



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 329**

51 Int. Cl.:
C08G 64/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03746773 .5**
96 Fecha de presentación : **10.04.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1500671**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.01.2005**

54 Título: **Composición de policarbonato aromático y recipiente hueco para la misma.**

30 Prioridad: **22.04.2002 JP 2002-119514**
20.11.2002 JP 2002-337099

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2010

73 Titular/es: **mitsubishi chemical corporation**
14-1, Shiba 4-chome
Minato-ku, Tokyo 108-0014, JP
MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS
CORPORATION

72 Inventor/es: **Miyamoto, Masaaki;**
Tayama, Takao y
Nakano, Hiroshi

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 341 329 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).

ES 2 341 329 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de policarbonato aromático y recipiente hueco para la misma.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de policarbonato aromático de excelente calidad.

10 Más particularmente, la invención se refiere a una composición de policarbonato aromático que tiene una fluidez mejorada a alta carga y una tonalidad satisfactoria y, por lo tanto, es adecuada para su uso en el procesamiento por moldeo por extrusión e inyección, especialmente en aplicaciones tales como piezas huecas formadas por moldeo por soplado, que necesitan un material que tenga una alta resistencia en estado fundido y que de un extruido con una retención de forma excelente, paneles grandes y láminas formadas por extrusión de perfil.

15 **Técnica anterior**

Los procesos conocidos para producir un policarbonato (en lo sucesivo en este documento denominado PC) incluyen un proceso en el que un compuesto dihidroxi aromático tal como un bisfenol se hace reaccionar directamente con fosgeno (método de interfaz) y un proceso en el que un compuesto dihidroxi aromático tal como un bisfenol y un diéster carbónico tal como carbonato de difenilo se someten a una reacción de transesterificación en un estado fundido (método de transesterificación o método en estado fundido). Con respecto a los PC lineales entre los PC obtenidos por dichos procesos, generalmente hay lugar para la mejora en las propiedades de moldeo, tal como la elasticidad en estado fundido y la resistencia en estado fundido. Para mejorar dichas propiedades de moldeo, se han propuesto 25 diversas técnicas que comprenden copolimerizar un compuesto orgánico polifuncional para formar un PC ramificado (véanse, por ejemplo los documentos de patente 1 a 3).

En el caso de que dicho PC ramificado se produzca por el método en estado fundido usando un agente de ramificación usado hasta ahora en el método de interfaz, el PC ramificado obtenido tiene un problema de que el agente de 30 ramificación experimenta descomposición, etc. a altas temperaturas y esto no sólo hace imposible obtener las características en estado fundido deseadas sino que da como resultado una tonalidad defectuosa. Este PC ramificado no ha sido un producto comercial. Por lo tanto, hay un deseo de un policarbonato aromático ramificado que tenga fluidez mejorada a alta carga y una tonalidad satisfactoria y que, por lo tanto, sea adecuado para su uso en el procesamiento por moldeo por extrusión e inyección, especialmente en aplicaciones tales como piezas huecas formadas por moldeo por soplado, que necesitan un material que tenga una alta resistencia en estado fundido y que de un extruido con una excelente retención de forma, paneles largos y láminas formadas por extrusión de perfil.

40 [Documento de Patente 1]

JP-B-44-17149

45 [Documento de Patente 2]

JP-B-47-23918

50 [Documento de Patente 3]

JP-B-60-11733

55 La invención proporciona una composición de policarbonato aromático de excelente calidad.

Más particularmente, la invención proporciona una composición de policarbonato aromático que tiene una fluidez mejorada a alta carga y una tonalidad satisfactoria y que, por tanto, es adecuado para su uso en el procesamiento por moldeo por extrusión e inyección, especialmente en aplicaciones tales como piezas huecas formadas por moldeo por soplado, que necesitan un material que tenga una alta resistencia en estado fundido y que de un extruido con excelente 60 retención de forma, paneles largos y láminas formadas por extrusión del perfil.

Descripción de la invención

65 La presente invención ha hecho investigaciones extensivas para proporcionar una composición de policarbonato aromático que tiene un tono de color satisfactorio y que mantiene intactas las características en estado fundido. Como resultado, se ha encontrado que una composición de policarbonato aromático que tiene una distribución de peso

molecular dentro de un intervalo específico y que contiene en la cadena principal unidades estructurales específicas en una cantidad específica, tiene características en estado fundido excelentes y un tono de color satisfactorio. La invención se ha completado de esta manera.

5 En concreto, un aspecto esencial de la invención se define en la reivindicación 1.

Otro aspecto esencial de la invención reside en un recipiente hueco obtenido mediante el moldeo por soplado de la composición de policarbonato aromático descrita anteriormente.

10

Mejor modo para realizar la invención

La invención se explicará a continuación en detalle.

15

Proceso para Producir Policarbonato Aromático Ramificado

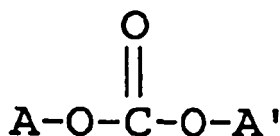
El policarbonato aromático ramificado de la invención, que puede contener sustancialmente un carbonato de poliéster o un poliariolato, puede obtenerse sometiendo un compuesto dihidroxi aromático y un diéster carbónico como materiales de partida a una policondensación en estado fundido en presencia de un catalizador de transesterificación.

Diéster Carbónico

25

El diéster carbónico a usar en la invención se representa por la siguiente fórmula general (14).

30



fórmula (14)

35

(En la fórmula (14), A y A' son un grupo alifático o alifático sustituido que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo aromático o aromático sustituido, con la condición de que A y A' sean iguales o diferentes).

40 Los ejemplos del diéster carbónico representado por la fórmula general (14) incluyen compuestos de carbonato de dialquilo tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de di-t-butilo, carbonato de difenilo y carbonatos de difenilo sustituidos tales como carbonato de ditolilo. Se prefieren carbonato de difenilo y carbonatos de difenilo sustituidos. Se prefiere especialmente el carbonato de difenilo. Estos diésteres carbónicos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más de los mismos.

