

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 376**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/26** (2006.01)

**C08G 64/28** (2006.01)

**C08G 64/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2014 PCT/JP2014/060194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14171367**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2014 E 14785486 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2987817**

54 Título: **Método de fabricación de policarbonato y policarbonato**

30 Prioridad:

**16.04.2013 JP 2013085816**

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

**21.10.2020**

73 Titular/es:

**AGC INC. (100.0%)  
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**SHIROTA NAOKO;  
OKAZOE TAKASHI y  
KASHIWAGI KIMIYAKI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 788 376 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 fabricación de policarbonato y policarbonato

5 La presente invención se refiere a un método de producción de policarbonato y a policarbonato obtenido mediante el método de producción.

Los policarbonatos, especialmente, los policarbonatos aromáticos, se han utilizado ampliamente en muchos campos como plásticos de ingeniería excelentes en resistencia al calor, resistencia al impacto, transparencia y similares.

10

Como método de producción de policarbonato, se conocen los siguientes métodos, por ejemplo:

(i) un método para provocar la policondensación interfacial de bisfenol A con fosgeno en presencia de un catalizador alcalino (método de fosgeno); y

15

(ii) un método para provocar la policondensación en estado fundido de bisfenol A con carbonato de difenilo (método de intercambio de éster).

En el método (i), puede obtenerse policarbonato transparente incoloro puesto que la reacción transcurre a temperatura baja. Sin embargo, el método (i) tiene los siguientes problemas.

20

- Se usa fosgeno tóxico.
- Las impurezas tales como el cloruro de sodio que se produce como subproducto mediante la reacción no se extraen fácilmente.

25

En el método (ii), el policarbonato se separa fácilmente del sistema de reacción puesto que no es necesario usar un disolvente. Sin embargo, el método (ii) tiene los siguientes problemas.

- La velocidad de reacción de una reacción de intercambio de éster de bisfenol A y carbonato de difenilo es baja y es necesario realizar policondensación a temperatura alta durante un período de tiempo largo.
- 30 • El punto de ebullición del fenol que ha de separarse mediante la reacción de intercambio de éster es alto y, por tanto, la extracción del mismo requiere una temperatura alta.
- Se produce una reacción secundaria o similar durante la policondensación debido a la temperatura alta y el policarbonato se colorea.
- El fenol que se genera mediante la reacción de intercambio de éster es difícil de extraer debido a la viscosidad alta del producto y, por tanto, es poco probable que se obtenga una sustancia de peso molecular alto.

35

Como método de mejora de los problemas del método (i) o el método (ii), se sugiere el siguiente método (iii) (véanse las BP. 1 y 2):

(iii) un método que incluye un proceso de reacción de un agente compuesto dihidroxi aromático y carbonato de diarilo para obtener un prepolímero; un proceso de cristalización del prepolímero para obtener un prepolímero cristalizado; y un proceso de calentamiento del prepolímero cristalizado a una temperatura desde la temperatura de transición vítrea hasta una temperatura inferior a la temperatura de fusión del prepolímero cristalizado y realización de una polimerización en fase sólida en el prepolímero cristalizado para obtener un policarbonato (método de polimerización en fase sólida).

45

En el método (iii), no es necesario usar fosgeno. Adicionalmente, puesto que puede producirse un policarbonato con un peso molecular alto a temperatura baja en comparación con el método (ii), la coloración no es un problema. Sin embargo, en el método (iii), es necesario cristalizar de antemano un prepolímero debido a que un prepolímero que no está cristalizado no experimenta la polimerización en fase sólida. Con el fin de cristalizar un prepolímero, es necesario realizar cualquiera de las operaciones de disolución del prepolímero en un disolvente y permitir que se deposite para que se cristalice; infiltrar un disolvente cuyo poder de disolución con respecto al prepolímero sea débil en el prepolímero; y calentar y mantener el prepolímero a una temperatura desde la temperatura de transición vítrea hasta una temperatura inferior a la temperatura de fusión. Por consiguiente, el método (iii) tiene el problema de que el proceso es complicado y la productividad se degrada.

50

La BP. 3 desvela un método para producir policarbonato. La BP. 4 desvela un método para preparar copolímeros de bloque mediante polimerización en estado sólido. La BP. 5 desvela un proceso para preparar policarbonato aromático cristalizado y policarbonato aromático cristalizado obtenido mediante el proceso. La BP. 6 desvela policarbonatos con grupos terminales carbonato de fluoroalquileño.

60

**Lista de citas****Documentos de patente**

65 BP. 1: JP-A-H01-158033

BP. 2: JP-A-H02-155921

BP. 3: EP 2 502 948 A1

5 BP. 4: WO 03/040208 A1

BP. 5: EP 0 338 085 A1

10 BP. 6: US 2006/135737 A1

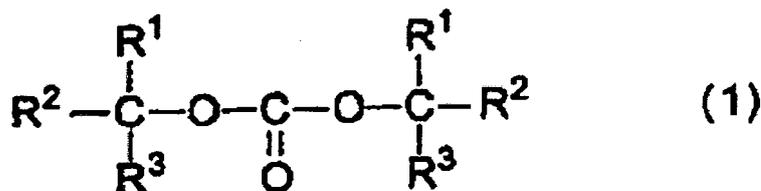
La presente invención proporciona un método de producción de policarbonato que es menos probable que se coloree y que tiene un peso molecular alto a una temperatura relativamente baja con excelente productividad.

15 El método de producción de policarbonato de acuerdo con la presente invención contiene las siguientes etapas (a) y (b):

(a) una etapa de reacción de al menos un tipo de carbonato que contiene flúor seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto representado por la Fórmula (1), un compuesto representado por la Fórmula (2), un compuesto representado por la Fórmula (3) y un compuesto representado por la Fórmula (4), y un compuesto dihidroxi aromático en presencia de un catalizador de condensación, para obtener un prepolímero; y

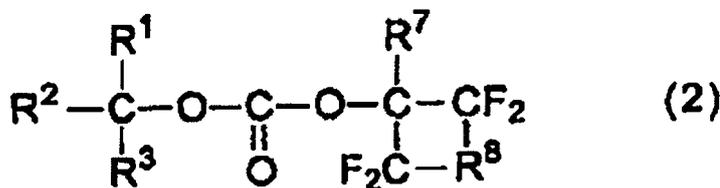
20 (b) una etapa de calentamiento del prepolímero a una temperatura que sea inferior a la temperatura de fusión del prepolímero y realización de una polimerización en fase sólida en el prepolímero mientras se descarga fuera del sistema un alcohol que contiene flúor que se produce como subproducto, para obtener un policarbonato.

