es de no más de 3000 ppm, preferiblemente no más de 1000 ppm, más preferiblemente no más de 500 ppm, y de manera particularmente preferible no más de 300 ppm. El límite inferior del contenido del policarbonato cíclico no está limitado particularmente. De manera ideal, el contenido es del 0 % y habitualmente está

por debajo del límite de detección, pero preferiblemente es de no menos de 0,0005 ppm. El límite superior anterior del contenido del carbonato cíclico garantiza que se suprimen eficazmente problemas tales como una disminución en la resistencia de la resina.

5 La composición de resina de policarbonato de la invención puede contener el desactivador de catalizador utilizado en las etapas de producción. La presencia del desactivador de catalizador potencia adicionalmente la estabilidad térmica de la composición de resina.

10 En la composición de resina de policarbonato de la invención, el contenido del desactivador de catalizador no está limitado particularmente, pero es preferiblemente de no menos de 3 ppm, y más preferiblemente de no menos de 5 ppm. Cuando el contenido del desactivador de catalizador es de 3 ppm o más, se potencia notablemente la estabilidad térmica.

15 El límite superior del contenido del desactivador de catalizador no está limitado particularmente, pero el contenido es preferiblemente de no más de 30 ppm, y más preferiblemente de no más de 20 ppm.

20 Los ejemplos específicos de los desactivadores de catalizador que potencian la estabilidad térmica incluyen ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido paratoluenosulfónico; ésteres de sulfonatos aromáticos tales como paratoluenosulfonato de butilo; sales de sulfonatos aromáticos tales como sal de dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio y sal de paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio; haluros orgánicos tales como cloruro de ácido esteárico, cloruro de ácido butírico, cloruro de benzoilo, cloruro de ácido toluenosulfónico y cloruro de bencilo; sales de alquilsulfatos tales como dimetilsulfato; ácidos fosfóricos; y ácidos fosforosos.

25 De estos, el desactivador de catalizador se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácido paratoluenosulfónico, paratoluenosulfonato de butilo, sal de dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosfonio y sal de paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio.

30 La composición de resina de policarbonato de la invención puede contener además aditivos tales como estabilizadores frente al calor, estabilizadores frente a la hidrólisis, antioxidantes, pigmentos, tintes, agentes de refuerzo, cargas, absorbentes de UV, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, plastificantes, agentes de mejora de la fluidez y agentes antiestáticos.

Los ejemplos de los estabilizadores frente al calor incluyen agentes conocidos tales como trifenilfosfina (P-Ph<sub>3</sub>).

35 Ejemplos y realizaciones preferidas de los antioxidantes son tal como se mencionaron anteriormente en el presente documento.

#### [7] Artículos conformados

40 Las resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado y las composiciones de resina de policarbonato obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden utilizarse de manera adecuada en aplicaciones tales como diversos artículos conformados, láminas y películas obtenidos mediante métodos de conformado tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado (moldura acanalada), extrusión, moldeo por soplado de inyección, moldeo por rotación y moldeo por compresión. Cuando se utilizan en estas aplicaciones, las resinas de la invención pueden utilizarse como tales o en forma de mezclas con otros polímeros. Puede realizarse de manera adecuada procesamiento tal como recubrimiento duro o laminación dependiendo del propósito de uso.

50 De manera particularmente preferible, las resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado y las composiciones de resina de policarbonato obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden utilizarse en extrusión, moldeo por soplado, moldeo por inyección y similares. Los ejemplos de los artículos conformados que pueden obtenerse incluyen artículos extruidos, artículos moldeados huecos, piezas de precisión y artículos moldeados por inyección finos. El grosor de las piezas de precisión y los artículos moldeados por inyección finos es preferiblemente de 1 μm a 3 μm.