45

Los ácidos dicarboxílicos o ésteres de ácido dicarboxílico pueden usarse junto con uno o más diésteres carbónicos tales como los mostrados anteriormente, en una cantidad de preferiblemente el 50% en moles o menor, más preferiblemente del 30% en moles o menor. Como los ácidos dicarboxílicos o ésteres de ácido dicarboxílico pueden usarse ácido tereftálico, ácido isoftálico, tereftalato de difenilo, isoftalato de difenilo y similares. Cuando dicho ácido dicarboxílico o éster de ácido dicarboxílico se usa en combinación con uno o más diésteres carbónicos, se obtiene un carbonato de poliéster.

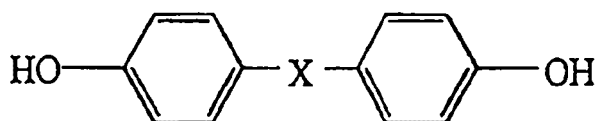
50

Compuesto Dihidroxi Aromático

55

El compuesto dihidroxi aromático a usar en la invención se representa generalmente por la siguiente fórmula general (15).

60



fórmula (15)

65

(En la fórmula (15), X es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un enlace sencillo, un grupo alquilenos que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo

ES 2 341 329 T3

cicloalquileno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono y grupos bivalentes representados por -O-, -S-, -CO-, -SO- y SO₂-).

Los ejemplos del compuesto dihidroxi aromático representado por la fórmula general (15) incluyen 2,2-bis(4-hidroxi-5-fenil)propano (denominado también "bisfenol A"), bis(4-hidroxi-5-fenil)sulfona, bis(4-hidroxi-5-fenil)sulfuro, bis(4-hidroxi-5-fenil)éter y bis(4-hidroxi-5-fenil)cetona. Los ejemplos especialmente preferidos de los mismos incluyen bisfenol A. Estos compuestos dihidroxi aromáticos pueden usarse solos o como mezclas de dos o más de los mismos.

Para producir un policarbonato aromático de la invención, generalmente se usan bisfenol A y carbonato de difenilo como el compuesto dihidroxi aromático y el diéster carbónico, respectivamente. Se prefiere que el carbonato de difenilo se use en una cantidad de 1,01 a 1,30 mol, preferiblemente de 1,02 a 1,20 mol, por mol de bisfenol A. Las proporciones molares de los mismos menores de 1,01 son indeseables debido a que el policarbonato aromático producido de esta manera tiene una mayor cantidad de grupos OH terminales y, de esta manera, la estabilidad térmica se ve afectada. Las proporciones molares de los mismos mayores de 1,30 son indeseables porque no sólo la velocidad de la reacción de transesterificación realizada en las mismas condiciones se hace baja, haciendo difícil producir una resina de policarbonato aromática que tenga el peso molecular deseado, sino que también el policarbonato aromático producido contiene el diéster carbónico restante en una mayor cantidad y este diéster carbónico residual provoca emisión de olores durante el moldeo o desde los objetos moldeados.

20 *Catalizador de Transesterificación*

Se usa al menos un compuesto metal alcalino y/o al menos un compuesto de metal alcalinotérreo como catalizador de transesterificación en la invención. Aunque un compuesto básico tal como, por ejemplo, un compuesto de boro básico, un compuesto de fósforo básico, un compuesto de amonio básico o un compuesto de amina pueden usarse como adyuvante, se prefiere especialmente usar al menos un compuesto de metal alcalino y/o al menos un compuesto de metal alcalinotérreo solo.

Los ejemplos de compuesto de metal alcalino incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de cesio, hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, hidrogenocarbonato de litio, hidrogenocarbonato de cesio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de litio, carbonato de cesio, acetato sódico, acetato potásico, acetato de litio, acetato de cesio, estearato sódico, estearato potásico, estearato de litio, estearato de cesio, borohidruro sódico, borohidruro potásico, borohidruro de litio, borohidruro de cesio, tetrafenilboro sódico, tetrafenilboro potásico, tetrafenilboro de litio, tetrafenilboro de cesio, benzoato sódico, benzoato potásico, benzoato de litio, benzoato de cesio, hidrogenofosfato disódico, hidrogenofosfato dipotásico, hidrogenofosfato de dilitio, hidrogenofosfato de dicesio, fenilfosfato disódico, fenilfosfato dipotásico, fenilfosfato de dilitio, fenilfosfato de dicesio, alcoholatos o fenolatos de sodio, potasio, litio y cesio y la sal disódica, sal dipotásica, sal de dilitio y sal de dicesio de bisfenol A.

Los ejemplos del compuesto de metal alcalinotérreo incluyen hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio, hidróxido de estroncio, hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de estroncio, carbonato de calcio, carbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, acetato de calcio, acetato de bario, acetato de magnesio, acetato de estroncio, estearato de calcio, estearato de bario, estearato de magnesio y estearato de estroncio.

Los ejemplos del compuesto de boro básico incluyen las sales de sodio, las sales de potasio, las sales de litio, las sales de calcio, las sales de bario, las sales de magnesio o las sales de estroncio de tetrametilboro, tetraetilboro, tetrapropilboro, tetrabutilboro, trimetiletalboro, trimetilbencilboro, trimetilfenilboro, trietilmetilboro, trietilbencilboro, trietilfenilboro, tributilbencilboro, tributilfenilboro, tetrafenilboro, benciltrifenilboro, metiltrifenilboro y butiltrifenilboro.

Los ejemplos del compuesto de fósforo básico incluyen trietilfosfina, tri-n-propilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifenilfosfina, tributilfosfina y sales de fosfonio cuaternario.

Los ejemplos del compuesto de amonio básico incluyen hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetiletalamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio, hidróxido de trimetilfenilamonio, hidróxido de trietilmetilamonio, hidróxido de trietilbencilamonio, hidróxido de trietilfenilamonio, hidróxido de tributilbencilamonio, hidróxido de tributilfenilamonio, hidróxido de tetrafenilamonio, hidróxido de benciltrifenilamonio, hidróxido de metiltrifenilamonio e hidróxido de butiltrifenilamonio.

Los ejemplos del compuesto de amina incluyen 4-aminopiridina, 2-aminopiridina, N,N-dimetil-4-aminopiridina, 4-dietilaminopiridina, 2-hidroxipiridina, 2-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, 2-dimetilamoniimidazol, 2-metoximidazol, imidazol, 2-mercaptoimidazol, 2-metilimidazol y aminoquinolina.