25 [Fórmula química 1]



30 En este caso, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup> y dos R<sup>1</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí, R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup> y dos R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí, R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup> y dos R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí, A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, y R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono;

[Fórmula química 2]

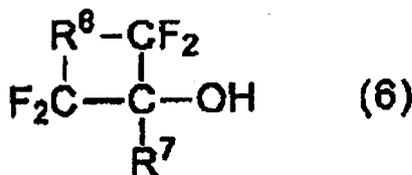
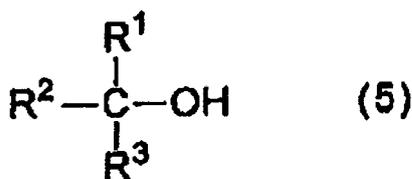


40 En este caso, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup>, R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno, R<sup>8</sup> representa un grupo perfluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, y R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

[Fórmula química 3]

50





En este caso, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup>, R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno, R<sup>8</sup> representa un grupo perfluoroalquileo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan cada uno un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, y R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

El alcohol que contiene flúor tiene un pKa preferentemente de 12 o menos.

El alcohol que contiene flúor es preferentemente al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol, alcohol perfluoro(t-butílico) y 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexanol.

El método de producción de acuerdo con la presente invención produce preferentemente un policarbonato que tiene un peso molecular promedio en masa de 20.000 a 200.000, como se determina mediante cromatografía de permeación en gel con la ayuda de una curva de calibración basada en muestras de poliestireno patrón y cloroformo como disolvente de desarrollo.

De acuerdo con el método de producción de policarbonato de la presente invención, es posible producir un policarbonato que sea menos probable que se coloree y que tenga un peso molecular alto a una temperatura relativamente baja con excelente productividad.

El método de producción de policarbonato de la presente invención es un método de polimerización en fase sólida en el que no es necesario cristalizar de antemano un prepolímero y tiene una productividad significativamente excelente.

El policarbonato de la presente invención tiene un peso molecular alto y es menos probable que se coloree.

En la presente memoria descriptiva, un compuesto representado por la Fórmula (1) se indica como compuesto (1). Un compuesto representado por otra fórmula se indica de la misma manera.

Las definiciones de los términos a continuación se aplican a la presente memoria descriptiva y al alcance de las reivindicaciones.

Un "prepolímero" indica un producto intermedio sólido en el que una reacción de condensación entre un carbonato que contiene flúor y un compuesto dihidroxí aromático que son materias primas se detiene en el momento apropiado y también indica un policarbonato que tiene un peso molecular promedio en masa inferior al del policarbonato que tiene un peso molecular alto que se obtiene mediante un método de polimerización en fase sólida.

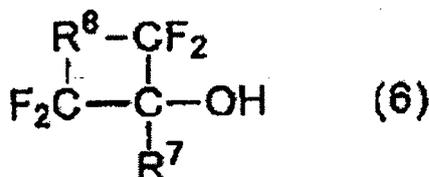
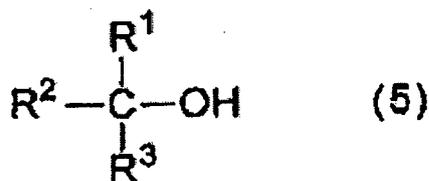
El "método de polimerización en fase sólida" indica un método de polimerización para polimerizar un prepolímero para obtener policarbonato que tiene un peso molecular alto manteniendo al mismo tiempo el estado sólido del prepolímero.

La "temperatura de fusión de un prepolímero" indica la temperatura a la que el prepolímero se funde, entra en estado líquido o se ablanda. El prepolímero se calienta a una temperatura predeterminada y la temperatura a la que entra en estado líquido o se ablanda se determina a través de confirmación visual.

La "temperatura de transición vítrea" indica la temperatura medida mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB)







En este caso, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup>, R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno, R<sup>8</sup> representa un grupo perfluoroalquileo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

En términos de mejorar la velocidad de reacción de intercambio de éster, es preferible un alcohol que contenga flúor que tenga un grado de disociación de ácido superior al grado de disociación de ácido de un compuesto dihidroxi aromático. En consecuencia, es preferible un alcohol que contenga flúor secundario o terciario en el que un grupo fluoroalquilo se una directamente a un átomo de carbono (en lo sucesivo en el presente documento, denominado carbono α) en una posición α de un grupo hidroxilo. En este caso, no es preferible un alcohol en el que un átomo de flúor se una directamente al carbono α porque se produce fácilmente una reacción de descomposición debido a una reacción de deshidrofluoración.

Como el compuesto (5), es preferible un alcohol que contenga flúor donde R<sub>3</sub> sea un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup>, es decir, un terciario, en términos de que el grado de disociación de ácido del alcohol que contiene flúor aumenta a medida que el número de grupos fluoroalquilo unidos al carbono α se hace mayor. En términos de estabilidad del carbonato que contiene flúor, es preferible un alcohol que contenga flúor donde R<sup>3</sup> sea un grupo representado por un átomo de hidrógeno, es decir, uno secundario.

Como medida del grado de disociación de ácido, puede usarse un pKa del alcohol que contenga flúor.

En términos de mejorar la velocidad de reacción de intercambio de éster, el pKa del alcohol que contiene flúor es preferentemente de 12 o menos, más preferentemente de 11 o menos y en particular preferentemente de 10 o menos. En términos de disponibilidad de materias primas y facilidad de producción de carbonato que contiene flúor, el pKa del alcohol que contiene flúor es preferentemente de 5 o superior.

El número de átomos de carbono del alcohol que contiene flúor es preferentemente de 2 a 10. Cuando el número de átomos de carbono del alcohol que contiene flúor es de 2 o superior, puede seleccionarse un alcohol estable que contenga flúor en el que un átomo de flúor no esté unido directamente a una posición α de un grupo hidroxilo. Cuando el número de átomos de carbono del alcohol que contiene flúor es de 10 o menos, puede producirse policarbonato de alta calidad sin aplicar una temperatura alta durante la reacción de intercambio de éster debido a que cuando el alcohol que contiene flúor que se disocia en el momento de la reacción de intercambio de éster se destila, tiene un punto de ebullición que facilita la extracción en condiciones suaves.

Los ejemplos específicos del alcohol que contiene flúor incluyen los siguientes:

1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (pKa: 9,4),  
 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>)(CF<sub>3</sub>)CHOH (pKa: 9,5),  
 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHOH (pKa: 10,6),  
 alcohol perfluoro(t-butílico) (pKa: 5,3),  
 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluorociclopentanol,  
 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexanol y similares.