55 Los ejemplos específicos de los artículos conformados incluyen, pero sin limitarse a, medios ópticos tal como discos compactos, videodiscos digitales, minidiscos y discos magneto-ópticos; medios de comunicación ópticos tales como fibras ópticas; componentes ópticos tales como de cristales de faros de automóviles y lentes de cámaras; componentes de instrumentos ópticos tales como cubiertas de luces de sirena y cubiertas de lámparas de iluminación; alternativas a los vidrios de ventana para vehículos tales como trenes y automóviles; alternativas a los vidrios de ventana para casas; componentes para la luz solar tales como techos solares y techos de invernaderos; lentes y monturas de gafas, gafas de sol y gafas para la vista; carcasas de equipos ofimáticos tales como máquinas copiatoras, fax y ordenadores personales; carcasas de electrodomésticos tales como televisores y microondas; piezas electrónicas tales como conectores y bandejas IC; elementos de protección tales como cascos, protectores y máscaras de protección; productos domésticos tales como biberones, platos y bandejas; productos médicos tales como casos de diálisis artificial y dentaduras postizas; y de alimentación general tales como materiales de envasado, materiales de escritura y productos de papelería.

Las resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado y las composiciones de resina de policarbonato obtenidas mediante el procedimiento inventivo pueden adecuarse particularmente para su uso en los siguientes artículos que requieren alta resistencia y alta precisión.

- 5 - Piezas de automóviles tales como cristales de faros, tableros de a bordo, techos solares, alternativas a ventanas de vidrio y paneles exteriores.
- 10 - Diversas películas en dispositivos tales como pantallas de cristal líquido, placas de guías de luz y sustratos de discos ópticos.
- Materiales de construcción tales como láminas transparentes.
- 15 - Piezas estructurales tales como carcasas de ordenadores personales, impresoras y televisores de cristal líquido.

### Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente invención se describirá presentando ejemplos sin limitar el alcance de la invención a tales ejemplos. En los ejemplos, se midieron propiedades mediante los siguientes métodos o con los siguientes aparatos.

1) Peso molecular promedio en peso (Mw) equivalente de poliestireno: Se trazó una curva de calibración mediante CPG (cromatografía de permeación en gel) usando cloroformo como disolvente de desarrollo y poliestirenos de peso molecular conocido (distribución de peso molecular = 1) como patrones. Basándose en la curva de calibración, se estudió el tiempo de retención de CPG para calcular el peso molecular promedio en peso de prepolímeros de policarbonato aromático (en la tabla, escrito como "peso molecular (Mw) de prepolímero") y el peso molecular promedio en peso de resinas de policarbonato aromático altamente polimerizado (en la tabla, escrito como "Mw"). Específicamente, se calculó el peso molecular de la siguiente manera.

Se trazó una curva de calibración mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo y poliestirenos de peso molecular conocido (distribución de peso molecular = 1) como patrones ("PStQuick MP-M" fabricado por TOSOH CORPORATION). Se analizaron los poliestirenos patrón, y se representaron gráficamente el tiempo de elución de cada pico y el peso molecular. Se obtuvo una curva de calibración mediante aproximación terciaria. Se calculó el peso molecular promedio en peso (Mw) utilizando la siguiente ecuación.

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

En este caso, i indica un punto de división i-ésimo de las divisiones de los pesos moleculares M,  $W_i$  es el peso de una fracción i-ésima, y  $M_i$  es el peso molecular de una fracción i-ésima. El peso molecular M es un valor del peso molecular de poliestireno del mismo tiempo de elución en la curva de calibración.

[Condiciones de medición]

Aparato: HLC-8320GPC fabricado por TOSOH CORPORATION

Columnas: precolumna TSKguardcolumn SuperMPHZ-M × 1

Columnas de análisis: TSKgel SuperMultipore HZ-M × 3

Disolvente: cloroformo de calidad para HPLC

Cantidad de inyección: 10  $\mu$ l

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

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

Temperatura de medición: 40 °C

Detector: IR

2) Concentración de grupos hidroxilo terminales (ppm): Se analizó un complejo del prepolímero con tetracloruro de titanio en una disolución de cloruro de metileno mediante espectroscopia UV/visible (546 nm). En otros casos, la concentración de grupos hidroxilo terminales se determinó analizando los resultados de  $^1\text{H-RMN}$ .