Para obtener un policarbonato aromático ramificado de la invención que tiene unas características en estado fundido y tonalidad excelentes, se usa al menos un compuesto de metal alcalino y/o al menos un compuesto de metal alcalinotérreo como catalizador de transesterificación en una cantidad en el intervalo de 1,1 a 6 μ mol en términos de

ES 2 341 329 T3

cantidad de metal por mol de bisfenol A. La cantidad de catalizador está preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 5 μmol , más preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 4 μmol , especialmente preferiblemente en el intervalo de 1,3 a 3,8 μmol . En el caso de que la cantidad de catalizador sea menor que el límite inferior, no puede obtenerse la actividad de polimerización necesaria para producir un policarbonato que tenga el peso molecular deseado y la cantidad de componente ramificado que produce las características en estado fundido. En el caso de que la cantidad de catalizador sea mayor que el límite superior, el polímero resultante tiene una tonalidad que se ve afectada y que muestra una fluidez reducida debido a la cantidad demasiado grande de componente ramificado. En concreto, el policarbonato aromático ramificado diano que tiene características en estado fundido excelentes no puede producirse. Además, la cantidad de partículas extrañas aumenta debido a la gelificación.

La reacción de transesterificación se realiza generalmente en dos o más etapas. Específicamente, la primera etapa de reacción puede realizarse a una temperatura de 140 a 260°C, preferiblemente de 180 a 240°C, durante un periodo de 0,1 a 10 horas, preferiblemente de 0,5 a 3 horas. La temperatura de reacción se eleva mientras que se reduce gradualmente la presión del sistema de reacción. Finalmente, la reacción de policondensación se realiza a una presión reducida de 200 Pa o menor a una temperatura de 240 a 320°C. El polimerizador final que se usará aquí preferiblemente es uno horizontal. La temperatura de reacción en el polimerizador horizontal final está preferiblemente en el intervalo de 280 a 300°C, más preferiblemente en el intervalo de 282 a 300°C.

El tiempo de residencia en el polimerizador horizontal final está preferiblemente en el intervalo de 50 a 140 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 60 a 130 minutos. El tipo de operación de reacción puede ser cualquier proceso discontinuo, proceso continuo y una combinación del proceso discontinuo y el proceso continuo. Sin embargo, el proceso continuo se prefiere especialmente.

Policarbonato Aromático Ramificado

El policarbonato aromático ramificado de la invención debería tener un peso molecular promedio viscoso de 16.000 o mayor. El peso molecular promedio viscoso del mismo es preferiblemente de 20.000 o mayor, más preferiblemente 24.000 o mayor. Los policarbonatos aromáticos ramificados que tienen un peso molecular promedio viscoso menor de 16.000 son indeseables debido a que la resistencia mecánica de los mismos, tal como la resistencia a impacto, es baja.

La cantidad de grupos OH terminales en el policarbonato aromático ramificado influye considerablemente en la estabilidad térmica, resistencia hidrolítica, tonalidad y otras propiedades de los productos. Para mantener las propiedades prácticas, la cantidad de grupos OH terminales debería estar en el intervalo de 100 a 1.500 ppm en peso del policarbonato aromático ramificado y preferiblemente está en el intervalo de 150 a 1.200 ppm, más preferiblemente en el intervalo de 200 a 1.000 ppm. Las cantidades de grupo OH terminal menores de 100 ppm son indeseables debido a que el policarbonato inmediatamente después de la polimerización contiene una gran cantidad de compuesto diéster carbónico y es difícil reducir la cantidad de compuesto diéster carbónico a 200 ppm en peso o menor por retirada por volatilización.

El policarbonato aromático ramificado de la invención es un policarbonato aromático obtenido por el método de transesterificación y que tiene un peso molecular promedio viscoso de 16.000 o mayor. Una de las características del mismo reside en que la proporción del peso molecular promedio en peso (Pm) al peso molecular promedio del número (Mn) medida por cromatografía de permeación en gel y calculada para un patrón de poliestireno (Pm/Mn) está en el intervalo de 2,8 a 4,5. Este valor indica que la distribución de peso molecular del policarbonato aromático ramificado es relativamente ancha.

Como un índice de distribución de peso molecular distinto de (Pm/Mn) se usa la proporción de peso molecular promedio viscoso (Mv) calculado usando la siguiente fórmula (2) respecto al peso molecular promedio en número (Mn') calculado a partir del número de todos los extremos moleculares (Mv/Mn'). Que el valor de (Pm/Mn) esté en intervalo de 2,8 a 4,5 casi corresponde a que el valor (Mv/Mn') esté en el intervalo de 1,8 a 3,5.

$$\eta_{\text{esp}}/C = [\eta] \times (1 + 0,28\eta_{\text{esp}}) \quad \text{fórmula (2)}$$