En términos del grado de disociación de ácido, como alcohol que contiene flúor, se prefieren los siguientes:

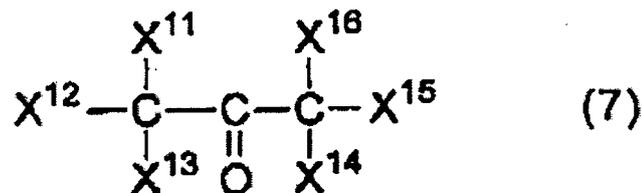
1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol,  
alcohol perfluoro(t-butílico) y  
2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexanol.

- 5 En términos de disponibilidad y facilidad de producción de un carbonato que contiene flúor, es preferible en particular el 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol como alcohol que contiene flúor.

Como método de producción de un carbonato que contiene flúor, puede haber un método de reacción de un alcohol que contiene flúor, un fosgeno, un carbonato de dialquilo, un compuesto (7) y similares.

10

[Fórmula química 11]



- 15 En este caso, X<sup>11</sup> a X<sup>13</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y al menos uno de X<sup>11</sup> a X<sup>13</sup> representa un átomo de halógeno, y X<sup>14</sup> a X<sup>16</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno y al menos uno de X<sup>14</sup> a X<sup>16</sup> representa un átomo de halógeno. Es preferible que todos de entre X<sup>11</sup> a X<sup>16</sup> representen un átomo de hidrógeno, más preferentemente representen un átomo de flúor o un átomo de cloro y en particular preferentemente representen un átomo de cloro en términos de obtención de cloroformo como subproducto.

20

Como método específico de obtención de un carbonato que contiene flúor mediante el uso de un alcohol secundario que contiene flúor que tiene un alto grado de disociación de ácido como material de partida, es preferible una reacción con fosgenos en términos de rendimiento y es preferible una reacción con trifosgeno en términos de facilidad de manipulación.

25

Un alcohol que contiene flúor y un trifosgeno pueden hacerse reaccionar entre sí en un disolvente en presencia de un catalizador base. Como disolvente, es preferible el tolueno en términos de facilidad de purificación. Como catalizador base, se prefiere al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en aminas terciarias, hidruros de metales alcalinos, hidruros de metales alcalinotérreos, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. La temperatura de reacción del mismo es preferentemente de -50 °C a 60 °C.

30

(Compuesto dihidroxi aromático)

- 35 Como compuesto dihidroxi aromático, se prefiere un compuesto aromático que tenga dos grupos hidroxilo fenólicos.

Los ejemplos específicos del compuesto dihidroxi aromático incluyen los siguientes:

- 40 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado bisfenol A),  
2,2-bis(4-hidroxifenil)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano (en lo sucesivo en el presente documento, también denominado bisfenol AF),  
hidroquinona,  
4,4'-dihidroxibifenilo,  
45 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno,  
bis(4-hidroxifenil)éter,  
bis(4-hidroxifenil)tioéter,  
bis(4-hidroxifenil)sulfona,  
bis(4-hidroxifenil)cetona y similares.

- 50 En términos de disponibilidad de materias primas o utilidad del policarbonato, como compuesto dihidroxi aromático, es preferible el bisfenol A o el bisfenol AF y es preferible en particular el bisfenol A.

(Catalizador de condensación)

- 55 Como catalizador de condensación, se ejemplifican catalizadores básicos de intercambio de éster.

Los ejemplos del catalizador de intercambio de éster básico incluyen compuestos que contienen nitrógeno, compuestos de metales alcalinos, compuestos de metales alcalinotérreos y similares.

Los ejemplos del compuesto que contiene nitrógeno incluyen aminas, hidróxido de amonio cuaternario, sales de aminas y similares.

5 Los ejemplos del compuesto de metal alcalino o el compuesto de metal alcalinotérreo incluyen sales de ácido orgánico, sales inorgánicas, óxidos, hidróxidos, hidruros, alcóxidos y similares de metal alcalino o metal alcalinotérreo.

El catalizador de condensación puede usarse de un solo tipo o en combinación de dos o más tipos del mismo.

10 En términos de alta actividad de polimerización y excelente aplicabilidad a la polimerización en solución que produce un prepolímero, son preferibles las aminas como catalizador de condensación.

15 Los ejemplos específicos del compuesto que contiene nitrógeno incluyen aminas terciarias (trietilamina, tripropilamina, tributilamina, triisoamilamina, trihexilamina, triheptilamina, trioctilamina, tridodecilamina, etc.), aminas secundarias (dietilamina, dibutilamina, etc.), aminas primarias (propilamina, butilamina, etc.), imidazoles (2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, benzoimidazol, etc.), hidróxidos de amonio cuaternario que incluyen un grupo alquilo y/o un grupo arilo (hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, etc.) y similares.

20 Los ejemplos específicos del compuesto de metal alcalino 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, boro fenilado de sodio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de cesio, benzoato de litio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, fenil fosfato de disodio, gluconato de sodio y sales de disodio, sales de dipotasio, sales de dicesio y sales de dilitio de bisfenol A, y sales de sodio, sales de potasio, sales de cesio y sales de litio de fenol, y similares.

30 Los ejemplos específicos del compuesto de metal alcalinotérreo 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, fenil fosfato de magnesio y similares.

35 (Etapa (a))

Un carbonato que contiene flúor y un compuesto dihidroxi aromático se hacen reaccionar entre sí en presencia de un catalizador de condensación, para obtener un prepolímero.

40 Específicamente, por ejemplo, un carbonato que contiene flúor y un compuesto dihidroxi aromático se hacen reaccionar en un disolvente en presencia de un catalizador de condensación y, después, el disolvente y un alcohol que contiene flúor, que se produce como subproducto, se retiran por destilación, obteniéndose de este modo un prepolímero sólido. Es preferible que el prepolímero se seque a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del prepolímero.

45 La relación molar del carbonato que contiene flúor con respecto al compuesto dihidroxi aromático (carbonato que contiene flúor/compuesto dihidroxi aromático) en la etapa (a) es preferentemente de 1/1 a 2/1, más preferentemente de 1/1 a 1,3/1 y en particular preferentemente de 1,02/1 a 1,2/1. Cuando la relación molar del carbonato que contiene flúor con respecto al compuesto dihidroxi aromático está en el intervalo descrito anteriormente, se obtiene fácilmente un prepolímero que tiene una unidad constituyente derivada del carbonato que contiene flúor en el extremo del mismo. En el prepolímero que tiene una unidad constituyente derivada del carbonato que contiene flúor en el extremo del mismo, la polimerización en fase sólida transcurre fácilmente sin cristalizar el prepolímero como se describe a continuación. Por otra parte, la polimerización en fase sólida transcurre incluso a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del prepolímero.