En el caso de  $^1\text{H}$ -RMN, la concentración de grupos hidroxilo terminales en el prepolímero se determinó disolviendo 0,05 g de una muestra de resina en 1 ml de cloroformo deuterado (que contiene el 0,05 % p/v de TMS) y analizando la disolución mediante  $^1\text{H}$ -RMN a 23 °C. Específicamente, la concentración de los grupos hidroxilo terminales (la concentración de OH) en el PP se calculó a partir de la razón integrada del pico de grupos hidroxilo a 4,7 ppm con respecto a los picos de los grupos fenilo y fenileno (grupos fenilo terminales y grupos fenileno derivados de estructura principal de BPA) cercanos a de 7,0 a 7,5 ppm.

Los detalles de las condiciones de medición de  $^1\text{H}$ -RMN son como sigue.

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

Núcleo de interés:  $^1\text{H}$

Retardo de relajación: 1 s

15  $\alpha$ \_ángulo: 45 grados

$\alpha$ \_90\_anchura: 20  $\mu\text{s}$

20  $\alpha$ \_plus: 10  $\mu\text{s}$

Barrido: 500 veces

25 3) Concentración de grupos fenilo terminales (concentración de Ph terminales; % en moles): Se obtuvo la concentración basándose en resultados de análisis de  $^1\text{H}$ -RMN utilizando la siguiente ecuación.

$$\text{Concentración de Ph terminales (\% en moles)} = (\text{Razón de área de hidrógenos de Ph terminales}/2) / (\text{Razón de área de hidrógenos de Ph terminales}/2 + \text{Razón de área de hidrógenos de Ph}/8) \times 100$$

30 Específicamente, se disolvieron 0,05 g de una muestra de resina en 1 ml de cloroformo deuterado (que contiene el 0,05 % p/v de TMS), y se determinaron la cantidad de grupos fenilo terminales en el PP y la concentración de grupos fenilo terminales midiendo un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 23 °C y calculando la razón integrada del pico de grupos fenilo terminales cercanos a 7,4 ppm con respecto al pico de grupos fenileno (derivados de una estructura principal de BPA) cercanos a de 7,0 a 7,3 ppm. Los detalles de las condiciones de medición de  $^1\text{H}$ -RMN son tal como se describió anteriormente en el presente documento.

40 4) Fluidez (valor Q): El valor Q indica a volumen de flujo (ml/s) de una resina fundida. Esta propiedad se evaluó con respecto a una muestra que se había secado a 130 °C durante 5 horas, midiendo el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo a 280 °C y 160 kg de carga con el dispositivo de prueba de flujo Koka (The Society of Polymer Science, Japón) CFT-500D (fabricado por Shimadzu Corporation).

45 5) Valor de N: Se analizó un policarbonato aromático (una muestra) que se había secado a 130 °C durante 5 horas con el dispositivo de prueba de flujo Koka (The Society of Polymer Science, Japón) CFT-500D (fabricado por Shimadzu Corporation) para determinar el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo a 280 °C y 160 kg de carga como Q160 y el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo a 280 °C y 10 kg de carga como Q10. Se calculó el valor de N a partir de estos valores utilizando la siguiente ecuación (1).

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

50 6) Contenido de carbonato cíclico en resina: Se disolvió una muestra de resina que pesaba 10 g en 100 ml de diclorometano, y se añadió gota a gota la disolución a 1000 ml de metanol mientras se agitaba. Se separaron los precipitados por filtración, y se retiró el disolvente del filtrado. Se analizó el sólido resultante mediante CG-EM en las condiciones de medición siguientes. En la medición en las condiciones siguientes, el límite de detección fue de 0,0005 ppm. En la tabla, el contenido se escribe como "carbonato cíclico (ppm)".

55 Condiciones de medición de CG-EM:

Aparato de medición: Agilent HP6890/5973MSD

60 Columna: columna capilar DB-5MS, 30 m  $\times$  0,25 mm (D.I.), grosor de película 0,5  $\mu\text{m}$

Condiciones de calentamiento: 50 °C (mantener 5 min)-300 °C (mantener 15 min), 10 °C/min

Temperatura de entrada: 300 °C, Cantidad de inyección: 1,0  $\mu\text{l}$  (razón de desdoblamiento 25)

65 Método de ionización: método por IE

Gas portador: He, 1,0 ml/min

Temperatura auxiliar: 300 °C

5

Intervalo de barrido de masa: 33-700

Disolvente: cloroformo para HPLC

10

Patrón interno: 1,3,5-trimetilofenol

7) Prueba de exposición térmica de resina: Se colocó una resina de muestra que pesaba 1 g en un tubo de ensayo. En una cámara sellada con guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno del 0,0 %), se secó la muestra durante 2 horas utilizando un calentador en bloque fijado a 120 °C. Posteriormente, el calentador en bloque se fijó a 360 °C y se mantuvo la muestra en la cámara sellada con guantes a la temperatura durante 60 minutos. Se midieron la tasa (%) de retención del peso molecular (Mw) después de la prueba de exposición térmica en relación con antes de la prueba, y el cambio en valor de YI.