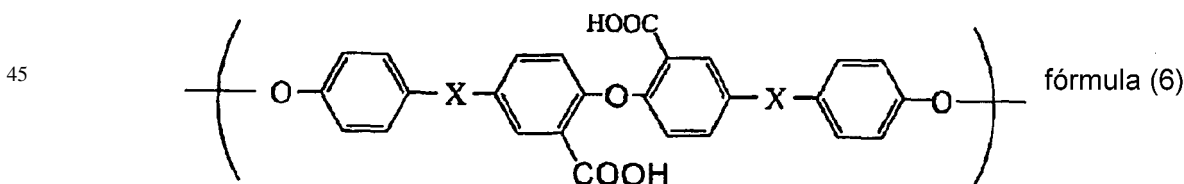
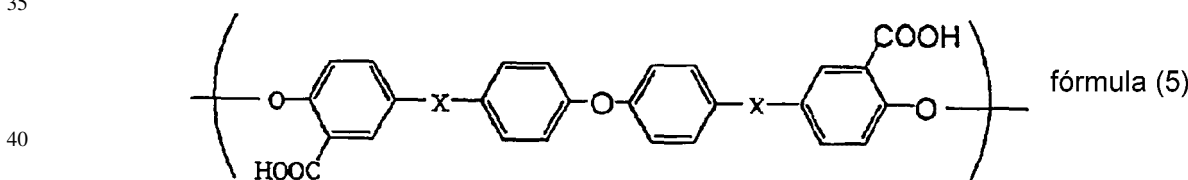
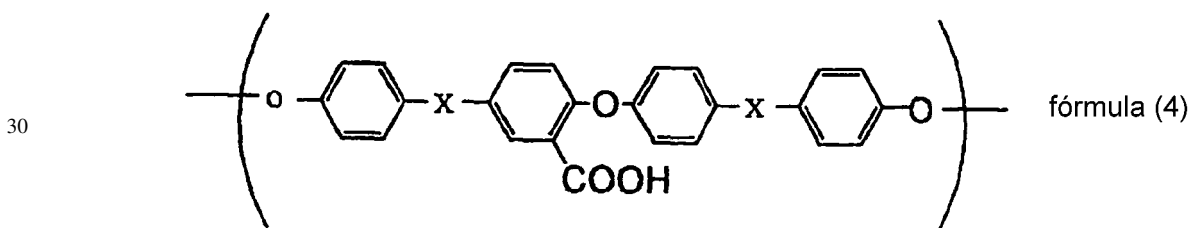
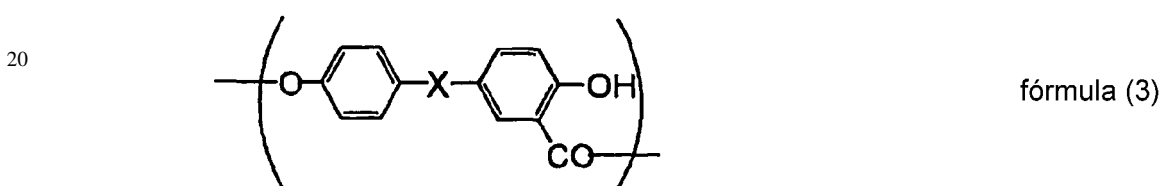
$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0,83}$$

(En la fórmula (2), η_{esp} es la viscosidad específica de una solución en cloruro de metileno de la resina del policarbonato medida a 20°C y C es la concentración de la solución de cloruro de metileno. La solución de cloruro de metileno a usar es una que tiene una concentración de resina de policarbonato de 0,6 g/dl).

ES 2 341 329 T3

Sería necesario, adicionalmente, que la proporción (% en mol) del número de moles de todas las unidades estructurales ramificadas a 1 mol de las unidades estructurales representadas por la fórmula general (1) estuviera en el intervalo de 0,3 a 0,95, excluyendo 0,3. Siempre y cuando se satisfagan estas relaciones, se obtiene una que tiene una alta tensión en estado fundido y que es satisfactoriamente adecuada para moldeo por soplado y que es satisfactoria también respecto a estabilidad térmica y tono de color. En el caso de que los valores de Pm/Mn y Mv/Mn' y el grado de ramificación sean menores que los límites inferiores de los intervalos mostrados anteriormente, no se obtiene tensión en estado fundido y el policarbonato aromático ramificado diana que tiene características excelentes en estado fundido tiende a ser imposible de producir. En el caso de que éstos sean mayores que los límites superiores de los intervalos mostrados anteriormente, los resultados son una tensión en estado fundido demasiado alta y una mala fluidez y el policarbonato aromático ramificado diana que tiene excelentes características en estado fundido tiende a ser imposible de producir.

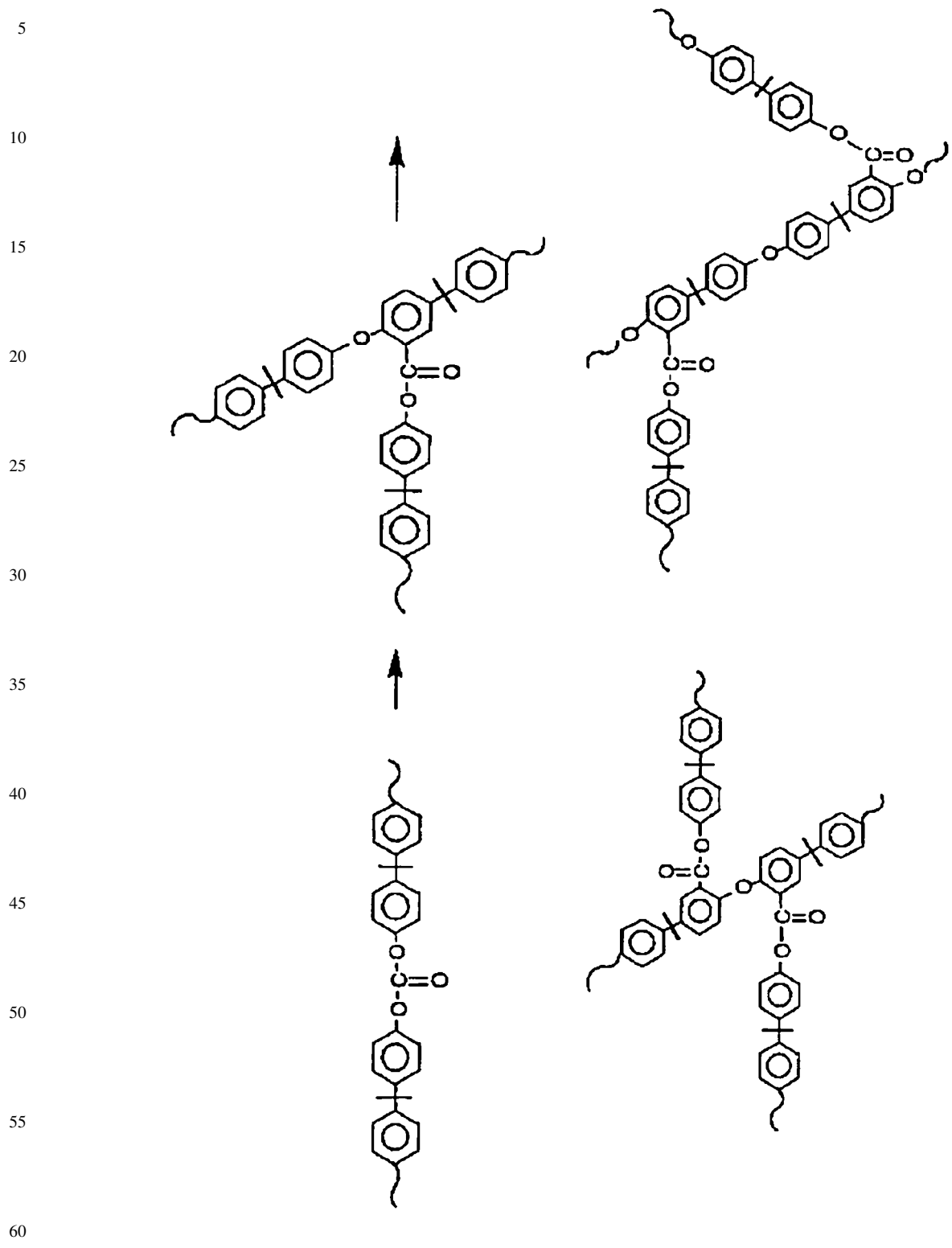
Los ejemplos de unidades estructurales ramificadas típicas son las estructuras representadas por las siguientes fórmulas (3) a (6).



