

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 752**

51 Int. Cl.:

C08G 64/42

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2010 PCT/JP2010/070560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11062220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2010 E 10831613 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2502949**

54 Título: **Procedimiento para la producción de resina de policarbonato aromático altamente polimerizado**

30 Prioridad:

20.11.2009 JP 2009265760

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

17.02.2020

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;

YOSHIDA SHU;

KATO NORIYUKI y

FURUHASHI HIROKI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 742 752 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de resina de policarbonato aromático altamente polimerizado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para polimerizar altamente una resina de policarbonato aromático. De manera más precisa, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una resina de policarbonato con alta calidad y un alto grado de polimerización en el que el PM es aproximadamente de 30.000-100.000, mediante la extensión de la cadena uniendo los grupos terminales con extremos ocupados de policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático. La presente invención se refiere además a una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenible mediante el procedimiento y a un producto moldeado, a un producto de lámina o de película obtenible a partir de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado.

15 **Antecedentes de la técnica**

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

Según la polimerización interfacial, el policarbonato se produce a partir de bisfenol A y fosgeno, pero tiene que usarse fosgeno tóxico. Además, sigue siendo un problema tal como la corrosión de los equipos provocada por subproductos tales como cloruro de hidrógeno y cloruro de sodio, y compuestos que contienen cloro tales como cloruro de metileno usado en grandes cantidades como disolvente, y dificultades en la eliminación de impurezas tales como cloruro de sodio o cloruro de metileno residual que podría influir sobre las propiedades del polímero.

Mientras tanto, como método para producir policarbonato a partir de un compuesto de dihidroxilo aromático y diarilcarbonatos, se conoce desde hace tiempo un método de polimerización en estado fundido, en el que, por ejemplo, se polimerizan bisfenol A y carbonato de difenilo a través de una reacción de transesterificación en condiciones de fusión como eliminación de compuestos de monohidroxilo aromáticos subproductos. A diferencia del método de polimerización interfacial, el método de polimerización en estado fundido presenta ventajas tales como no usar disolventes. Sin embargo, tiene un problema esencial tal como sigue: a medida que se produce la polimerización, la viscosidad del polímero en el sistema aumenta drásticamente, dificultando la eliminación de manera eficiente de compuestos de monohidroxilo aromáticos subproductos fuera del sistema, lo que podría provocar que la velocidad de reacción disminuya de manera extrema, dificultando el aumento del grado de polimerización.

Para resolver el problema anterior, se han estudiado diversos intentos para extraer los compuestos de monohidroxilo aromáticos del polímero en condiciones de alta viscosidad. Por ejemplo, el documento de patente 1 (patente japonesa Kokoku n.º S50-19600) divulga un recipiente de polimerización de tipo hélice que tiene una ventilación. Además, el documento de patente 2 (patente japonesa Kokai n.º H02-153923) divulga un método que usa un evaporador de película fina en combinación con un dispositivo de polimerización horizontal.

El documento de patente 3 (patente estadounidense n.º 5.521.275) divulga un método para la redistribución del peso molecular de un policarbonato aromático en presencia de un catalizador usando una extrusora que tiene un precinto de polímero y una ventilación a presión reducida.

Sin embargo, los métodos divulgados en los documentos anteriores no serían capaces de aumentar de manera suficiente el peso molecular de policarbonato. Los métodos anteriores para aumentar el peso molecular usando catalizador en gran cantidad o usando condiciones estrictas tales como aplicar una alta cizalladura podrían provocar problemas que tendrían una influencia significativa en el polímero tal como el deterioro del tono o el progreso de una reacción de reticulación.

Se conoce que el grado de polimerización de policarbonato puede aumentarse añadiendo un acelerador de la polimerización en el sistema de reacción de polimerización en estado fundido. Aumentar el peso molecular en un tiempo de residencia de reacción corto y una baja temperatura de reacción permite aumentar los volúmenes de producción de policarbonato, lo que facilitaría diseñar recipientes de reacción simples y económicos.

El documento de patente 4 (patente europea n.º 0 595 608) divulga un método para hacer reaccionar muchos diarilcarbonatos al momento de la redistribución que, sin embargo, no produciría un aumento significativo en el peso molecular. El documento de patente 5 (patente estadounidense n.º 5.696.222) divulga un método para producir un policarbonato altamente polimerizado añadiendo un determinado tipo de acelerador de la polimerización tal como compuestos de ariléster de ácido carbónico y ácido dicarboxílico que incluyen carbonato de bis(2-metoxifenilo),

carbonato de bis(2-etoxifenilo), carbonato de bis(2-clorofenilo), tereftalato de bis(2-metoxifenilo) y adipato de bis(2-metoxifenilo).

El documento de patente 6 (patente japonesa n.º 4.112.979) divulga un método de hacer reaccionar muchos carbonatos salicílicos con un policarbonato aromático para aumentar el peso molecular de los mismos.

El documento de patente 7 (publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de solicitud de PCT) n.º 2008-514754) divulga un método de introducir un oligómero de policarbonato y carbonato bis-salicílico o similares en una extrusora para aumentar el peso molecular.

El documento de patente 8 (patente japonesa n.º 4286914) divulga un método de aumentar la cantidad de grupos hidroxilo terminales mediante un compuesto de hidrógeno activo tal como un compuesto de dihidroxilo, y posteriormente llevar a cabo una reacción de acoplamiento del policarbonato aromático que tiene la cantidad aumentada de grupos hidroxilo terminales usando un derivado de éster del ácido salicílico.

Sin embargo, el método divulgado en el documento anterior que requiere la cantidad de grupos hidroxilo terminales de policarbonato es complicado en los procedimientos porque necesita tanto un procedimiento de reacción con un compuesto de hidrógeno activo como un procedimiento de reacción con un derivado de éster del ácido salicílico. Además, según el método, el policarbonato que tiene muchos grupos hidroxilo terminales es de baja estabilidad térmica y tiene riesgo de deterioro de las propiedades físicas. Tal como se muestra en los documentos no de patentes 1-2, el aumento en la cantidad de grupos hidroxilo mediante compuestos hidrógeno de activo podría inducir una reacción de desacoplamiento de cadena parcial acompañada por un ensanchamiento de la distribución del peso molecular. Además, se requiere una cantidad relativamente grande de catalizador para obtener una velocidad de reacción suficientemente alta, lo que podría producir el deterioro de las propiedades físicas en el momento de los procedimientos de formación.

El documento de patente 9 (patente japonesa Kokoku n.º H06-94501) divulga un procedimiento para producir un policarbonato de alto peso molecular introduciendo 1,4-ciclohexanodiol. Según el método divulgado en el mismo, sin embargo, se introduce 1,4-ciclohexanodiol junto con un compuesto de dihidroxilo aromático en el sistema de reacción de policondensación desde el comienzo y por tanto, se consumiría en primer lugar el 1,4-ciclohexanodiol mediante la reacción de formación de enlaces policarbonato para formar un oligómero, y luego el compuesto de dihidroxilo aromático se haría reaccionar para participar en la reacción de alta polimerización. Por esta razón, tiene un defecto tal que el tiempo de reacción se volvería relativamente largo, lo que podría provocar el deterioro de las características de aspecto tales como el color o el tono.

El documento de patente 10 (patente japonesa Kokai n.º 2009-102536) divulga un procedimiento para producir policarbonato copolimerizando diol alifático y éterdiol específicos. Sin embargo, dado que el policarbonato divulgado en el mismo tiene un esqueleto de isosorbida como estructura principal, no se mostraría la excelente resistencia al impacto requerida para policarbonatos aromáticos.