15

Esta prueba simula una historia térmica a un nivel máximo temperaturas de formación general que experimentarán los policarbonatos en aplicaciones tales como formación de precisión en que se requiere que la resina mantenga una viscosidad en estado fundido baja. El tiempo de residencia de hasta 60 minutos supone el tiempo de residencia más prolongado que se espera en procedimientos de formación reales incluyendo dificultades tales como avería del aparato.

20

8) Tonalidad (valor de YI) de la resina antes y después de la prueba de exposición térmica: Se disolvió una muestra de resina que pesaba 1 g en 30 ml de cloruro de metileno. Se colocó la disolución en una celda que tenía una longitud de trayectoria óptica de 20 mm y se analizó en un colorímetro por diferencia de color espectral ("SE-2000" fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.), midiendo así el valor de YI.

25

Los compuestos de diol alifáticos utilizados en los ejemplos y los ejemplos comparativos a continuación tenían una pureza química del 98 al 99 %, un contenido en cloro de no más de 0,8 ppm, y contenidos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, titanio y metales pesados (hierro, níquel, cromo, cinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno y estaño) de no más de 1 ppm cada uno. Los compuesto de dihidroxilo aromáticos y diésteres de carbonato tenían una pureza química de no menos del 99 %, un contenido en cloro de no más de 0,8 ppm, y contenidos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, titanio y metales pesados (hierro, níquel, cromo, cinc, cobre, manganeso, cobalto, molibdeno y estaño) de no más de 1 ppm cada uno.

30

35

En los ejemplos a continuación, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, prepolímero, grupo hidroxilo y grupo fenilo se escriben algunas veces como "BPA", "PP", "grupo OH" y "Ph", respectivamente.

40

(Ejemplo comparativo 1)

Se cargó un aparato de destilación y un reactor SUS de 50 l equipado con un agitador con 10 001,0 g (43,808 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 10 557 g (49,281 moles) de carbonato de difenilo y 0,5 μmol/mol-BPA de carbonato de cesio (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) como catalizador (el número de moles del catalizador se calculó en relación con los moles de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano). Se purgó la atmósfera en el sistema con nitrógeno. Se ajustó el grado de vacío a 27 kPa (200 torr), y la temperatura del medio de calor se fijó a 205 °C. Los materiales de partida se fundieron por calentamiento, y después se agitó.

45

Después de eso, se aumentó gradualmente la temperatura del medio de calor mientras que al mismo tiempo se disminuyó el grado de vacío, y se realizó transesterificación mientras se condensó el fenol destilado del sistema de reacción en un tubo condensador y se retiró. Finalmente se llevó el sistema a una temperatura de 260 °C y un grado de vacío de 0,13 kPa (1 torr) o inferior en aproximadamente 4 horas, y se mantuvo en tales condiciones durante 1 hora. Una porción del prepolímero de policarbonato tomado como muestra durante el procedimiento anterior tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 22 000, una concentración de grupos hidroxilo terminales de 60 ppm, y una concentración de fenilos terminales (un concentración de Ph terminales) del 5,0 % en moles.

55

La concentración de grupos hidroxilo terminales es un valor calculado mediante <sup>1</sup>H-RMN e indica la concentración de grupos hidroxilo terminales presentes en todas las moléculas de polímero. La concentración de Ph terminales es un valor calculado mediante <sup>1</sup>H-RMN e indica la concentración de grupos fenilo terminales (incluyendo grupos fenilo sustituidos con un grupo hidroxilo) en relación con todos los grupos fenileno y los terminales de fenilo.