(En las fórmulas (3) a (6), X es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un enlace sencillo, un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono y grupos bivalentes representados por -O-, -S-, -CO-, -SO- y -SO₂-).

Hasta ahora se ha sabido que en un proceso para producir un policarbonato representado por la fórmula (1) por el método en estado fundido (método de transesterificación), se producen las unidades estructurales de fórmulas (3) y (4), provocando una reacción de redistribución en el sistema de la reacción de polimerización (por ejemplo, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, pág. 723 (1969)). Por otro lado, se encontró que la producción de policarbonato por el procedimiento en estado fundido realizado en otras condiciones específicas producía unidades estructurales de fórmula (5) y/o fórmula (6). Aunque el mecanismo de la formación de unidades estructurales de fórmulas (5) o (6) aún no se ha aclarado completamente, se supone que las unidades estructurales se producen mediante la siguiente trayectoria. La cantidad de unidades estructurales de fórmulas (5) y (6) es menor que la de unidades estructurales de fórmulas (3) y (4). Sin embargo, las unidades estructurales de fórmulas (5) y (6) son elementos

importantes en la producción del policarbonato aromático ramificado diana que tiene excelentes características en estado fundido.



El valor de P_m/M_n está preferiblemente en el intervalo de 2,8 a 4,0, más preferiblemente en el intervalo de 2,8 a 3,8. El valor de M_v/M_n' generalmente es de 1,8 a 3,5, preferiblemente está en el intervalo de 1,85 a 3,40, más preferiblemente en el intervalo de 1,90 a 3,30. Además, la proporción del número de moles de todas las unidades estructurales ramificadas representadas por las fórmulas (3) a (6) a 1 mol de las unidades estructurales representadas por la fórmula (1) está preferiblemente en el intervalo de 0,30 a 0,90% en moles, excluyendo el 0,30% en moles y, más preferiblemente, en el intervalo del 0,30 al 0,85% en moles, excluyendo el 0,30% en moles.

ES 2 341 329 T3

Adicionalmente, el policarbonato aromático ramificado de la invención preferiblemente es uno en el que el valor representado por α en la siguiente fórmula (7) es de 0,03 a 0,3.

$$\alpha = p^2 \rho / [1 - p^2 (1 - \rho)] \quad \text{fórmula (7)}$$

(En la fórmula (7), α representa la probabilidad de que un extremo molecular sea una unidad ramificada; p representa la probabilidad de que se produzcan n unidades de repetición; y ρ representa el número de unidades ramificadas). En lo sucesivo en este documento n representa el número calculado por la expresión: $n = Mn/M$, en la que Mn representa el peso molecular promedio del número del polímero y M representa el peso molecular de la unidad de repetición.

La fórmula (7) se conoce como una relación descrita en la teoría de gelificación propuesta por P. J. Flory (véase, por ejemplo, *Kôbunshi Kagaku* (ge), Maruzen K.K., pág. 325).

El valor de α representada por la fórmula (7) está preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 0,2, más preferiblemente en el intervalo de 0,055 a 0,15, especialmente preferiblemente en el intervalo de 0,06 a 0,12.

Cuando el valor de α está dentro de este intervalo, se obtiene un policarbonato aromático ramificado que tiene características en estado fundido mejoradas y una tonalidad mejorada.

Se sabe que en el caso de que α supere 0,3 ocurre gelificación, como puede observarse a partir de la teoría de gelificación de P. J. Flory. Cuando ocurre gelificación, el policarbonato da objetos moldeados, tales como láminas y botellas, que tienen una gran cantidad de ojos de pescado en la superficie de los mismos y el policarbonato tiene una fluidez defectuosa y una moldeabilidad reducida. En el caso de que α sea menor de 0,03, no pueden obtenerse las características en estado fundido deseadas y es imposible obtener láminas o botellas por moldeo por extrusión.

La proporción (% en moles) del número de moles de las unidades estructurales ramificadas representadas por la fórmula (5) a 1 mol de las unidades estructurales representadas por la fórmula (1) es preferiblemente del 0,0002 al 0,15% en moles, más preferiblemente del 0,0003 al 0,12% en moles. Adicionalmente, la proporción (% en moles) del número de moles de las unidades estructurales ramificadas representadas por la fórmula (6) a 1 mol de las unidades estructurales representadas por la fórmula (1) es preferiblemente del 0,0002 al 0,15% en moles, más preferiblemente del 0,0003 al 0,12% en moles.

El policarbonato aromático ramificado de la invención preferiblemente tiene una proporción de caudal (MVR-R), como se representa por la siguiente fórmula (8) y se determina de acuerdo con JIS K 7210, en el intervalo de 15 a 45. Más preferiblemente, la MVR-R del mismo está el intervalo de 18 a 40. En el caso de que el valor de MVR-R sea menor que el intervalo mostrado anteriormente, no se consigue la tensión en estado fundido y el policarbonato aromático ramificado diana que tiene características en estado fundido excelentes no puede producirse. En el caso de que el valor del mismo sea mayor que el intervalo mostrado anteriormente, los resultados son una tensión en estado fundido demasiado alta y una mala fluidez y el policarbonato aromático ramificado diana que tiene características en estado fundido excelentes no puede producirse.