55 El peso molecular promedio en masa del prepolímero es preferentemente de 1.000 a 10.000, más preferentemente de 1.000 a 7.000 y en particular preferentemente de 1.000 a 5.000. Cuando el peso molecular promedio en masa del prepolímero está en el intervalo descrito anteriormente, el prepolímero está en estado de polvo y la polimerización en fase sólida en la etapa (b) transcurre fácilmente.

60 La temperatura de transición vítrea del prepolímero es preferentemente de 60 °C a 120 °C, más preferentemente de 70 °C a 120 °C y en particular preferentemente de 80 °C a 120 °C. Cuando la temperatura de transición vítrea del prepolímero está en el intervalo descrito anteriormente, la polimerización en fase sólida en la etapa (b) transcurre fácilmente a temperatura baja sin fundir el prepolímero.

65 La relación molar de un grupo terminal alcoxi que contiene flúor, que deriva de un carbonato que contiene flúor y

- está sellado, con respecto a un grupo terminal grupo hidroxilo derivado de un compuesto dihidroxilo aromático (grupo terminal alcoxi que contiene flúor/grupo hidroxilo) del prepolímero obtenido en la etapa (a) es preferentemente de 0,8/1 a 1,4/1, más preferentemente de 0,9/1 a 1,3/1 y en particular preferentemente de 0,95/1 a 1,25/1. Cuando el contenido del grupo terminal alcoxi que contiene flúor es inferior al intervalo descrito anteriormente, la concentración del grupo hidroxilo del extremo policarbonato obtenido en la polimerización en fase sólida durante la etapa (b) aumenta, lo que no es preferible. Por otro lado, cuando el contenido del grupo terminal alcoxi que contiene flúor excede el intervalo descrito anteriormente, en algunos casos no puede obtenerse una resina de policarbonato que tenga un peso molecular suficientemente alto.
- 10 En la presente memoria descriptiva, es preferible que la relación molar en un grupo terminal de polímeros (incluyendo un prepolímero y una resina de policarbonato que tiene un peso molecular alto) se analice mediante análisis RMN-1H del polímero. El método de análisis específico de RMN-1H se describirá en los ejemplos a continuación.
- 15 Es preferible que un prepolímero esté en estado de polvo. Cuando el prepolímero está en estado de polvo, la polimerización en fase sólida en la etapa (b) transcurre fácilmente.
- El prepolímero obtenido en la etapa (a) se obtiene en estado de solución debido a que normalmente se usa un disolvente en el momento de la producción. En consecuencia, el disolvente y un alcohol que contiene flúor que se produce como subproducto se retiran por destilación y después se aísla el prepolímero sólido. Es preferible que el disolvente restante o similar se extraiga secando el prepolímero al vacío a temperatura baja. El prepolímero sólido obtenido puede dejarse en estado en polvo mediante el uso de diversos métodos. Por ejemplo, es preferible un método de pulverización mecánica o un método de pulverización mecánica en estado congelado.
- 20 El diámetro de partícula promedio del prepolímero en estado de polvo es preferentemente de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1 mm. Cuando el diámetro de partícula promedio está en el intervalo descrito anteriormente, el prepolímero en estado de polvo puede obtenerse fácilmente realizando una operación simple. Adicionalmente, la polimerización en fase sólida en la etapa (b) transcurre fácilmente.
- 25 El diámetro de partícula promedio del prepolímero es más preferentemente de 1  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  y en particular preferentemente de 3  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .
- (Etapa (b))
- 35 El prepolímero se calienta a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del prepolímero sin realizar una etapa de cristalización del prepolímero y se realiza una polimerización en fase sólida en el prepolímero mientras un alcohol que contiene flúor que se produce como subproducto se descarga fuera del sistema, para obtener de este modo policarbonato.
- 40 La temperatura de calentamiento es inferior a la temperatura de fusión del prepolímero y es preferentemente de 60 °C a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del prepolímero, más preferentemente de 70 °C a 240 °C, aún más preferentemente de 90 °C a 200 °C y en particular preferentemente de 90 °C a 180 °C. Específicamente, es preferible que el calentamiento se inicie a una temperatura de aproximadamente 70 °C, la temperatura aumente gradualmente y la temperatura finalmente se establezca de 180 °C a 200 °C. Cuando la temperatura de calentamiento está en el intervalo descrito anteriormente, la polimerización en fase sólida transcurre fácilmente y puede obtenerse policarbonato sin coloración ni ramificaciones debido a una reacción secundaria tal como el reordenamiento de Fries. Adicionalmente, la productividad del policarbonato es alta.
- 45 El período de tiempo de calentamiento es preferentemente de 5 horas a 20 horas, más preferentemente de 5 horas a 15 horas y en particular preferentemente de 7 horas a 12 horas. Cuando el período de tiempo de calentamiento está en el intervalo descrito anteriormente, la productividad del policarbonato es alta y es adecuada para la producción industrial.
- 50 Los ejemplos de un método de descarga de un alcohol que contiene flúor producido como subproducto en el momento de la polimerización en fase sólida fuera del sistema incluyen un método de realización de una polimerización en fase sólida a presión reducida, un método de realización de una polimerización en fase sólida mientras se sopla un gas inerte, un método de combinación de los mismos y similares. Puesto que el método de introducción de un gas inerte requiere el reciclaje del gas inerte descargado del sistema y, por tanto, el proceso se complica, es más preferible el método de realización de la polimerización en fase sólida a presión reducida.
- 55 La presión a la que el prepolímero se somete a polimerización en fase sólida a presión reducida es preferentemente un área de alto vacío de 13 kPa (presión absoluta) (100 torr (presión absoluta)) o menos, más preferentemente 1,3 kPa (presión absoluta) (10 torr (presión absoluta)) o menos y en particular preferentemente de 0,67 kPa a 0,013 kPa (presión absoluta) (5 torr a 0,1 torr (presión absoluta)). Cuando la presión está en el intervalo descrito anteriormente, la polimerización en fase sólida continúa rápidamente.
- 60
- 65

El gas inerte indica un gas inerte para la polimerización en fase sólida y los ejemplos del mismo incluyen nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, hidrocarburos inferiores, acetona y similares.

Como aparato para la polimerización en fase sólida, se ejemplifica un aparato conocido. El tipo de aparato puede ser cualquiera de un tipo discontinuo, un tipo continuo, un tipo de combinación de los mismos o similares. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen un tipo de tambor, un tipo de horno, un tipo de secador de paletas, un tipo de transportador de tornillo, un tipo de vibración, un tipo de lecho fluido, un tipo de lecho fijo, un tipo de lecho móvil y similares. Como aparato para experimentar, puede usarse un secador de vacío o similar que se use para secar un polímero.