60

Posteriormente, se suministró nitrógeno al sistema de reacción y se aumentó la presión hasta presión normal. Después de eso, se elevó la temperatura hasta 285 °C. Se añadió al sistema de reacción, 209,53 g (1,308 mol) de 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol (BEPD) como compuesto de diol alifático, y se agitó la mezcla. Se amasó la mezcla mediante agitación durante 10 minutos a presión normal mientras se mantuvo la temperatura del medio de calor a

65



285 °C. Se disminuyó el grado de vacío hasta 0,13 kPa (1 torr) o inferior en 30 minutos, y se agitó la mezcla durante otra 1 hora y 40 minutos.

5 Se condensaron fenol, carbonato cíclico (5-butil-5-etil-1,3-dioxan-2-ona) y 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol (BEPD) sin reaccionar destilados del sistema de reacción en un tubo condensador y se retiraron. Así se obtuvo una resina de policarbonato que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 62 000, un valor de N de 1,23, y un contenido de carbonato cíclico (5-butil-5-etil-1,3-dioxan-2-ona) de 24 ppm.

10 La resina obtenida anteriormente se secó y entonces se amasó en una extrusora junto con 5 ppm de paratoluenosulfonato de butilo para desactivar el catalizador. La resina resultante tenía un valor de YI de 0,6. Se colocó una porción de 1 g de la resina en un tubo de ensayo. En una cámara sellada con guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno del 0,0 %), se secó la resina durante 2 horas utilizando un calentador en bloque fijado a 120 °C. Posteriormente, el calentador en bloque se fijó a 360 °C y se mantuvo la resina en la cámara sellada con guantes a la temperatura durante 60 minutos. Como resultado, la tasa (%) de retención del peso molecular (Mw) después de la prueba de exposición térmica en relación con antes de la prueba fue del 100 %, y el cambio en el valor de YI fue de +2,4.

(Ejemplo comparativo 2)

20 Los procedimientos del ejemplo 1 se repitieron para obtener una resina de policarbonato que contenía 24 ppm de carbonato cíclico (5-butil-5-etil-1,3-dioxan-2-ona).

25 Se secó la resina obtenida y entonces se amasó en una extrusora junto con 5 ppm de paratoluenosulfonato de butilo (p-TSB) como desactivador de catalizador, 200 ppm de fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo) (fórmula A) como antioxidante y 100 ppm de trifetilfosfina como estabilizador frente al calor. La resina resultante tenía un valor de YI de 0,6.

30 Se colocó una porción de 1 g de la resina desactivada en un tubo de ensayo. En una cámara sellada con guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno del 0,0 %), se secó la resina durante 2 horas utilizando un calentador en bloque fijado a 120 °C. Posteriormente, el calentador en bloque se fijó a 360 °C y se mantuvo la resina en la cámara sellada con guantes a la temperatura durante 60 minutos. Como resultado, la tasa (%) de retención del peso molecular (Mw) después de la prueba de exposición térmica en relación con antes de la prueba fue del 100 %, y el cambio en el valor de YI fue de +2,4.

35 (Ejemplo comparativo 3)

Los procedimientos del ejemplo 1 se repitieron para obtener una resina de policarbonato que contenía 24 ppm de carbonato cíclico (5-butil-5-etil-1,3-dioxan-2-ona).

40 Se secó la resina obtenida y entonces se amasó en una extrusora junto con 5 ppm de paratoluenosulfonato de butilo (p-TSB) como desactivador de catalizador, y 200 ppm de fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo) (fórmula A) y 1000 ppm de propionato de *n*-octadecil- $\beta$ -(4'-hidroxi-3',5'-di-*terc*-butilfenilo) (fórmula B) como antioxidantes. La resina resultante tenía un valor de YI de 0,6.

45 Se colocó una porción de 1 g de la resina desactivada en un tubo de ensayo. En una cámara sellada con guantes purgada con nitrógeno (concentración de oxígeno del 0,0 %), se secó la resina durante 2 horas utilizando un calentador en bloque fijado a 120 °C. Posteriormente, el calentador en bloque se fijó a 360 °C y se mantuvo la resina en la cámara sellada con guantes a la temperatura durante 60 minutos. Como resultado, la tasa (%) de retención del peso molecular (Mw) después de la prueba de exposición térmica en relación con antes de la prueba fue del 100 %, y el cambio en el valor de YI fue de +2,4.