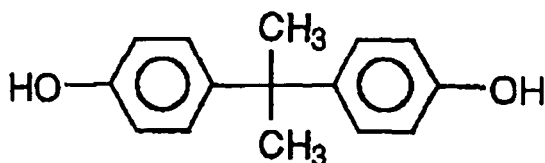
$$MVR-R = MVR(21, 6) / MVR(2, 16) \quad \text{fórmula (8)}$$

Adicionalmente, el policarbonato aromático ramificado de la invención, cuando se examina con un reómetro capilar (fabricado por Toyo Seiki Ltd.) a 250°C y a una velocidad de extrusión de 10 mm/min y a una velocidad de 10 mm/min y a una velocidad de arrastre de 20 mm/min, preferiblemente tiene una tensión en estado fundido en el intervalo de 60 a 160 mN. El policarbonato más preferiblemente tiene un valor de tensión en estado fundido en el intervalo de 80-150 mN. En el caso de que la tensión en estado fundido de la resina sea menor que este intervalo, la resina no puede retener su forma, es decir, un policarbonato aromático ramificado que tiene una adecuabilidad excelente para moldeo por soplado no puede producirse. En el caso de que la tensión en estado fundido del mismo sea mayor que ese intervalo, los resultados son una tensión en estado fundido demasiado alta y una mala fluidez y el policarbonato aromático ramificado diana que tiene características excelentes en estado fundido no puede producirse.

La proporción del número de moles de todas las unidades estructurales ramificadas representadas por las fórmulas (3) a (6) a 1 mol de las unidades estructurales representadas por la fórmula (1) puede determinarse fácilmente a partir de las cantidades de las clases respectivas de unidades estructurales determinadas sometiendo el policarbonato aromático producido a hidrólisis alcalina y después por análisis por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC), etc. Sin embargo, cuando se usa por ejemplo bisfenol A como un compuesto dihidroxi aromático y el policarbonato aromático producido se analiza por cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) o similar después de la hidrólisis alcalina, entonces las unidades estructurales representadas por las fórmulas (1) y (3) a (6) se detectan, respectivamente, como los compuestos representados por las siguientes fórmulas (9) a (13). En consecuencia, las cantidades de estas unidades estructurales se determinaron a partir de los coeficientes de extinción de las sustancias patrón para los compuestos respectivos. Específicamente, las curvas de ca-

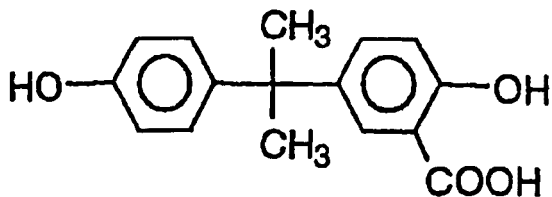
librado respecto a concentración y área de pico se dibujaron usando sustancias patrón para los compuestos respectivos para determinar el contenido de cada clase de unidades.

5



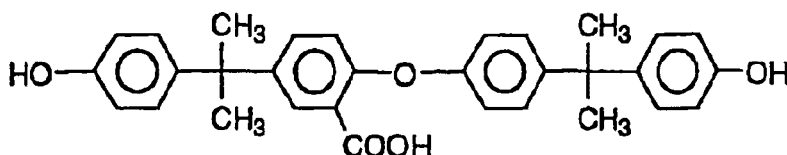
fórmula (9)

10



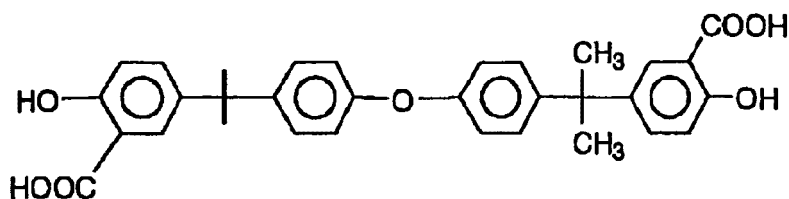
fórmula (10)

20



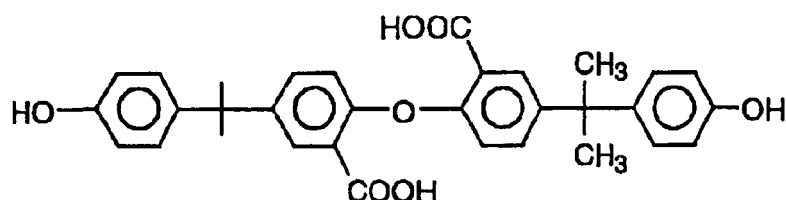
fórmula (11)

25



fórmula (12)

35



fórmula (13)

40

45

50

El policarbonato aromático ramificado producido por el método de transesterificación contiene generalmente compuestos de bajo peso molecular que permanecen en su interior, tal como los monómeros del material de partida, catalizador, compuestos monohidroxi aromáticos producidos como subproductos de la reacción de transesterificación y oligómeros de policarbonato. De éstos, los monómeros del material de partida y los compuestos monohidroxi aromáticos son indeseables porque permanecen en una gran cantidad y ejercen influencias negativas sobre propiedades tales como resistencia al envejecimiento térmico y resistencia a hidrólisis. Desde este punto de vista se prefiere que, en el policarbonato aromático ramificado de la invención, la cantidad de compuestos dihidroxi aromáticos funcionales sea de 200 ppm en peso o menor y la de compuestos monohidroxi aromáticos residuales sea de 300 ppm en peso o menor. Adicionalmente, los compuestos diéster carbónico, entre los monómeros del material de partida, emiten un olor durante el moldeo en estado fundido o confieren un olor a los recipientes huecos moldeados por soplado y este olor se hace problemático especialmente cuando los recipientes se usan en aplicaciones alimentarias. Por lo tanto, es necesario retirar los compuestos diéster carbónico en un grado tal que la cantidad de estos compuestos que permanece en el policarbonato disminuya a 200 ppm en peso o menor, más preferiblemente 100 ppm en peso o menor, aún más preferiblemente 60 ppm en peso o menor.