(Efectos)

El método de producción de policarbonato de la presente invención descrito anteriormente incluye (a) una etapa de reacción de un carbonato específico que contiene flúor y un compuesto dihidroxi aromático en presencia de un catalizador de condensación para obtener un prepolímero y (b) una etapa de realizar una polimerización en fase sólida en el prepolímero para obtener un policarbonato. Por tanto, el policarbonato que es menos probable que se coloree y tiene un peso molecular alto puede producirse a una temperatura relativamente baja con alta productividad.

Es decir, en el método de producción de la presente invención, puesto que se hace reaccionar un carbonato que contiene flúor específico y un compuesto dihidroxi aromático, se obtiene un prepolímero que tiene una unidad constituyente derivada del carbonato que contiene flúor en el extremo del mismo. En el prepolímero que tiene una unidad constituyente derivada del carbonato que contiene flúor en el extremo del mismo, se considera que la polimerización en fase sólida transcurre sin cristalizar el prepolímero debido a que la unidad constituyente derivada del carbonato que contiene flúor en el extremo tiene una afinidad alta por otros polímeros y la reacción de intercambio de éster se produce fácilmente. Adicionalmente, la polimerización en fase sólida continúa incluso a una temperatura relativamente baja (por ejemplo, incluso a una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea del prepolímero). Por tanto, puede producirse un policarbonato que sea menos probable que se coloree y que tenga un peso molecular alto a una temperatura relativamente baja con excelente productividad sin usar compuestos tóxicos tales como un fosgeno.

Por otro lado, en el caso de un prepolímero obtenido haciendo reaccionar un carbonato de diarilo o un carbonato de dialquilo distinto del carbonato específico que contiene flúor y un compuesto dihidroxi aromático, se considera que la polimerización en fase sólida no tiene lugar a menos que la orientación de las moléculas del prepolímero se alinee mediante cristalización debido a que una unidad constituyente derivada del carbonato de diarilo o el carbonato de dialquilo en el extremo tiene baja afinidad por otros prepolímeros y es improbable que se produzca la reacción de intercambio de éster.

### Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle con referencia a los Ejemplos, pero la presente solicitud no se limita a los mismos.

Los ejemplos 1 a 4 son Ejemplos y los ejemplos 5 a 8 son Ejemplos Comparativos.

El peso molecular promedio en masa, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión de un policarbonato o un prepolímero se midieron mediante el uso de los siguientes métodos.

(Peso molecular promedio en masa)

Se preparó una curva de calibración realizando la medición por CPG en varios tipos de poliestirenos patrón que tienen un peso molecular conocido mediante el uso de un dispositivo de medición de CPG (HLC-8220, fabricado por TOSOH CORPORATION) y cloroformo como disolvente de desarrollo. El peso molecular promedio en masa en términos de poliestireno se calculó a partir del tiempo de retención de la medición por CPG de muestras basándose en la curva de calibración.

(Temperatura de transición vítrea)

La temperatura de transición vítrea se obtuvo realizando una medición por CDB en las muestras mediante el uso un calorímetro diferencial de barrido (Q100, fabricado por TA Instruments Japón) en una atmósfera de nitrógeno en condiciones de una tasa de aumento de temperatura de 10 °C/min.

(Temperatura de fusión)

La temperatura a la que un prepolímero entró en estado líquido o se ablandó cuando se mantuvo a una temperatura predeterminada se estableció como la temperatura de fusión.

(Medición del diámetro de partícula promedio)

5 Se prepararon tamices que tenían nueve etapas de aberturas de 38  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 105  $\mu\text{m}$ , 180  $\mu\text{m}$ , 250  $\mu\text{m}$ , 355  $\mu\text{m}$ ,  
 10 500  $\mu\text{m}$ , 1.000  $\mu\text{m}$  y 1.700  $\mu\text{m}$  y un plato, se apilaron tamices sobre el plato en un orden de aumento del tamaño de  
 las aberturas y se añadieron 5 g de partículas de polímero desde la parte superior del tamiz superior de 1.700  $\mu\text{m}$ . El  
 conjunto se conectó a una máquina de tamizaje por vibración (de tipo M-2T, fabricada por TSUTSUI SCIENTIFIC  
 INSTRUMENTS CO., LTD.) y la vibración se aplicó durante aproximadamente 1 minuto mientras circulaba un  
 disolvente (que era inactivo contra un polímero y se usó hexano en este caso). Las partículas que quedaron en los  
 15 tamices respectivos y el plato se secaron en un secador de vacío a 80 °C durante 2 horas y después a 100 °C  
 durante 2 horas. Se midió la masa de las partículas y se calcularon las relaciones de masa (%) de las partículas en  
 los tamices respectivos. Las relaciones de masa de las partículas se integraron desde el plato a los tamices  
 respectivos en orden de aumento del tamaño de las aberturas y el diámetro de partícula al que la suma alcanzó el  
 50 % se estableció como el diámetro de partícula promedio.

(Medición de la relación molar del grupo terminal alcoxi que contenía flúor/grupo terminal grupo hidroxilo en el  
 prepolímero)

20 En 1 g de cloroformo sustituido con deuterio (que contenía TMS) se disolvieron 0,03 g de un prepolímero y después  
 la relación molar de un grupo terminal alcoxi que contenía flúor, que derivaba de un carbonato que contenía flúor y  
 se selló, con respecto a un grupo terminal grupo hidroxilo derivado de un compuesto dihidroxi aromático del  
 prepolímero se midió mediante el uso un analizador de resonancia magnética nuclear RMN-1H.

Dispositivo: JNM-AL300 (300 Hz) fabricado por JEOL Ltd.

25 Núcleo medido: 1 H

Número de veces de barrido: 512 veces

Se describe a continuación un ejemplo en el que se usó carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo) como  
 carbonato.

30 El grupo terminal derivado de carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo) se obtuvo a partir de la intensidad  
 integrada de protón (1 H) de un grupo hexafluoroisopropilo, aproximadamente 5,6 ppm. En cuanto a una intensidad  
 integrada del grupo terminal grupo hidroxilo derivado de un compuesto dihidroxi aromático, la intensidad integrada  
 del grupo terminal grupo hidroxilo aromático se estableció a partir de la intensidad integrada de protón (2 H) en una  
 35 posición adyacente al extremo del grupo hidroxilo aromático, aproximadamente 6,7 ppm. La relación molar del grupo  
 terminal derivado de carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo) con respecto al grupo terminal grupo hidroxilo  
 derivado del compuesto dihidroxi aromático se calculó a partir de la relación de intensidad integrada obtenida.