(Ejemplo 4)

55 Se cargó un aparato de destilación y un reactor SUS de 50 l equipado con un agitador con 10 000,6 g (43,807 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 10 560 g (49,295 moles) de carbonato de difenilo, y 0,5  $\mu$ mol/mol-BPA de carbonato de cesio como catalizador (el número de moles del catalizador se calculó en relación con los moles de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano). Se purgó la atmósfera en el sistema con nitrógeno. Se ajustó el grado de vacío a 27 kPa (200 torr), y la temperatura del medio de calor se fijó a 205 °C. Los materiales de partida se fundieron por calentamiento, y después se agitó.

60 Después de eso, se aumentó gradualmente la temperatura del medio de calor mientras que al mismo tiempo se disminuyó el grado de vacío, y se realizó transesterificación mientras se condensó el fenol destilado del sistema de reacción en un tubo condensador y se retiró. Finalmente se llevó el sistema a una temperatura de 260 °C y un grado de vacío de 0,13 kPa (1 torr) o inferior en aproximadamente 4 horas, y se mantuvo en tales condiciones durante 1 hora. El prepolímero de policarbonato resultante tuvo un peso molecular promedio en peso (Mw) de 22 000, una concentración de grupos hidroxilo terminales de 70 ppm, y una concentración de fenilos terminales (un

65

concentración de Ph terminales) del 5,0 % en moles.

La concentración de grupos hidroxilo terminales es un valor calculado mediante <sup>1</sup>H-RMN e indica la concentración de grupos hidroxilo terminales presentes en todas las moléculas de polímero. La concentración de Ph terminales es un valor calculado mediante <sup>1</sup>H-RMN e indica la concentración de grupos fenilo terminales (incluyendo grupos fenilo sustituidos con un grupo hidroxilo) en relación con todos los grupos fenileno y los terminales de fenilo.

Se cargó un aparato de destilación y un matraz de cuatro bocas de 300 ml equipado con un agitador con 30,3724 g del prepolímero de policarbonato, y se fundió el prepolímero mediante calentamiento a 280 °C. Como compuesto de diol alifático, se añadieron 0,2963 g de 2,2-dimetoxi-propano-1,3-diol a una temperatura de camisa de 280 °C y presión normal. La mezcla se amasó mediante agitación durante 3 minutos.

Posteriormente, se ajustó la presión hasta 0,04 kPa (0,3 torr) y se amasó la mezcla mediante agitación a 280 °C durante 70 minutos, realizando con ello transesterificación.

Se condensaron fenol, carbonato cíclico (2,2-dimetoxi-1,3-dioxan-2-ona) y 2,2-dimetoxi-propano-1,3-diol sin reaccionar destilados del sistema de reacción en un tubo condensador y se retiraron. Así se obtuvo una resina de policarbonato que tenía un peso molecular promedio en peso (Mw) de 55 000, un valor de N de 1,22, y un contenido de carbonato cíclico (2,2-dimetoxi-1,3-dioxan-2-ona) de 100 ppm.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 4
BPA (g)	10 001,0	10 001,0	10 001,0	10 000,6
BPA (moles)	43,808	43,808	43,808	43,807
DPC (g)	10 557	10 557	10 557	10 560
DPC (moles)	49,281	49,281	49,281	49,295
Razón molar de DPC/BPA	1,125	1,125	1,125	1,125
Peso molecular del prepolímero (Mw)	22 000	22 000	22 000	22 000
Concentración de grupos hidroxilo terminales (ppm)	60	60	60	70
Concentración de grupos fenilo terminales (% en moles)	5,0	5,0	5,0	5,0
Compuesto de diol alifático	BEPD	BEPD	BEPD	**
Cantidad de diol (g)	209,53	209,53	209,53	0,2963
Cantidad de diol (moles)	1,308	1,308	1,308	
Mw	62000	62000	62000	55000
Carbonato cíclico (ppm)	24	24	24	100
Valor de N	1,23	1,23	1,23	1,22
Desactivador de catalizador p-TSB (ppm)	5	5	5	-
Antioxidante, fórmula A (ppm)	-	200	200	-
Antioxidante, fórmula B (ppm)	-	-	1000	-
Tasa de retención de peso molecular (%)	100	100	100	-
Valor de YI	0,6	0,6	0,6	-
Cambio en el valor de YI	2,4	2,4	2,4	-