Además, el documento de patente 11 (documento US 5.294.729) describe un procedimiento para preparar un oligocarbonato en bloque, en el que podría hacerse reaccionar un policarbonato aromático con un poliol alifático, tal como un poliol de poliéster o un poliol de poliéter.

El documento de patente 12 (documento US 6.300.459) se refiere a un procedimiento, en el que un policarbonato aromático y un compuesto de hidrógeno activo se someten a la reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida seguido por la reacción con un derivado de éster del ácido salicílico. El compuesto de hidrógeno activo podría ser diol tal como bisfenol A o neopentilglicol.

En el documento de patente 13 (documento JP 33 01453 B2), se describe un procedimiento para obtener un policarbonato, en el que un compuesto de dihidroxilo y un diéster carbónico se someten a transesterificación bajo la condición de que se añade al sistema de reacción un diol que tiene grupos hidroxilo que tienen una basicidad más alta que los de los grupos hidroxilo del compuesto de dihidroxilo después de que la conversión de la transesterificación supere el 70%. Los ejemplos del compuesto de diol son dietilenglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-decanodiol y 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano.

Tal como se mencionó anteriormente, los métodos convencionales para producir policarbonato aromático altamente polimerizado presentan muchos problemas, y todavía hay peticiones para desarrollar un método de producción mejorado que permita el aumento en peso molecular de la resina de policarbonato aromático de manera satisfactoria manteniendo la buena calidad que originalmente tiene el policarbonato.

Documentos de la técnica anterior

[Documentos de patente]

Documento de patente 1: patente japonesa Kokoku n.º S50-19600

Documento de patente 2: patente japonesa Kokai n.º H02-153923

Documento de patente 3: patente estadounidense n.º 5.521.275

Documento de patente 4: patente europea n.º 0 595 608

Documento de patente 5: patente estadounidense n.º 5.696.222

Documento de patente 6: patente japonesa n.º 4112979

Documento de patente 7: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de solicitud de PCT) n.º 2008-514754

Documento de patente 8: patente japonesa n.º 4286914

Documento de patente 9: patente japonesa Kokoku n.º H06-94501

Documento de patente 10: patente japonesa Kokai n.º 2009-102536

Documento de patente 11: patente estadounidense n.º 5.294.729

Documento de patente 12: patente estadounidense n.º 6.300.459

Documento de patente 13: patente japonesa n.º 3301453

[Documentos no de patente]

Documento de no patente 1: "Polycarbonate Handbook", publicado por Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., pág. 344

Documento de no patente 2: "Polycarbonate Resin" publicado por Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. "Plastic Material" pág. 144

Divulgación de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

El problema que va a resolverse mediante la presente invención es proporcionar un método mejorado para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que permita el aumento en peso molecular de la resina de policarbonato aromático de manera satisfactoria manteniendo una buena calidad. Un problema adicional es la provisión de una resina de policarbonato aromático altamente polimerizada obtenible mediante el procedimiento y un producto moldeado obtenible a partir de la resina.

Medios para resolver los problemas

Como resultado de los estudios intensivos para solucionar los problemas anteriores, los presentes inventores han encontrado que puede producirse una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado mediante un procedimiento simple llevando a cabo una reacción de transesterificación entre una resina de policarbonato aromático con extremos ocupados y un compuesto de diol alifático específico en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida, completándose así la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir tal como sigue:

[1] Un procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que comprende un procedimiento altamente polimerizante, en el que policarbonato aromático se une con un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición de 240°C o superior a través de una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida para aumentar el peso molecular,

en el que el compuesto de diol alifático se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenilo, 9,9'-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, fluorenoglicol y fluorenodietanol, y

en el que la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado tiene un peso molecular promedio en peso (PM) de 30.000-100.000.

[2] El procedimiento según [1], en el que dicho compuesto de diol alifático se añade en la cantidad de 0,01 a 1,0 moles por mol de la cantidad total de los grupos terminales del policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación.

5 [3] El procedimiento según [1] ó [2], en el que el policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante tiene al menos parcialmente los extremos ocupados.

[4] El procedimiento según [3], en el que el policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación es un prepolímero con extremos ocupados de manera terminal obtenido haciendo reaccionar un compuesto de
10 dihidroxilo aromático con carbonato de diéster.

[5] El procedimiento según [3] ó [4], en el que el policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante tiene la concentración de grupos hidroxilo terminales de 1.500 ppm o menos.
15

[6] El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [5], en el que el peso molecular promedio en peso (PM) de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado después de la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante se aumenta en 5.000 o más en comparación con el del policarbonato aromático antes de la reacción de transesterificación.
20

[7] El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [6], en el que el peso molecular promedio en peso (PM) del policarbonato aromático antes de la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante es de 5.000 a 60.000.

25 [8] El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [7], en el que la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante se lleva a cabo a una temperatura que oscila desde 240°C hasta 320°C a presión reducida.

[9] El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [8], en el que la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante se lleva a cabo a una presión reducida que oscila desde 13kPaA (100 torr) hasta 0,01 kPaA (0,01 torr).
30

[10] El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [9], que comprende un procedimiento de producción de prepolímero en el que se produce un prepolímero con extremos ocupados de manera terminal haciendo reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático con carbonato de diéster, y un procedimiento altamente polimerizante en el que dicho prepolímero con extremos ocupados de manera terminal se une con un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición de 240°C o superior a través de una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida para aumentar el peso molecular.
35

[11] Una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento según uno cualquiera de [1] a [10].
40

[12] Un producto moldeado, producto de lámina o de película obtenible a partir de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la reivindicación 11 mediante molde por inyección, molde por soplado, molde por extrusión, molde por inyección-soplado, molde rotacional o molde por compresión.
45

[Efecto de la invención]

La presente invención proporciona un método para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado mediante un procedimiento simple en el que un policarbonato aromático con extremos ocupados de manera terminal se somete a una reacción de transesterificación con un compuesto de diol alifático que es un compuesto que tiene átomos de hidrógeno activos específicos en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida, lo que permite obtener un polímero de peso molecular alto que tiene buena calidad mediante la polimerización en estado fundido en condiciones moderadas en un tiempo corto. Respecto al policarbonato aromático sometido a la reacción de transesterificación (o una reacción de extensión de cadena o una reacción altamente polimerizante), puede usarse una resina de policarbonato aromático obtenida mediante polimerización interfacial convencional o una resina de policarbonato aromático obtenida mediante polimerización en estado fundido. También puede usarse un policarbonato aromático usado una vez polimerizado y sometido a un procedimiento de moldeado.
50
55
60

Según la presente invención tal como se mencionó anteriormente, puede acortarse el tiempo requerido para polimerizar altamente el policarbonato y puede llevarse a cabo el procedimiento en condiciones moderadas tales como una baja temperatura y una alta velocidad de reacción de polimerizar altamente, lo que permite evitar condiciones de alta temperatura y alta cizalladura en comparación con los métodos convencionales. Por tanto, la coloración, la reticulación o la gelación no se producen en el polímero, lo que permite obtener una resina de policarbonato aromático excelente en color y calidad. Además, dado que el compuesto de diol alifático por sí mismo
65

se usa como agente de unión, puede lograrse polimerizar altamente mediante un procedimiento más simple en el que no se requiere el procedimiento de hacerlo reaccionar con un derivado de ácido salicílico en comparación con el método convencional de usar un agente de unión tal como un derivado de ácido salicílico, y por tanto el presente método es económicamente eficaz.