(Ejemplo 1)

40 A un tubo de ensayo de 30 ml hecho de vidrio de silicato y con una tapa se le cargaron 2,28 g (0,010 mol) de  
 bisfenol A, 4,00 g (0,011 mol) de carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo), 0,094 g (0,4 mmol) de  
 triisoamilamina, 0,17 mg (2  $\mu\text{mol}$ ) de hidrogenocarbonato de sodio y 10 g de cloruro de metileno en una atmósfera  
 de nitrógeno, seguido de calentamiento a 40 °C durante 2 horas y después adicionalmente a 50 °C durante 2 horas  
 45 mientras se agitaba. Como resultado, se obtuvo una solución uniforme y transparente.

La solución de reacción se transfirió a un matraz de forma de berenjena de 100 ml y se unió a un evaporador. El  
 matraz de forma de berenjena se calentó en un baño de agua tibia a 40 °C, la presión del mismo se redujo de  
 200 mmHg a 80 mmHg y el líquido se retiró por destilación, obteniéndose de este modo un sólido de color blanco. El  
 50 destilado contenía cloruro de metileno y 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol.

El sólido de color blanco se secó en un secador de vacío (de tipo DP33, fabricado por YAMATO SCIENTIFIC CO.,  
 LTD.) a presión reducida (0,133 kPa (presión absoluta)) a 70 °C durante 2 horas y 90 °C durante 2 horas,  
 obteniéndose de este modo un prepolímero. El prepolímero obtenido era un sólido de color blanco. El prepolímero  
 55 tenía un peso molecular promedio en masa de 7.979 y una temperatura de fusión de 190 °C.

El prepolímero se pulverizó mediante el uso de una espátula y entró en estado de polvo. El diámetro de partícula  
 promedio del prepolímero era de 102,2  $\mu\text{m}$ .

60 El prepolímero en estado de polvo se calentó en el secador de vacío a presión reducida (0,133 kPa (presión  
 absoluta)) a 110 °C durante 2 horas, 130 °C durante 2 horas, 140 °C durante 2 horas y 150 °C durante 2 horas. El  
 policarbonato obtenido estaba en estado de polvo de color blanco. El peso molecular promedio en masa del  
 policarbonato era de 16.383 después de que se calentase a 110 °C, 42.764 después de que se calentase a 130 °C,  
 76.245 después de que se calentase a 140 °C y 95.054 después de que se calentase a 150 °C.

65 Cuando el sólido en estado de polvo de color blanco después de que se calentase a 150 °C se calentó en el secador

## ES 2 788 376 T3

de vacío a presión reducida (0,133 kPa (presión absoluta)) a 240 °C durante 30 minutos, se obtuvo policarbonato en masa translúcido. El policarbonato tenía un peso molecular promedio en masa de 130.250 y una temperatura de transición vítrea de 158,8 °C.

### 5 (Ejemplo 2)

10 A un tubo de ensayo de 30 ml hecho de vidrio de silicato y con una tapa se le cargaron 2,28 g (0,0100 mol) de bisfenol A, 3,81 g (0,0105 mol) de carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo), 0,094 g (0,4 mmol) de triisoamilamina, 0,17 mg (2 µmol) de hidrogenocarbonato de sodio y 10 g de cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno, seguido de calentamiento a 40 °C durante 1 hora y después adicionalmente a 50 °C durante 3 horas mientras se agitaba. Como resultado, se obtuvo una solución uniforme y transparente.

15 La solución de reacción se transfirió a un matraz de forma de berenjena de 100 ml y se unió a un evaporador. El matraz de forma de berenjena se calentó en un baño de agua tibia a 40 °C, la presión del mismo se redujo de 200 mmHg a 80 mmHg y el líquido se retiró por destilación, obteniéndose de este modo un sólido de color blanco. El destilado contenía cloruro de metileno y 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol.

20 El matraz que contenía el sólido de color blanco se secó a presión reducida (0,53 kPa (presión absoluta) o menos) a 50 °C durante 1 hora y a 70 °C durante 1 hora, obteniéndose de este modo un prepolímero. El prepolímero obtenido era un sólido de color blanco. El prepolímero tenía un peso molecular promedio en masa de 5.362 y una temperatura de fusión de 180 °C. La relación molar del grupo terminal alcoxi que contenía flúor/el grupo terminal grupo hidroxilo del prepolímero era de 1,05/1,0.

25 El prepolímero se pulverizó mediante el uso de una espátula y entró en estado de polvo. El diámetro de partícula promedio del prepolímero era de 110,3 µm.

30 El prepolímero en estado de polvo se calentó en el matraz a presión reducida (aproximadamente 0,53 kPa (presión absoluta)) a 90 °C durante 2 horas, 110 °C durante 2 horas, 130 °C durante 2 horas, 140 °C durante 2 horas y 150 °C durante 2 horas. El policarbonato obtenido estaba en estado de polvo de color blanco. El peso molecular promedio en masa del policarbonato era de 10.670 después de que se calentase a 90 °C, 29.595 después de que se calentase a 110 °C, 100.900 después de que se calentase a 130 °C, 142.646 después de que se calentase a 140 °C y 185.354 después de que se calentase a 150 °C.

35 Cuando el sólido en estado de polvo de color blanco después de que se calentase a 150 °C se calentó en el matraz a presión reducida (aproximadamente 0,53 kPa (presión absoluta)) a 180 °C durante 30 minutos, se obtuvo policarbonato en masa de color blanco. El policarbonato tenía un peso molecular promedio en masa de 186.441, una temperatura de transición vítrea de 162,6 °C y una temperatura de fusión de 270 °C.

### 40 (Ejemplo 3)

45 En un autoclave de 200 ml hecho de SUS se cargaron 25,11 g (0,110 mol) de bisfenol A, seguido de desaireación al vacío a una presión de 0,53 kPa (presión absoluta) durante 1 hora mientras se agitaba a 15 rpm. Posteriormente, se cargaron en el autoclave 41,93 g (0,116 mol) de carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo), 1,18 g (4,4 mmol) de triisoamilamina y 111,8 g de cloruro de metileno. Después de que el autoclave se enfriase en nitrógeno líquido durante 15 minutos y el contenido se congelase, se realizó una desaireación a una presión de 0,53 kPa (presión absoluta). A continuación, el autoclave volvió a la temperatura ambiente. Cuando el contenido en el autoclave se calentó a 50 °C durante 1 hora y después a 60 °C durante 1 hora mientras se agitaba, se obtuvo una solución uniforme y transparente.