\*\* : 2,2-Dimetoxi-propano-1,3-diol

p-TSB: p-toluenosulfonato de butilo

Antioxidante, fórmula A: fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenilo)

Antioxidante, fórmula B: propionato de n-octadecil-β-(4'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenilo)

### 30 Aplicabilidad industrial

Mediante el procedimiento inventivo para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado utilizando un compuesto de diol alifático con una estructura representada por la fórmula (g2), puede obtenerse una resina de policarbonato que no solo tiene alto peso molecular, alta fluidez y excelente calidad, sino que también tiene la misma estructura que la sintetizada mediante un método interfacial y muestra buena resistencia al calor.

La resina de policarbonato aromático altamente polimerizado de la invención obtenida mediante el procedimiento inventivo puede utilizarse como alternativa a composiciones o resinas de policarbonato generales convencionales

5 para conseguir ventajas tales como ciclos de formación potenciados y temperaturas de formación bajas. Por tanto, la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado puede utilizarse de manera adecuada en aplicaciones tales como diversos artículos conformados, láminas y películas obtenidos mediante métodos de formación tales como moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión, moldeo por soplado de inyección, moldeo por rotación y moldeo por compresión.

10 Además, otras ventajas tales como el ahorro de consumo de energía se espera que permitan reducir cargas medioambientales y costes de producción de artículos. Por tanto, las resinas de la invención son materiales respetuosos con el medio ambiente y rentables. En particular, las resinas de la invención tienen estabilidad térmica superior y muestran una alta tasa de retención de peso molecular ( $M_w$ ) (por ejemplo, el 50 % o más) y un cambio pequeño en el valor de  $YI$  (por ejemplo, +25 o menos) incluso cuando se expone a las resinas a una historia térmica prolongada a un nivel máximo de temperaturas de formación general que experimentarán los policarbonatos. Por consiguiente, por ejemplo, las resinas son particularmente adecuadas para su uso en aplicaciones tales como formación de precisión en que se requiere que las resinas mantengan una viscosidad en estado fundido baja.

15 una alta tasa de retención de peso molecular ( $M_w$ ) (por ejemplo, el 50 % o más) y un cambio pequeño en el valor de  $YI$  (por ejemplo, +25 o menos) incluso cuando se expone a las resinas a una historia térmica prolongada a un nivel máximo de temperaturas de formación general que experimentarán los policarbonatos. Por consiguiente, por ejemplo, las resinas son particularmente adecuadas para su uso en aplicaciones tales como formación de precisión en que se requiere que las resinas mantengan una viscosidad en estado fundido baja.

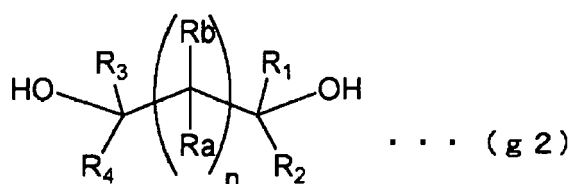
20

## REIVINDICACIONES

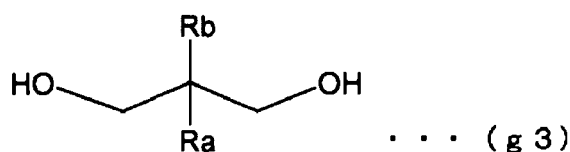
1. Procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que comprende una etapa de alta polimerización de hacer reaccionar un prepolímero de policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación para obtener una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado,

en el que el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado es de 5000 o más alto que el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático;

en el que el diol alifático se representa por una de las siguientes fórmulas (g2) y (g3):

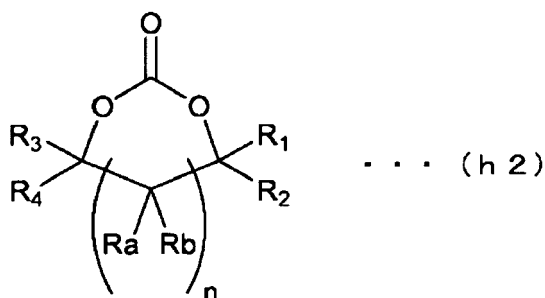


en el que, en la fórmula (g2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo; R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono; y n representa un número entero de 0 a 30;