A pesar de que la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de la presente invención es un copolímero de policarbonato que contiene un compuesto de diol alifático como unidad estructural, tiene unas propiedades comparables en comparación con el homopolímero de policarbonato convencional tal como bisfenol A, y lo que es más, se polimeriza altamente mediante una polimerización en estado fundido sin dificultad.

Mientras que se evita la polimerización interfacial usando fosgeno u otros disolventes orgánicos debido a los problemas medioambientales, el presente método de polimerización en estado fundido permite obtener un policarbonato que tiene propiedades comparables en comparación con el policarbonato altamente polimerizado tal como bisfenol A obtenido mediante la polimerización interfacial, lo que es bastante significativo.

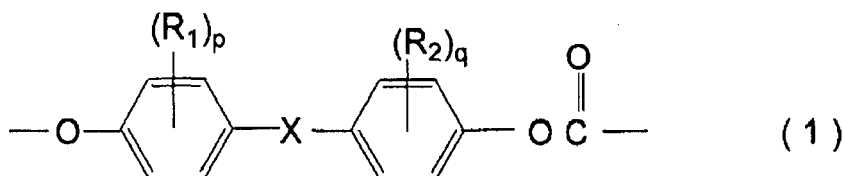
Modo(s) para llevar a cabo la invención

El procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado comprende un procedimiento altamente polimerizante en el que el policarbonato aromático se une con un compuesto de diol alifático a través de una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida para aumentar el peso molecular.

(1) Policarbonato aromático

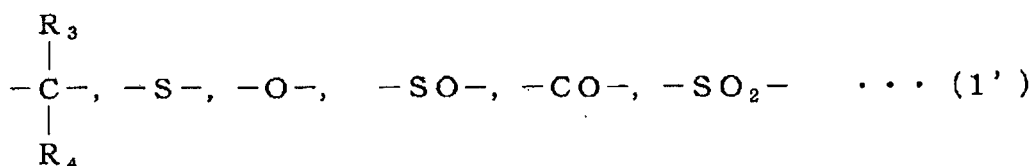
El policarbonato aromático que va a polimerizarse altamente en el procedimiento de la presente invención que es, en otras palabras, una resina de policarbonato antes de la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante de la presente invención, a continuación en el presente documento "reacción altamente polimerizante", es un polímero de policondensación que tiene la estructura representada por la siguiente fórmula general (1) como unidad de repetición.

[Fórmula química 4]



En la fórmula general anterior (1), R₁ y R₂ representan cada uno de manera independiente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene 6-20 átomos de carbono o un grupo ariloxilo que tiene 6-20 átomos de carbono. "p" y "q" representan cada uno de manera independiente un número entero de 0-4. X representa un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en los grupos orgánicos divalentes representados por la siguiente fórmula general (1'):

[Fórmula química 5]



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

5 El policarbonato aromático mencionado anteriormente antes de la reacción altamente polimerizante puede sintetizarse mediante polimerización interfacial o mediante polimerización en estado fundido. También puede sintetizarse mediante polimerización en fase sólida o polimerización en capa fina. También puede ser un policarbonato reciclado recubierto de productos usados tales como productos moldeados de discos usados. Estos policarbonatos pueden mezclarse entre sí para usarse como el polímero antes de la reacción altamente

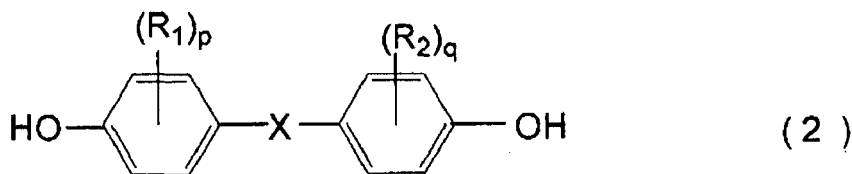
10 polimerizante. Por ejemplo, puede mezclarse una resina de policarbonato obtenida mediante polimerización interfacial con una resina de policarbonato obtenida mediante polimerización en estado fundido. O puede mezclarse una resina de policarbonato obtenida mediante polimerización en estado fundido o polimerización interfacial con un policarbonato reciclado recubierto de, por ejemplo, producto moldeados de discos usados.

15 El policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante de la presente invención también puede describirse como un producto de policondensación que tiene una unidad de producto de reacción de un compuesto de dihidroxilo aromático con un compuesto formador de enlaces carbonato como unidad de repetición principal.

20 Por tanto, el policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizable puede obtenerse con facilidad mediante un método de transesterificación conocido en el que se hace reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático que deriva la estructura correspondiente con un carbonato de diéster en presencia de un catalizador básico, o mediante un método de polimerización interfacial conocido en el que se hace reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático, por ejemplo, con fosgeno en presencia de un agente de unión de ácido.

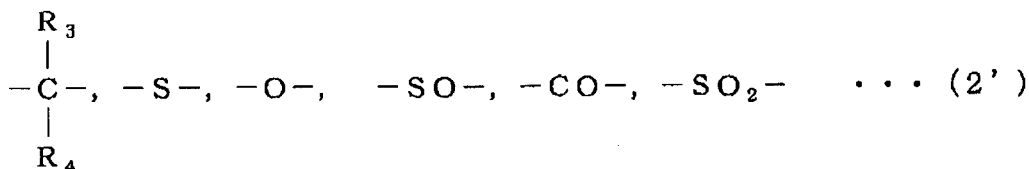
25 Los ejemplos de los compuestos de dihidroxilo aromáticos que van a usarse incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):

[Fórmula química 6]



30 En la fórmula general anterior (2), R₁ y R₂ representan cada uno de manera independiente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene 6-20 átomos de carbono o un grupo ariloxilo que tiene 6-20 átomos de carbono. “p” y “q” representan cada uno de manera independiente un número entero de 0-4. X representa un grupo
35 orgánico seleccionado del grupo que consiste en los grupos orgánicos divalentes representados por las siguientes fórmulas generales (2’):

[Fórmula química 7]



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

Los ejemplos de los compuestos de dihidroxilo aromáticos incluyen

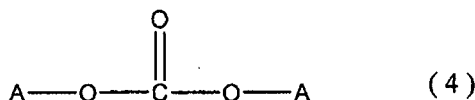
bis(4-hidroxifenil)metano.

- 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano,
2,2-bis(4-hidroxifenil)propano,
5 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano,
2,2-bis(4-hidroxifenil)octano,
bis(4-hidroxifenil)fenilmetano,
10 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano,
bis(4-hidroxifenil)difenilmetano,
15 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,
20 2,2-bis(4-hidroxi-3-fenilfenil)propano,
2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano,
25 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano,
2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano,
1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano,
30 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano,
2,2-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)propano,
35 4,4'-dihidroxidifeniléter,
4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfeniléter,
sulfuro de 4,4'-dihidroxifenilo,
40 sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo,
4,4'-dihidroxidifenilsulfóxido,
45 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilsulfóxido,
4,4'-dihidroxidifenilsulfona y
4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilsulfona.
50 Entre ellos, es preferible usar 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano por la razón que ese estable como monómero, que el que tiene un bajo contenido en impurezas está disponible fácilmente y así sucesivamente.
- La resina de policarbonato aromático de la presente invención puede obtenerse combinando dos o más de los
55 diversos monómeros mencionados anteriormente (compuestos de dihidroxilo aromáticos) si fuera necesario con el propósito de controlar las propiedades ópticas tales como controlar una temperatura de transición vítrea, mejorar la fluidez, mejorar el índice de refracción y reducir la birrefringencia.
- El método básico del procedimiento para producir el policarbonato aromático antes de la reacción altamente
60 polimerizante se describirá a continuación.
- En la polimerización interfacial, los ejemplos de compuestos formadores de enlaces carbonato incluyen haluros de carbonilo tales como fosgeno y haloformatos.
- 65 En el caso de usar fosgeno como compuesto formador de enlaces carbonato, la reacción se lleva a cabo habitualmente en presencia de un agente de unión de ácido y un disolvente. Los ejemplos de los agentes de unión

de ácido incluyen hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, y aminas tales como piridina. Los ejemplos de disolventes incluyen hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y clorobenceno. Además, puede usarse un catalizador tal como aminas terciarias o sales de amonio cuaternario para acelerar la reacción. La temperatura de reacción está habitualmente en el intervalo desde 0°C hasta 40°C y el tiempo de reacción está habitualmente en el intervalo desde varios minutos hasta 5 horas.