50 La solución de reacción se transfirió a un matraz de forma de berenjena de 1 l y se unió a un evaporador. El matraz de forma de berenjena se calentó en un baño de agua tibia a 40 °C, la presión del mismo se redujo de 200 mmHg a 80 mmHg y el líquido se retiró por destilación, obteniéndose de este modo un sólido de color blanco. El destilado contenía cloruro de metileno y 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol.

55 El matraz que contenía el sólido de color blanco se mantuvo a presión reducida (0,53 kPa (presión absoluta) o menos) a temperatura ambiente durante 30 minutos para separar por destilación de este modo el disolvente restante y se secó a 50 °C durante 1 hora y a 70 °C durante 1 hora, obteniéndose de este modo un prepolímero. El prepolímero obtenido era un sólido de color blanco. El prepolímero tenía un peso molecular promedio en masa de 5.116 y una temperatura de fusión de 180 °C. La relación molar del grupo terminal alcoxi que contenía flúor/el grupo terminal grupo hidroxilo del prepolímero era de 1,23/1,0. El prepolímero se pulverizó mediante el uso de una espátula y entró en estado de polvo. El diámetro de partícula promedio del prepolímero era de 105,5 µm.

65 El prepolímero en estado de polvo se calentó en el matraz a presión reducida (aproximadamente 0,53 kPa (presión absoluta)) a 90 °C durante 1 hora, 110 °C durante 1 hora, 130 °C durante 3 horas, 140 °C durante 2 horas, 180 °C durante 3 horas y 200 °C durante 2 horas. El policarbonato obtenido estaba en estado de polvo de color blanco. El peso molecular promedio en masa del policarbonato era de 8.112 después de que se calentase a 90 °C, 10.151

## ES 2 788 376 T3

después de que se calentase a 110 °C, 42.436 después de que se calentase a 130 °C, 57.786 después de que se calentase a 140 °C y 79.201 después de que se calentase a 180 °C.

5 Cuando el sólido en estado de polvo de color blanco después de que se calentase a 180 °C se calentó en el matraz a presión reducida (aproximadamente 0,53 kPa (presión absoluta)) a 200 °C durante 2 horas, se obtuvo policarbonato en masa de color blanco. El policarbonato tenía un peso molecular promedio en masa de 90.419, una temperatura de transición vítrea de 155,8 °C y una temperatura de fusión de 260 °C.

10 (Ejemplo 4)

10 A un tubo de ensayo de 5 ml hecho de vidrio de silicato que tenía una tapa se le cargaron 0,68 g (3,0 mmol) de bisfenol A, 1,06 g (3,03 mmol) de carbonato de bis(m-trifluorometilfenilo), 0,032 g (0,12 mmol) de triisoamilamina, 0,05 mg (0,6 µmol) de hidrogenocarbonato de sodio y 4 g de cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno, seguido de calentamiento a 50 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Como resultado, se obtuvo una solución uniforme y transparente.

15 La solución de reacción se transfirió a un matraz de forma de berenjena de 50 ml y se unió a un evaporador. El matraz de forma de berenjena se calentó en un baño de agua tibia a 50 °C, la presión del mismo se redujo de 200 mmHg a 80 mmHg y el líquido se retiró por destilación, obteniéndose de este modo un líquido con viscosidad alta. El destilado contenía cloruro de metileno.

20 El líquido con viscosidad alta se secó en un secador de vacío a presión reducida (0,133 kPa (presión absoluta)) a 100 °C durante 1 hora, 120 °C durante 1 hora y 130 °C durante 2 horas, obteniéndose de este modo un prepolímero. El prepolímero obtenido era un sólido de color blanco. El peso molecular promedio en masa del prepolímero era de 2.314.

25 El prepolímero se pulverizó mediante el uso de una espátula y entró en estado de polvo.

30 El prepolímero en estado de polvo se calentó en el secador de vacío a presión reducida (0,133 kPa (presión absoluta)) a 140 °C durante 2 horas, 150 °C durante 2 horas y 180 °C durante 2 horas, obteniéndose de este modo un sólido de color blanco (policarbonato). El peso molecular promedio en masa del policarbonato era de 4.218 después de que se calentase a 140 °C, 9.325 después de que se calentase a 150 °C y 15.046 después de que se calentase a 180 °C.

35 (Ejemplo 5)

40 A un tubo de ensayo de 5 ml hecho de vidrio de silicato que tenía una tapa se le cargaron 1,826 g (8,0 mmol) de bisfenol A, 2,553 g (8,8 mmol) de carbonato de bis(2,2,3,3-tetrafluoropropilo), 0,076 g (0,32 mmol) de triisoamilamina, 0,13 mg (1,6 µmol) de hidrogenocarbonato de sodio y 18,3 g de cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno, seguido de calentamiento a 50 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Sin embargo, el bisfenol A sin reaccionar permaneció en estado sólido. Aunque la reacción se intentó adicionalmente elevando la temperatura a 80 °C durante 4 horas y a 90 °C durante 4 horas, el bisfenol A todavía permanecía.

45 (Ejemplo 6)

50 A un tubo de ensayo de 5 ml hecho de vidrio de silicato que tenía una tapa se le cargaron 0,683 g (3,0 mmol) de bisfenol A, 2,395 g (3,3 mmol) de  $(C_6F_{13}CH_2CH_2O)_2CO$ , 0,052 g (0,19 mmol) de triisoamilamina, 0,05 mg (0,6 µmol) de hidrogenocarbonato de sodio y 4,0 g de cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno, seguido de calentamiento a 50 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Sin embargo, el bisfenol A sin reaccionar permaneció en estado sólido. Aunque la reacción se intentó adicionalmente elevando la temperatura a 80 °C durante 4 horas y a 90 °C durante 4 horas, el bisfenol A todavía permanecía.

(Ejemplo 7)

55 A un tubo de ensayo de 5 ml hecho de vidrio de silicato que tenía una tapa se le cargaron 0,685 g (3,0 mmol) de bisfenol A, 1,076 g (3,3 mmol) de  $(C_2F_5CH_2O)_2CO$ , 0,033 g (0,12 mmol) de triisoamilamina, 0,05 mg (0,6 µmol) de hidrogenocarbonato de sodio y 4,0 g de cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno, seguido de calentamiento a 50 °C durante 4 horas mientras se agitaba. Sin embargo, el bisfenol A sin reaccionar permaneció en estado sólido. Aunque la reacción se intentó adicionalmente elevando la temperatura a 80 °C durante 4 horas y a 90 °C durante 4 horas, el bisfenol A todavía permanecía.