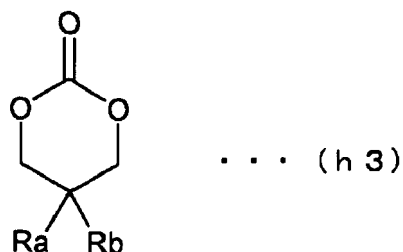


en el que, en la fórmula (g3), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que n en la fórmula (g2) es un número entero de 1 a 6.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que Ra y Rb en la fórmula (g2) representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además una etapa de retirada de carbonato cíclico de retirar al menos parte de un carbonato cíclico generado como subproducto en la etapa de aumento de peso molecular fuera del sistema de reacción, estando representado el carbonato cíclico por una de las siguientes fórmulas (h2) y (h3):



5 en el que, en la fórmula (h2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo; R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono; y n representa un número entero de 0 a 30;



15 en el que, en la fórmula (h3), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que Ra y Rb en la fórmula (h2) representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto de diol alifático se usa en una cantidad de 0,01 a 1,0 mol por 1 mol de cantidad final total del prepolímero de policarbonato aromático sin reaccionar en la etapa de alta polimerización.

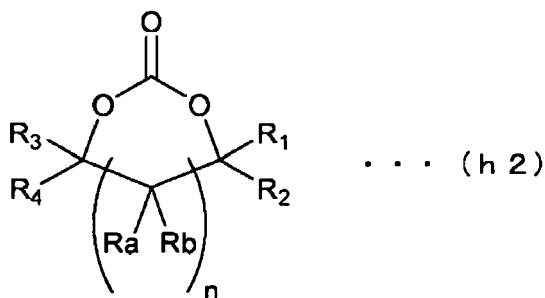
8. Resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la reivindicación 8, en la que el índice de viscosidad estructural o el valor de N representado por la siguiente ecuación (1) no es mayor de 1,25:

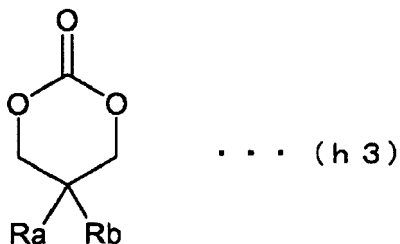
$$\text{Valor de N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \quad (1)$$

en la que, en la ecuación (1), Q160 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) a 280 °C y 160 kg de carga, y Q10 es el volumen de flujo del fundido por unidad de tiempo (ml/s) a 280 °C y 10 kg de carga.

10. Composición de resina de policarbonato que comprende la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la reivindicación 8 o 9 y no más de 3000 ppm de un carbonato cíclico representado por una de las siguientes fórmulas (h2) y (h3):



5 en la que, en la fórmula (h2), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 6 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo; R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 5 átomos de carbono; y n representa un número entero de 0 a 30;



15 en la que, en la fórmula (h3), Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, y Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.

11. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 10, en la que Ra y Rb en la fórmula (h2) representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado con de 1 a 30 átomos de carbono que tiene un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo que contiene un grupo cicloalquilo con de 3 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, un grupo arilo con de 10 a 30 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno, o un grupo alcoxilo con de 1 a 15 átomos de carbono que tiene opcionalmente un átomo de oxígeno o un átomo de halógeno.
12. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 10 u 11, que comprende además no menos de 3 ppm de un desactivador de catalizador.
13. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 12, en la que el desactivador de catalizador se selecciona del grupo que consiste en ácidos sulfónicos aromáticos, ésteres de sulfonatos aromáticos, haluros orgánicos, sales de alquilsulfatos, ácidos fosfóricos y ácidos fosforosos.
14. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 12, en la que el desactivador de catalizador se selecciona del grupo que consiste en ácido paratoluenosulfónico, paratoluenosulfonato de butilo, sal de dodecibencenosulfonato de tetrabutilfosonio y sal de paratoluenosulfonato de tetrabutilamonio.