En el caso de polimerización en estado fundido, se usa carbonato de diéster como compuesto formador de enlaces carbonato. Los ejemplos de diésteres de carbonato incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (4):

[Fórmula química 8]



En la fórmula general anterior (4), "A" representa un grupo hidrocarburo anillado, ramificado o lineal monovalente que tiene 1-10 átomos de carbono que pueden sustituirse. Las dos "A" pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los ejemplos del carbonato de diéster incluyen carbonatos de diéster aromáticos tales como carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(2-clorofenilo), carbonato de *m*-cresilo, carbonato de dinaftilo y carbonato bis(4-fenilfenilo). Si fuera necesario, pueden usarse otros carbonatos de diéster tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo y carbonato de dicitclohexilo. Entre ellos, es preferible usar carbonato de difenilo desde el punto de vista de la reactividad, la estabilidad contra la coloración de la resina así obtenida y el coste. Es preferible usar carbonato de diéster en una cantidad de 0,95-1,30 moles, más preferiblemente en una cantidad de 0,98-1,20 moles, por mol de la cantidad total del compuesto de dihidroxilo aromático.

La polimerización en estado fundido que usa carbonato de diéster como compuesto formador de enlaces carbonato se lleva a cabo agitando el componente de dihidroxilo aromático con carbonato de diéster a una velocidad predeterminada en calentamiento bajo una atmósfera de gas inerte y luego eliminando por destilación los alcoholes o fenoles producidos.

Mientras que la temperatura de reacción depende del punto de ebullición del alcohol o fenol así producido, está habitualmente en el intervalo desde 120°C hasta 350°C. La reacción se lleva a cabo a presión reducida desde el comienzo y se completa destilando de manera continua los alcoholes o fenoles producidos. Pueden usarse compuestos básicos o catalizadores de transesterificación que son comúnmente usados para acelerar la reacción.

El policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante en la presente invención se obtiene preferiblemente mediante la reacción de transesterificación entre un compuesto de dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster. El policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante en la presente invención es más preferiblemente un prepolímero con extremos ocupados de manera terminal obtenido mediante la reacción entre un compuesto de dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster.

Respecto a los grupos terminales del policarbonato aromático con extremos ocupados de manera terminal mencionado anteriormente, el contenido de grupos terminales con extremos ocupados derivados de un compuesto monohidroxilo aromático basándose en la cantidad total de los grupos terminales es preferiblemente del 60% en moles o más, más preferiblemente del 70% o más, lo más preferiblemente del 80% o más. En este caso, el efecto específico de la presente invención puede mostrarse de manera notable.

El contenido de grupos terminales con extremos ocupados basándose en la cantidad total de los grupos terminales de un polímero puede analizarse mediante análisis de ¹H-RMN del polímero. También es posible analizar midiendo la concentración de grupos hidroxilo terminales mediante mediciones espectrométricas usando complejo de Ti. La concentración de grupos hidroxilo terminales mediante esta medición es preferiblemente de 1.500 ppm o menos, más preferiblemente de 1.000 ppm o menos. En este caso, se potencia el efecto de la reacción altamente polimerizante lo que dará lugar un resultado preferido.

La reacción de unión (o la reacción altamente polimerizante) en el procedimiento altamente polimerizante de la presente invención es usar la reacción de transesterificación entre los grupos terminales con extremos ocupados y el compuesto de diol alifático introducido. Por tanto, cuando el contenido de los grupos hidroxilo terminales es mayor que el intervalo mencionado anteriormente o el contenido de grupos terminales con extremos ocupados es menor

que el intervalo mencionado anteriormente, puede no lograrse de manera suficiente el efecto del aumento en peso molecular mediante la reacción de unión (la reacción altamente polimerizante).

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

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

En el caso de polimerización interfacial, el grupo terminal con extremos ocupados puede introducirse usando un agente de terminación de grupo terminal en el momento de producir el policarbonato aromático. Los ejemplos de los agentes de terminación de grupo terminal incluyen fenol *p*-*terc*-butilico, fenol, *p*-cumilfenol y fenol sustituido con alquilos de cadena larga. La cantidad del agente de terminación de grupo terminal puede determinarse de manera correcta según el contenido previsto de grupos terminales del policarbonato aromático que significa el peso molecular deseado del policarbonato aromático, el aparato de reacción que va a usarse o las condiciones de reacción.

En el caso de polimerización en estado fundido, los grupos terminales con extremos ocupados pueden introducirse usando carbonato de diéster tal como carbonato de difenilo en una cantidad en exceso a la del compuesto de dihidroxilo aromático en el momento de producir el policarbonato aromático. Aunque depende del aparato de reacción que va a usarse y de las condiciones de reacción, el carbonato de diéster se usa preferiblemente en una cantidad de 1,00 a 1,30 moles, más preferiblemente de 1,02 a 1,20 moles por mol del compuesto de dihidroxilo aromático, por lo que puede obtenerse un policarbonato aromático que satisface el contenido de grupos terminales con extremos ocupados mencionado anteriormente.

Según la presente invención, es preferible usar un prepolímero con extremos ocupados de manera terminal obtenido al mediante la reacción de transesterificación entre un compuesto de dihidroxilo aromático y un carbonato de diéster como el policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante.

Además, en el momento de producir el policarbonato aromático que tiene las unidades de repetición representadas por la fórmula general (1) mencionada anteriormente, puede usarse un compuesto de ácido dicarboxílico junto con el compuesto de dihidroxilo aromático mencionado anteriormente para producir carbonato de poliéster.

Los ejemplos de los compuestos de ácido dicarboxílico preferibles incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Además, estos compuestos de ácido dicarboxílico pueden someterse a reacción preferiblemente en forma de un cloruro ácido o un compuesto de éster. Además, en el momento de producir una resina de carbonato de poliéster, se usa preferiblemente ácido dicarboxílico en una cantidad del 0,5 al 45% en moles, más preferiblemente del 1 al 40% en moles, basándose en el 100% en moles de la cantidad total del componente de hidroxilo mencionado anteriormente y el componente de ácido dicarboxílico.

Respecto al peso molecular del policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante que va a usarse en el procedimiento altamente polimerizante de la presente invención, es preferible que el peso molecular promedio en peso (PM) del prepolímero esté en el intervalo desde 5.000 hasta 60.000, más preferiblemente en el intervalo desde 10.000 hasta 50.000, lo más preferiblemente en el intervalo desde 10.000 hasta 40.000.