60 (Ejemplo 8)

65 A un tubo de ensayo de 30 ml hecho de vidrio de silicato y que tenía una tapa se le cargaron 2,283 g (10,0 mmol) de bisfenol A, 2,360 g (11,0 mmol) de carbonato de difenilo, 0,033 g (0,12 mmol) de triisoamilamina, 0,16 mg (2,0 µmol) de hidrogenocarbonato de sodio y 14,3 g de cloruro de metileno en una atmósfera de nitrógeno, seguido de

5 calentamiento a 40 °C durante 2 horas y a 50 °C durante 2 horas mientras se agitaba. Puesto que se encontró una materia insoluble, se calentó a 60 °C durante 4 horas mientras se agitaba. La solución de reacción se transfirió a un matraz de forma de berenjena de 50 ml y se unió a un evaporador. El matraz de forma de berenjena se calentó en un baño de agua tibia a 70 °C, la presión del mismo se redujo de 200 mmHg a 40 mmHg y el líquido se retiró por destilación, obteniéndose de este modo un líquido con viscosidad alta. El destilado contenía cloruro de metileno.

10 Cuando el líquido con viscosidad alta se calentó en un secador de vacío a presión reducida (0,133 kPa (presión absoluta)) a 100 °C durante 2 horas, 120 °C durante 2 horas, 140 °C durante 3 horas y 150 °C durante 2 horas, se obtuvo un sólido de color blanco en forma de placa. El peso molecular promedio en masa del sólido obtenido era de 2.653. Se calentó adicionalmente en el secador de vacío a presión reducida (0,133 kPa (presión absoluta)) a 170 °C durante 2 horas. El peso molecular promedio en masa del sólido obtenido era de 2.951.

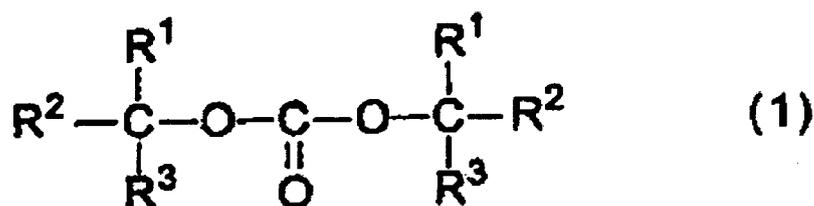
15 El policarbonato obtenido mediante el método de producción de la presente invención es útil como elementos ópticos (lentes, fibras ópticas, películas, placas de difusión de luz de fondo para una pantalla LCD, fotorreceptores, etc.), DVD y CD, carcasas de componentes electrónicos (teléfonos móviles, etc.), ventanas de equipos de transporte, materiales transparentes para el tejado, parabrisas, pantallas, ventanas a prueba de balas, vajillas, maletas, cascos y similares.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de policarbonato que comprende las siguientes etapa (a) y etapa (b):

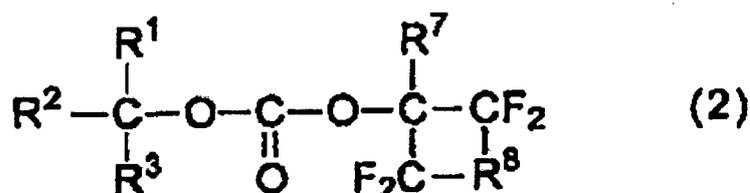
- 5 (a) una etapa de reacción de al menos un tipo de carbonato que contiene flúor seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto representado por la Fórmula (1), un compuesto representado por la Fórmula (2), un compuesto representado por la Fórmula (3) y un compuesto representado por la Fórmula (4), y un compuesto dihidroxi aromático en presencia de un catalizador de condensación, para obtener un prepolímero; y
- 10 (b) una etapa de calentamiento del prepolímero a una temperatura que sea inferior a la temperatura de fusión del prepolímero y realización de una polimerización en fase sólida en el prepolímero mientras se descarga fuera del sistema un alcohol que contiene flúor, que se produce como subproducto, para obtener un policarbonato:

[Fórmula química 1]



- 15 en la que, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup> y dos R<sup>1</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí, R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup> y dos R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí, R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup> y dos R<sup>3</sup> pueden ser iguales o diferentes entre sí,
- 20 A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, y
- 25 R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono;

[Fórmula química 2]



- 30 en la que, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup>, R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup>, R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno,
- 35 R<sup>8</sup> representa un grupo perfluoroalquileo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,
- A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>, R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, y
- 40 R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono;

[Fórmula química 3]

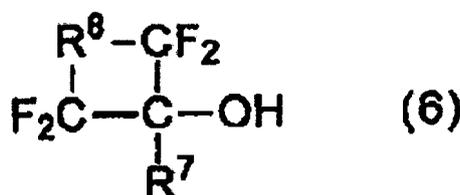
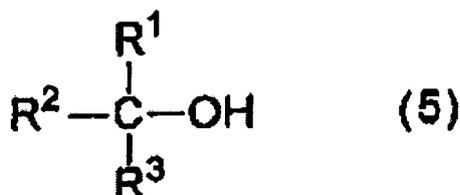


10. El método de producción de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el compuesto dihidroxi aromático es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano.

5 11. El método de producción de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el carbonato que contiene flúor se obtiene mediante una reacción usando al menos un alcohol que contiene flúor seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto representado por la Fórmula (5) y un compuesto representado por la Fórmula (6), como material de partida;

[Fórmula química 5]

10



en las que, R<sup>1</sup> representa un grupo representado por CA<sup>1</sup>B<sup>1</sup>R<sup>4</sup>,

R<sup>2</sup> representa un grupo representado por CA<sup>2</sup>B<sup>2</sup>R<sup>5</sup>,

15 R<sup>3</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo representado por CA<sup>3</sup>B<sup>3</sup>R<sup>6</sup>,

R<sup>7</sup> representa un átomo de hidrógeno,

R<sup>8</sup> representa un grupo perfluoroalquileo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

A<sup>1</sup> a A<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>,

20 B<sup>1</sup> a B<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor o R<sup>f</sup>,

R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup> representan cada uno un átomo de flúor, R<sup>f</sup> u OR<sup>f</sup>, y

R<sup>f</sup> representa un grupo fluoroalquilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo fluoroarilo (que puede contener un oxígeno etéreo) que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

25 12. El método de producción de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el alcohol que contiene flúor tiene un pKa de 12 o menos.

30 13. El método de producción de policarbonato de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, en el que el alcohol que contiene flúor es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol, alcohol perfluoro(t-butílico) y 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-decafluorociclohexanol.

35 14. El método de producción de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el policarbonato obtenido tiene un peso molecular promedio en masa de 20.000 a 200.000, como se determina mediante cromatografía de permeación en gel con la ayuda de una curva de calibración basada en muestras de poliestireno patrón y cloroformo como disolvente de desarrollo.