55

60

65

Los métodos para reducir la cantidad de monómeros del material de partida y compuestos monohidroxi aromáticos que quedan en el policarbonato producidos por el método de transesterificación no están particularmente limitados. Por ejemplo, puede hacerse uso de un método en el que el compuesto diéster carbónico y otros que quedan en el

ES 2 341 329 T3

5 policarbonato del método de transesterificación se retienen continuamente por volatilización con una extrusora purgada después de la polimerización o un método en el que los gránulos obtenidos se tratan con calor al vacío. En el caso de que el método en el que los volátiles se retiran continuamente con una extrusora purgada se use entre estos métodos, las reacciones secundarias durante la retirada de los volátiles pueden inhibirse añadiendo un compuesto ácido o un precursor del mismo para desactivar previamente el catalizador de transesterificación básico que queda en la resina. De esta manera, el compuesto dihidroxi aromático y el compuesto diéster carbónico como monómeros del material de partida y compuestos monohidroxi aromáticos pueden retirarse eficazmente.

10 El compuesto o precursor ácido del mismo a añadir no está limitado particularmente y puede usarse cualquier compuesto ácido o un precursor del mismo siempre y cuando tenga el efecto de neutralizar el catalizador de transesterificación básico usado para la reacción de policondensación. Los ejemplos del mismo incluyen ácidos de Brønsted tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido bórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido polifosfórico, ácido adípico, ácido ascórbico, ácido aspártico, ácido azelico, adenosina fosfato, ácido benzoico, ácido fórmico, ácido valérico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido glutámico, ácido glutárico, ácido cinámico, ácido succínico, ácido acético, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido p-toluenosulfínico, ácido p-toluenosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido nicotínico, ácido pícrico, ácido picolínico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido propiónico, ácido bencenosulfínico, ácido bencenosulfónico, ácido malónico y ácido maleico y ésteres de estos ácidos. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Se prefieren especialmente aquellos compuestos ácidos o precursores de los mismos que son compuestos de ácido sulfónico o compuestos de éster de los mismos tales como, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico, p-toluenosulfonato de metilo y p-toluenosulfonato de butilo.

25 La cantidad del compuesto ácido o precursor del mismo a añadir está en el intervalo de 0,1 a 50 veces por mol, preferiblemente de 0,5 a 30 veces por mol, la cantidad del catalizador de transesterificación básico usado para la reacción de policondensación y a neutralizar. El compuesto ácido o precursor del mismo puede añadirse en cualquier momento deseado después de la reacción de policondensación y no hay limitaciones particulares a los métodos para la adición. Cualquier método en el que el compuesto ácido o precursor del mismo se añade directamente, un método en el que el compuesto se añade en una forma de solución en un disolvente apropiado, un método en el que se usa una mezcla madre en forma de gránulos o copos y similares pueden usarse de acuerdo con las propiedades del compuesto o las condiciones deseadas.

30 La extrusora que se va a usar para la retirada por volatilización de compuestos de bajo peso molecular incluyendo el compuesto diéster carbónico puede ser una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo. La extrusora de doble tornillo es una extrusora de doble tornillo ajustado en la que las direcciones de rotación pueden ser iguales o diferentes. Desde el punto de vista de retirar los volátiles, se prefiere usar una en la que haya purgas después de una parte para la adición del compuesto ácido. Aunque el número de purgas no está limitado, generalmente se emplea una extrusora multipurga que tiene de dos a diez purgas. En la extrusora, aditivos tales como un estabilizador, absorbedor ultravioleta, agente de liberación y colorante pueden añadirse y amasarse junto con la resina de acuerdo con las necesidades.

35 Se añade un colorante al policarbonato ramificado de la invención con el fin de proporcionar objetos moldeados coloreados.

40 Un colorante que comprende uno o más tintes/pigmentos seleccionados entre tintes de Azul de Ftalocianina y tintes de antraquinona porque estos tintes son satisfactorios para el efecto de disminuir el olor del diéster carbónico que queda en el policarbonato ramificado y en la resistencia hidrolítica, turbidez inicial, y otras propiedades de los objetos moldeados. Los tintes de Azul de Ftalocianina preferidos es el Pigmento Azul 15:3 (nombre genérico C.I.). Entre los tintes de antraquinona preferidos están los tintes azul o violeta, en particular Disolvente Azul 90, Disolvente Azul 97, Disolvente Violeta 36 y Disolvente Violeta 13 (siendo cada uno un nombre genérico C.I.). Los más preferidos de estos son el Pigmento Azul 15:3 (nombre genérico C.I.). La cantidad de colorante a incorporar no está limitada particularmente siempre y cuando los objetos moldeados estén coloreados con la tonalidad deseada. Desde el punto de vista de la disminución de olores, sin embargo, la cantidad del mismo es preferiblemente de 100 ppm en peso o menor, más preferiblemente de 0,1 a 40 ppm en peso, aún más preferiblemente de 5 a 30 ppm en peso. Incluso cuando la cantidad de colorante incorporada supera las 100 ppm en peso, el efecto de la disminución del olor es bajo. Los métodos para la incorporación de colorante en el policarbonato por el método de transesterificación y el tiempo para la incorporación pueden ser iguales que los métodos y el tiempo para la incorporación de aditivos.

45 Composición de Policarbonato Ramificado: Al menos un aditivo seleccionado entre un estabilizador, absorbedor ultravioleta, agente de liberación y similares puede incorporarse en el policarbonato ramificado de la invención de acuerdo con las necesidades. Dichos aditivos no están particularmente limitados, y pueden usarse los que se usan habitualmente en policarbonatos.

50 Los ejemplos de estabilizador incluyen compuestos de fenol con impedimentos estéricos, compuestos de fósforo, compuestos de azufre, compuestos de epoxi y compuestos de amina con impedimentos estéricos. Se prefiere el uso de al menos un antioxidante seleccionado entre compuestos de fenol con impedimentos estéricos y compuestos de fósforo entre estos compuestos.