Cuando se usa un prepolímero que tiene un peso molecular bajo fuera del intervalo anterior, la influencia de la copolimerización sobre las propiedades del polímero podría ser grave. Aunque podría permitir la modificación de las propiedades del polímero, no sería preferible en términos del efecto de la alta polimerización del policarbonato aromático.

Cuando se usa un prepolímero que tiene un peso molecular mayor fuera del intervalo anterior, la concentración de los grupos terminales activos podría disminuirse, lo que podría provocar insuficiencia del efecto de la alta polimerización. Además, dado que el prepolímero es un polímero de viscosidad alta, es necesario llevar a cabo la reacción en condiciones de alta temperatura, alta cizalladura y a largo plazo, lo que no es preferible para obtener una resina de policarbonato aromático de alta calidad.

(2) Compuesto de diol alifático

Según la presente invención, el policarbonato aromático con extremos ocupados de manera terminal mencionado anteriormente se hace reaccionar con un compuesto de diol alifático como agente de unión en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida, por lo que puede lograrse una alta polimerización de manera rápida en condiciones moderadas. Es decir, el grupo terminal con extremos ocupados derivado del compuesto de hidroxilo aromático presente en el policarbonato antes de la reacción altamente polimerizante se reemplaza por un

grupo hidroxilo alcohólico, promoviendo así la reacción de unión entre las moléculas de policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante para aumentar el peso molecular de la molécula resultante.

El compuesto de diol alifático que va a usarse en el procedimiento altamente polimerizante de la presente invención requiere tener un punto de ebullición mayor que el del compuesto de monohidroxilo aromático que se produce acompañado por la reacción de alta polimerización a partir del policarbonato aromático con extremos ocupados de manera terminal sometido a la reacción altamente polimerizante y que se elimina por destilación. Además, dado que tiene que inmovilizarse a la temperatura y la presión mencionadas anteriormente, es preferible usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición relativamente mayor para la reacción de unión de la presente invención. De manera más precisa, se usa un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición de 240°C o superior, preferiblemente 250°C o superior. Aunque el límite superior del punto de ebullición no debe limitarse particularmente, sería suficiente tener un punto de ebullición de 500°C o inferior.

El término "compuesto de diol alifático" significa un compuesto que tiene un grupo hidrocarburo alifático cíclico o de cadena tal como un grupo alquileo o un grupo cicloalquileo unido a los grupos hidroxilo (-OH) terminales.

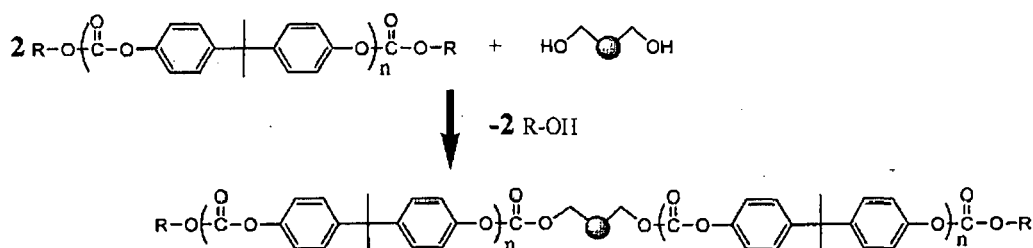
Según la presente invención, los compuestos de diol alifáticos son 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenilo, 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, fluorenoglicol y fluorenodietanol.

Pueden usarse cada uno independientemente o pueden usarse dos o más de ellos en combinación entre sí.

Respecto al compuesto de diol alifático usado realmente, pueden variarse las especies de los compuestos disponibles dependiendo de las condiciones de reacción.

El esquema de reacción práctico de la unión y de la reacción altamente polimerizante mediante el compuesto de diol alifático se ejemplifica tal como sigue:

[Fórmula química 13]



En el esquema de reacción anterior, los compuestos de monohidroxilo aromáticos representados por "R-OH" se retiran a medida que avanza la reacción a presión reducida. Por tanto, puede aumentarse el peso molecular del polímero.

La cantidad del compuesto de diol alifático que va a usarse según la presente invención es preferiblemente de 0,01 a 1,0 moles, más preferiblemente de 0,1 a 1,0 moles, aún más preferiblemente de 0,1 a 0,5 moles, lo más preferiblemente de 0,2 a 0,4 moles, por mol de la cantidad total de los grupos terminales del policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante.

Cuando la cantidad del compuesto de diol alifático que va a usarse es demasiado grande más allá del intervalo anterior, podría producirse la reacción de inserción en la que el compuesto de diol alifático se inserta en la cadena principal de la resina de policarbonato aromático como un componente de copolimerización, lo que podría provocar una influencia grave de la copolimerización sobre las propiedades del polímero debido al aumento en la razón de copolimerización. Aunque podría permitir la modificación de las propiedades del polímero, no sería preferible en cuanto al efecto de la alta polimerización del policarbonato aromático.

Cuando la cantidad del compuesto de diol alifático que va a usarse es demasiado pequeña más allá del intervalo anterior, la alta polimerización podría ser ineficaz, lo que no sería preferible.

En la presente invención, "la cantidad total de los grupos terminales de policarbonato" o "la cantidad total de los grupos terminales de polímero" puede determinarse calculando tal como sigue: en el caso de policarbonato sin ramificaciones o polímero de cadena lineal, por ejemplo, el número de grupos terminales por molécula es dos. Por

tanto, cuando la cantidad de policarbonato sin ramificaciones es de 0,5 moles, la cantidad total de los grupos terminales será de 1 mol.

En el caso de policarbonato que tiene ramificaciones, los grupos terminales de la cadena ramificada también se incluyen en la cantidad total de los grupos terminales. La cantidad total de los grupos terminales que incluyen los grupos terminales de la cadena ramificada puede determinarse mediante un análisis de RMN o calculándola a partir del peso molecular y/o una cantidad de introducción de agentes ramificadores.

Es deseable que el contenido de impurezas tales como cloro, nitrógeno, metales alcalinos y metales pesados en el compuesto de diol alifático sea bajo. Los ejemplos de metales alcalinos incluyen sodio, potasio y sales o derivados de los mismos. Los ejemplos de metales pesados incluyen hierro, níquel y cromo.

Respecto al contenido de estas impurezas, el contenido de cloro es preferiblemente de 1000 ppm o menos, el contenido de nitrógeno es preferiblemente de 100 ppm o menos y el contenido de metales alcalinos es preferiblemente de 10 ppm o menos. Respecto a los metales pesados, el contenido de hierro es preferiblemente de 3 ppm o menos, el contenido de níquel es preferiblemente de 2 ppm o menos y el contenido de cromo es preferiblemente de 1 ppm o menos.

(3) Reacción altamente polimerizante

La reacción altamente polimerizante en el procedimiento altamente polimerizante de la presente invención es una reacción de transesterificación. Como catalizador que va a usarse para la reacción de transesterificación que es la reacción altamente polimerizante de la presente invención, pueden usarse un catalizador de compuesto básico y un catalizador de transesterificación comúnmente usado como catalizador para producir policarbonato.

Los ejemplos de los catalizadores de compuesto básico incluyen compuestos de metales alcalinos y/o compuestos de metales alcalinotérreos y compuestos que contienen nitrógeno.

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

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

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

Los ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno incluyen bases tales como hidróxidos de amonio cuaternario que contienen grupos alquilo y/o grupos arilo tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de trimetilbencilamonio; aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina y trifenilamina; aminas secundarias tales como dietilamina y dibutilamina; aminas primarias tales como propilamina y butilamina; imidazoles tales como 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol y benzoimidazol; y una base o una sal básica tal como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio y tetrafenilborato de tetrafenilamonio, o sales básicas de los mismos.

Respecto al catalizador de transesterificación, pueden usarse preferiblemente sales de zinc, estaño, circonio o plomo. Puede usarse cada una independientemente o pueden usarse dos o más de ellas en combinación entre sí.

Los ejemplos de los catalizadores de transesterificación incluyen acetato de zinc, benzoato de zinc, 2-etilhexanoato de zinc, cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), acetato de estaño (II), acetato de estaño (IV), dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, acetilacetato de circonio, oxiacetato de circonio, tetrabutóxido de circonio, acetato de plomo (II) y acetato de plomo (IV).

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

La temperatura de reacción de la reacción altamente polimerizante o la reacción de unión (o la reacción de conexión) mediante el compuesto de diol alifático mencionado anteriormente está preferiblemente en el intervalo desde 240°C hasta 320°C, más preferiblemente en el intervalo desde 260°C hasta 310°C, lo más preferiblemente en el intervalo desde 270°C hasta 300°C.

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

Mediante el uso del compuesto de diol alifático, el aumento en el peso molecular promedio en peso (PM) de la resina de policarbonato aromático después de la reacción altamente polimerizante puede aumentarse preferiblemente en 5.000 o más, más preferiblemente en 10.000 o más, aún más preferiblemente en 15.000 o más en comparación con el del policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante.

El peso molecular promedio en peso (PM) de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenida mediante el procedimiento de la presente invención es de 30.000 a 100.000, preferiblemente de 30.000 a 80.000.

El tipo de aparato de reacción o los materiales de los recipientes no están particularmente limitados y puede usarse cualquiera de los aparatos conocidos. Puede usarse cualquiera de la polimerización continua o de la polimerización discontinua. El aparato de reacción usado para llevar a cabo la reacción mencionada anteriormente puede ser un reactor vertical equipado con una cuchilla de anclaje, un impulsor Maxblend o una cuchilla de cinta helicoidal, o puede ser un reactor horizontal equipado con una cuchilla de paleta, una cuchilla de estructura reticular o una cuchilla en forma de lente, o puede ser una extrusora equipada con un husillo. Además, es deseable usar un aparato de reacción en el que los aparatos mencionados anteriormente se combinan de manera correcta entre sí teniendo en cuenta la viscosidad del polímero. Es más deseable usar un aparato de reacción equipado con un husillo que tiene una buena eficacia de agitación horizontal y una unidad capaz de lidiar con presión reducida.

Es aún más deseable usar una extrusora biaxial o un reactor horizontal que tiene un precinto de polímero y una ventilación.

Respecto al material del aparato, es deseable usar un material que no tenga influencia sobre el tono del color del polímero tal como acero inoxidable seleccionado de SUS310, SUS316 o SUS304, níquel y nitrato de hierro. Además, puede aplicarse un procesamiento de abrillantado, un procesamiento de electropulido y/o un metalizado tal como cromado en el lado interno del aparato que es un lugar en contacto con el polímero.

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

Después de desactivar el catalizador, un procedimiento en el que para retirar los compuestos de bajo punto de ebullición en el polímero mediante desgasificación a presión reducida que oscila desde 0,013 hasta 0,13 kPaA (desde 0,1 torr hasta 1 torr) a una temperatura que oscila desde 200°C hasta 350°C. Para este procedimiento, puede usarse preferiblemente un reactor horizontal equipado con una cuchilla agitadora con excelente capacidad de renovación superficial tal como una cuchilla de paleta, una cuchilla de estructura reticular y una cuchilla en forma de lente o un evaporador de película fina.

Según la presente invención, pueden añadirse al polímero diversos aditivos tales como estabilizador térmico, antioxidante, pigmento, agentes potenciadores de colorantes, cargas, absorbentes de ultravioleta, lubricante, agentes de liberación de moho, agentes de nucleación de cristales, plastificantes, agentes mejoradores de la fluidez y agentes antiestáticos.

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

El policarbonato divulgado en la presente invención puede usarse para diversos productos moldeados o productos de lámina o de película obtenidos mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por inyección-soplado, moldeo rotacional o moldeo por compresión. En el caso de usar el policarbonato para estos propósitos, el policarbonato producido mediante el procedimiento de la presente invención puede usarse independientemente, o puede usarse mezclándolo con otros polímeros. Dependiendo del uso previsto, también puede usarse acompañado con un procedimiento de recubrimiento duro o laminado.

Los ejemplos de los productos moldeados incluyen productos de medios ópticos tales como discos compactos, discos de vídeo digital, minidiscos y discos ópticos magnéticos, medios ópticos de comunicación tales como fibras ópticas, componentes ópticos tales como una lente del faro delantero de un coche y una lente de una cámara, componentes de equipo óptico tales como una cubierta de una luz de sirena y una cubierta de una lámpara de iluminación, artículos de sustitución para el vidrio de una ventana de un vehículo tales como un tren y un coche, artículos de sustitución para el vidrio de una ventana de una casa, componentes de ventana inteligente tales como un techo solar y un techo de invernadero, lentes o armazones de gafas, gafas de sol y anteojos, paquetes o armazones de equipos de automatización de oficina tales como una fotocopidora, una máquina de fax y un ordenador personal, armazones de electrodomésticos tales como un televisor y un horno microondas, componentes electrónicos tales como un conector y una bandeja de IC, equipos de protección tales como un casco, un protector y una máscara protectora, platos tales como una bandeja y artículos médicos tales como un estuche para diálisis y dentaduras artificiales.

Ejemplos

La presente invención se describirá en más detalle a continuación, refiriéndose a ejemplos.

Los datos de los ejemplos a continuación se midieron usando los siguientes métodos y/o dispositivos:

1) Peso molecular promedio en peso en cuanto a poliestireno (PM): medido mediante GPC usando tetrahidrofurano como disolvente de desarrollo, se preparó una curva analítica usando un poliestireno patrón que tiene un peso molecular conocido (distribución de peso molecular = 1). Basándose en la curva analítica, se calculó el PM a partir del tiempo de retención de GPC.

2) Temperatura de transición vítrea (Tg): medida mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

3) Cantidad total de grupos terminales de polímero: se disolvieron 0,25 g de una muestra de polímero en 5 ml de cloroformo deuterado y luego se midió la cantidad de los grupos terminales a 23°C usando un espectrómetro ¹H-RMN de resonancia magnética nuclear, de nombre comercial "LA-500", fabricado por JASCO Corporation. Se mostró el resultado como el número de moles por tonelada de polímero.

4) Concentración de grupos hidroxilo terminales (ppm): medida mediante espectroscopía UV/visible (546 nm) de un complejo formado a partir del polímero y tetracloruro de titanio en una disolución de cloruro de metileno.

5) Color del polímero (valor de YI): se disolvieron 4 g de una muestra de polímero en 25 ml de cloruro de metileno y luego se midió el valor de YI usando un colorímetro de espectroscopía fabricado por NIPPON DENSOKU INDUSTRIES CO., LTD, de nombre comercial "SE-2000".

<Ejemplo 1-2>

Se preparó el policarbonato aromático a partir de bisfenol A y carbonato de difenilo mediante polimerización en estado fundido usando 1,1 moles de carbonato de difenilo por mol de bisfenol A en presencia de hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO₃) como catalizador.

Más precisamente, se cargaron 10,00 kg (43,8 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 10,56 kg (49,3 moles) de carbonato de difenilo y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador en un reactor SUS316 de 50 litros equipado con un agitador y un montaje de destilación, una unidad de calentamiento de calor medio, y se elevó la temperatura hasta 180°C en una atmósfera de nitrógeno. Después de fundirse, se agitaron durante 30 minutos.

Posteriormente, se redujo la presión hasta 20 kPaA (150 torr), y al mismo tiempo, se elevó la temperatura hasta 200°C a una velocidad de 60°C/h. Manteniendo la temperatura durante 40 minutos, se llevó a cabo la reacción de transesterificación.

Luego, se elevó la temperatura hasta 225°C a una velocidad de 75°C/h, y se mantuvo la temperatura durante 15 minutos. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260°C a una velocidad de 65°C/h, y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos requiriéndose 1 hora para obtener 10 kg de prepolímero de policarbonato aromático granulado que tiene el peso molecular promedio en peso (PM) de 31.000, la cantidad total de grupos terminales de 256 moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales de 400 ppm.

Se cargaron 200 g del prepolímero de policarbonato aromático granulado así obtenido y el compuesto de diol alifático, cuyo nombre y la cantidad usada se mostraron en la tabla 1, en una amasadora SUS316 de 1000 ml montada con una camisa de calentamiento de aceite. Respecto al catalizador para la reacción altamente polimerizante, se usó directamente de manera continua el catalizador de polimerización (NaHCO_3) que se había usado en el procedimiento de preparación del policarbonato aromático antes de la unión.

Se agitó la mezcla y se amasó durante 30 minutos a una temperatura de la camisa de 290°C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr). Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo. Se extrajo el policarbonato aromático así obtenido para medir el peso molecular promedio en peso. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 1.

<Ejemplos 3-7>

De la misma manera que en el ejemplo 1, se llevó a cabo la preparación de policarbonato aromático a partir de bisfenol A y carbonato de difenilo mediante polimerización en estado fundido usando 1,1 moles de carbonato de difenilo por mol de bisfenol A mediante polimerización en estado fundido en presencia de $1\ \mu\text{mol/mol}$ de hidrogenocarbonato de sodio (NaHCO_3) como catalizador para obtener prepolímero de policarbonato aromático granulado que tiene el peso molecular promedio en peso (PM) de 31.000, la cantidad total de grupos terminales de 256 moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales de 400 ppm.

Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático granulado así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador montado con un baño de aceite. Se usó directamente de manera continua el catalizador de polimerización (NaHCO_3) que se había usado en el procedimiento de preparación del policarbonato aromático antes de la unión como catalizador durante la reacción altamente polimerizante.

Se llevó a cabo el calentamiento y la fusión a una temperatura del baño de aceite de 290°C a vacío. Posteriormente, se cargó al mismo el compuesto de diol alifático cuyo nombre y la cantidad usada se mostraron en la tabla 1, y se amasó con agitación durante 30 minutos a una temperatura del baño de aceite de 290°C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr). Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo. Se extrajo el policarbonato aromático así obtenido para medir el peso molecular promedio en peso. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 1.

<Ejemplos 8-9>

Se preparó la preparación de policarbonato aromático a partir de bisfenol A y fosgeno mediante polimerización interfacial usando *p-terc*-butilfenol como agente de terminación de grupo terminal para obtener escamas de prepolímero de policarbonato aromático que tienen el peso molecular promedio en peso (PM) de 32.000, la cantidad total de grupos terminales de 253 moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales de 200 ppm.

Se cargaron 200 g de escamas del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido, el compuesto de diol alifático cuyo nombre y la cantidad usada se mostraron en la tabla 1 y $1\ \mu\text{mol/mol}$ de catalizador (NaHCO_3) en una amasadora SUS316 de 1000 ml montada con una camisa de calefacción de aceite. Se calculó la cantidad de catalizador como el número de moles basándose en la cantidad de unidades de bisfenol A.

Se llevó a cabo el amasado con agitación durante 30 minutos a una temperatura del baño de aceite de 290°C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr). Se condensó *p-terc*-butilfenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo. Se extrajo el policarbonato aromático así obtenido para medir el peso molecular promedio en peso. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 1.

<Ejemplo comparativo 1>

Se cargaron 45,6 g (0,20 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 23,3 g (0,202 moles) de carbonato de difenilo y $1\ \mu\text{mol/mol}$ de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, que se calculó como el número de moles basándose en la cantidad de unidades de bisfenol A, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador. Se llevó a cabo la agitación durante 30 minutos calentando a 180°C en una atmósfera de nitrógeno.

Posteriormente, se redujo la presión hasta 20 kPaA (150 torr), y al mismo tiempo, se elevó la temperatura hasta 200°C a una velocidad de 60°C/h . Manteniendo la temperatura durante 40 minutos, se llevó a cabo la reacción de transesterificación.

Luego, se elevó la temperatura hasta 225°C a una velocidad de 75°C/h y se mantuvo la temperatura durante 10 minutos. Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 290°C a una velocidad de 65°C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos requiriéndose 1 hora. Se llevó a cabo la polimerización haciendo reaccionar con agitación durante 6 horas en total. En la última mitad de la polimerización, se hizo difícil retirar el fenol debido al aumento de la viscosidad, lo que provocó que la velocidad de aumento en el peso molecular fuera demasiado lenta.

Se requirieron 6 horas para aumentar el peso molecular a un nivel comparable, que fue tan largo que se coloreó el polímero de manera importante. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 2>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 1 excepto que se evitó el uso de compuestos de diol alifático. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 3>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 1 excepto que se produjo el procedimiento altamente polimerizante a presión normal. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 4>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 8 excepto que se evitó el uso de compuestos de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 5>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 8 excepto que se produjo el procedimiento altamente polimerizante a presión normal. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 6>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 1 excepto que se usó 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano que fue un compuesto de diol aromático que tiene un punto de ebullición de 420°C, a continuación en el presente documento "BPA", como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 7>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 8 excepto que se usó BPA, que fue un compuesto de diol aromático, como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 8>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 1 excepto que se usaron 1,1 g de 1,4-dibutanol que fue un diol alifático de bajo punto de ebullición que tiene un punto de ebullición de 228°C, a continuación en el presente documento "BD", como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 9>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 1 excepto que se usaron 1,3 g de neopentilglicol que fue un diol alifático de bajo punto de ebullición que tiene un punto de ebullición de 211°C, a continuación en el presente documento "NPG", como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 10>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 8 excepto que se usaron 1,3 g de NPG como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 2.

<Ejemplos 10-11>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 1 excepto que se usaron los compuestos cuyo nombre y la cantidad usada se mostraron en la tabla 3 como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 3.

<Ejemplos 12-13>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que el ejemplo 3 excepto que se usaron los compuestos cuyo nombre y la cantidad usada se mostraron en la tabla 3 como compuesto de diol. Las propiedades del polímero así obtenido se mostraron en la tabla 3.

Los compuestos de diol usados anteriormente fueron tal como sigue:

- 5 BPEF: 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 625°C
- BP-2EO: 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenilo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 430°C
- BPA-2EO: 2,2'-bis[(2-hidroxietoxi)fenil]propano que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 480°C
- 10 FG: fluorenoglicol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 370°C
- PCPDM: penta-ciclopentadecanodimetanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 420°C
- 15 CHDM: ciclohexan-1,4-dimetanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 280°C
- DDM: decalin-2,6-dimetanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 341°C
- BD: 1,4-butanodiol que tiene un punto de ebullición de 228°C
- 20 NPG: neopentilglicol que tiene un punto de ebullición de 211°C
- FE: fluorenodietanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 410°C

[Tabla 1]

Diol: especies	Ej. 1	Ej. 2**	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5**	Ej. 6**	Ej. 7**	Ej. 8	Ej. 9**
Diol: cantidad (g)	BPEF	BPA-2EO	BP-2EO	FG	PCPDM	CHDM	DDM	BPEF	BPA-2EO
(mol)*1	5,5 g 0,25 mol	4,0 g 0,25 mol	0,51 g 0,25 mol	0,42 g 0,25 mol	0,49 g 0,25 mol	0,27 g 0,25 mol	0,37 g 0,25 mol	5,5 g 0,25 mol	4,0 g 0,25 mol
PM	62.000	64.000	63.000	64.000	61.000	40.000	54.000	65.000	66.000
Tg (°C)	154	155	154	154	153	150	151	154	155
Valor de YI	0,90	0,80	0,80	0,90	1,00	1,50	1,60	0,80	0,90

*1) El número de moles por mol de la cantidad total de los grupos terminales del policarbonato aromático antes de la reacción altamente polimerizante.

** Ejemplo de referencia, no según la invención reivindicada.

BPEF: 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 625°C

BP-2EO: 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenilo que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 430°C

BPA-2EO: 2,2'-bis[(2-hidroxietoxi)fenil]propano que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 480°C

FG: fluorenoglicol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 370°C

PCPDM: penta-ciclopentadecanodimetanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 420°C

CHDM: ciclohexan-1,4-dimetanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 280°C

DDM: decalin-2,6-dimetanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 341°C

[Tabla 2]

	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
Diol: especies	-	-	BPEF	-	BPEF	BPA	BPA	BD	NPG	NPG
Diol: cantidad (g)	-	-	5,5 g	-	5,5 g	2,9 g	2,9 g	1,1 g	1,3 g	1,3 g
(mol)*1	-	-	0,25 mol	-	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol
PM	63.000	35.000	28.000	34.000	30.000	32.000	30.000	31.000	30.000	30.000
Tg (°C)	154	147	143	147	145	147	145	141	142	142
Valor de YI	2	1,3	2,2	1,2	2,1	1,8	1,6	1,8	1,8	1,7

*1) El número de moles por mol de la cantidad total de los grupos terminales del policarbonato aromático
BD: 1,4-butanodiol que tiene un punto de ebullición de 228°C
NPG: neopentilglicol que tiene un punto de ebullición de 211°C

[Tabla 3]

	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Diol: especies	BPEF	BPA-2EO**	BP-2EO	FE
Diol: cantidad (g)	11,0 g	6,0 g	1,01 g	0,50 g
(mol)*1	0,50 mol	0,38 mol	0,50 mol	0,25 mol
PM	60.000	61.000	60.000	63.000
Tg (°C)	153	153	152	154
Valor de YI	0,80	0,80	0,90	1,0

*1) Igual que en las tablas 1 y 2.

** Ejemplo de referencia, no según la invención reivindicada.

FE: fluorenodietanol que tiene un punto de ebullición de aproximadamente 410°C

Tal como se muestra en los ejemplos anteriores, las resinas de policarbonato obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención fueron excelentes en color, teniendo un valor de YI bajo. Además, sus valores de Tg fueron comparables con los del homopolímero de BPA que tiene el mismo nivel de peso molecular. Esto significa que, usando el procedimiento de la presente invención, puede obtenerse una resina de policarbonato que tiene propiedades comparables con el homopolímero de BPA altamente polimerizado que había sido difícil de fabricar mediante la polimerización convencional en estado fundido de una manera simple mediante la polimerización en estado fundido que es un método excelente en cuanto a seguridad y aspectos medioambientales.

Aplicabilidad industrial

Según la presente invención, puede proporcionarse un procedimiento para producir policarbonato aromático altamente polimerizado en condiciones moderadas para un tiempo de procesamiento corto.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que comprende un procedimiento altamente polimerizante, en el que el policarbonato aromático se une con un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición de 240°C o superior a través de una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida para aumentar el peso molecular,
 en el que el compuesto de diol alifático se selecciona del grupo que consiste en 4,4'-bis(2-hidroxietoxi)bifenilo, 9,9'-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, fluorenoglicol y fluorenodietanol, y
 en el que la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado tiene un peso molecular promedio en peso (PM) de 30.000-100.000.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de diol alifático se añade en la cantidad de 0,01 a 1,0 moles por mol de la cantidad total de los grupos terminales del policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante tiene al menos parcialmente los extremos ocupados.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación es un prepolímero con extremos ocupados de manera terminal obtenido haciendo reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático con carbonato de diéster.
5. Procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en el que el policarbonato aromático antes de dicha reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante tiene la concentración de grupos hidroxilo terminales de 1.500 ppm o menos.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el peso molecular promedio en peso (PM) de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado después de la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante se aumenta en 5.000 o más en comparación con el del policarbonato aromático antes de la reacción de transesterificación.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el peso molecular promedio en peso (PM) del policarbonato aromático antes de la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante es de 5.000 a 60.000.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante se lleva a cabo a una temperatura que oscila desde 240°C hasta 320°C a presión reducida.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la reacción de transesterificación en el procedimiento altamente polimerizante se lleva a cabo a una presión reducida que oscila desde 13 kPaA (100 torr) hasta 0,01 kPaA (0,01 torr).
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende un procedimiento de producción de prepolímero en el que se produce un prepolímero con extremos ocupados de manera terminal haciendo reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático con carbonato de diéster, y un procedimiento altamente polimerizante en el que dicho prepolímero con extremos ocupados de manera terminal se une con un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición de 240°C o superior a través de una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida para aumentar el peso molecular.
11. Resina de policarbonato aromático altamente polimerizado obtenible mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Producto moldeado, producto de lámina o de película obtenible de la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado según la reivindicación 11, mediante moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por extrusión, moldeo por inyección-soplado, moldeo rotacional o moldeo por compresión.
13. Producto moldeado según la reivindicación 12, en el que la resina de policarbonato aromático altamente polimerizado se usa independientemente o se mezcla con otros polímeros.
14. Producto moldeado según la reivindicación 12 ó 13, en el que el producto moldeado, producto de lámina o

- de película se selecciona de
- 5 productos de medios ópticos tales como discos compactos, discos de vídeo digital, minidiscos y discos ópticos magnéticos,
- medios ópticos de comunicación tales como fibras ópticas,
- componentes ópticos tales como una lente del faro delantero de un coche y una lente de una cámara,
- 10 componentes de equipo óptico tales como una cubierta de una luz de sirena y una cubierta de una lámpara de iluminación,
- artículos de sustitución para el vidrio de una ventana de un vehículo tal como un tren y un coche,
- 15 artículos de sustitución para el vidrio de una ventana de una casa, componentes de ventana inteligente tales como un techo solar y un techo de invernadero,
- lentes o armazones de gafas, gafas de sol y anteojos,
- 20 paquetes o armazones de equipos de automatización de oficina tales como una fotocopidora, una máquina de fax y un ordenador personal,
- armazones de electrodomésticos tales como un televisor y un horno microondas,
- 25 componentes electrónicos tales como un conector y una bandeja de IC,
- equipos de protección tales como un casco, un protector y una máscara protectora, y
- 30 platos tales como una bandeja y artículos médicos tales como un estuche para diálisis y dentaduras artificiales.