ES 2 341 329 T3

Los ejemplos específicos de compuestos de fenol con impedimentos estéricos incluyen n-octadecil 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 1,6-hexanodiol bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], pentaeritritol tetraquis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], 3,9-bis[1,1-dimetil-2-{p-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}etil]-2,4,8,10-tetraoxaesp[5,5]undecano, bis[3-(3-t-butil-5-metil-4-hidroxifenil)propionato] de trietilenglicol 3,5-di-t-butil-4-hidroxibencilfosfonato dietil éster, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benceno, tio-dietilen bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato], tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil) isocianurato, y N,N'-hexametilen bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinaamida). Los preferidos de estos son n-octadecil 3-(3,5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato, 1,6-hexanodiol bis[3-(3,5'-t-butil-4-hidroxifenil)propionato], y 3,9-bis[1,1-dimetil-2-{p-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}etil]-2,4,8,10-tetraoxaesp[5,5]undecano.

Los compuestos de fósforo preferiblemente son compuestos de fósforo trivalente. Se prefiere especialmente el uso de al menos un miembro seleccionado entre uno o más ésteres de fósforo, al menos uno de los cuales es un éster de fósforo esterificado con fenol y/o un fenol que tiene al menos un grupo alquilo que tiene de 1 a 25 átomos de carbono y entre tetraquis (2,4-di-t-butilfenil)4,4'-bifenilendifosfonita. Los ejemplos específicos de ésteres de fósforo incluyen 4,4'-butiliden bis(3-metil-6-t-butilfenil)ditridecilo fosfito, 1,1,3-tris(2-metil-4-(ditridecilo fosfito)-5-t-butilfenil)butano, trisnonylfenil fosfito, dinonylfenilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol difosfito, di(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, 2,2'-etiliden bis(4,6-di-t-butilfenil) fluorofosfito, 2,2'-metilen bis(4,6-di-t-butilfenil) octil fosfito, bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol difosfito, ésteres de fósforo formados a partir de monononylfenol o dinonylfenol y ésteres de fósforo que tienen un fenol con impedimentos estéricos mostrado en la fórmula (3).

Los compuestos de fósforo preferidos en la invención son tetraquis(2,4-di-t-butilfenil) 4,4'-bifenilendifosfonita, tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito, y 2,2'-metilen bis(4,6-di-t-butilfenil)octil fosfito.

La cantidad de estabilizador que se incorpora es de hasta 1 parte en peso, preferiblemente hasta 0,4 partes en peso, por 100 partes en peso del policarbonato ramificado. Las cantidades del mismo que superan 1 parte en peso suponen problemas, por ejemplo que la resistencia hidrolítica se hace muy mala. En el caso de que se use una combinación de estabilizadores, las proporciones de estos pueden seleccionarse según se desee. Cuando se usa un estabilizador cualquiera o una combinación de estabilizadores se determina adecuadamente de acuerdo con el uso pretendido del policarbonato etc. Por ejemplo, los compuestos de fósforo generalmente son altamente eficaces para mejorar la estabilidad durante la residencia a alta temperatura durante el moldeo del policarbonato y la estabilidad térmica durante el uso de los objetos moldeados, mientras que los compuestos de fenol generalmente son altamente eficaces para proporcionar la estabilidad térmica durante el uso de los objetos moldeados formados a partir del policarbonato, tal como resistencia al envejecimiento térmico. Adicionalmente, el uso de un compuesto de fósforo y un compuesto de fenol en combinación potencia el efecto de mejorar la capacidad de coloración.

Los ejemplos del absorbedor ultravioleta incluyen absorbedores ultravioleta inorgánicos tales como óxido de titanio, óxido de cerio y óxido de cinc y adicionalmente incluyen absorbedores ultravioletas orgánicos tales como compuestos de benzotriazol, compuestos de benzofenona y compuestos de triazina. Los preferidos de éstos en la invención son absorbedores ultravioleta orgánicos. Es especialmente preferido al menos un miembro seleccionado entre compuestos de benzotriazol, 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]fenol, 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol, 2,2'-(1,4-fenil)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-ona], y éster dimetílico del ácido [(4-metoxifenil)metil]propanodioico.

Los ejemplos específicos de compuestos de benzotriazol incluyen 2-bis(5-metil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3-t-butil-5-metil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-5'-t-octilfenil)benzotriazol, 2-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-bis(α,α -dimetilbencil)fenil]-2H-benzotriazol, 2,2'-metilen bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol], y 3-[3-t-butil-5-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil propionato de metilo/condensados de polietilenglicol.

Se prefieren especialmente aquellos que son 2-(2-hidroxi-5'-t-octilfenil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-bis(α,α -dimetilbencil)fenil]-2H-benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)-fenol], 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-[(hexil)oxi]fenol, y 2-[4,6-bis(2,9-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi)fenol.

La cantidad del absorbedor ultravioleta a incorporar es hasta 10 partes en peso, preferiblemente hasta 1 parte en peso por 100 partes en peso del policarbonato. Las cantidades de los mismos que superan las 10 partes en peso suponen problemas, por ejemplo que ocurre en el ensuciamiento del molde durante el moldeo por inyección. Aunque uno de estos absorbedores ultravioleta puede usarse en solitario, puede usarse también una combinación de dos o más de los mismos.

El agente de liberación comprende al menos un compuesto seleccionado entre ácidos carboxílicos alifáticos, ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos, compuestos de hidrocarburo alifáticos que tienen un peso molecular promedio en número de 200 a 15.000, y aceites de silicona de tipo polisiloxano. Entre éstos se prefiere al menos un miembro seleccionado entre ácidos carboxílicos alifáticos y ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos.

Los ejemplos de los ácidos carboxílicos alifáticos incluyen ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados o insaturados, ácidos dicarboxílicos o ácidos tricarboxílicos. Los ácidos carboxílicos alifáticos incluyen ácidos carboxílicos

ES 2 341 329 T3

alicíclicos. De estos, los ácidos carboxílicos alifáticos preferidos son ácidos mono- o dicarboxílicos que tienen de 6 a 36 átomos de carbono. Los más preferidos son ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos que tienen de 6 a 36 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de dichos ácidos carboxílicos alifáticos incluyen ácido palmítico, ácido esteárico, ácido valérico, ácido caproico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico ácido cerótico, ácido melísico, ácido montánico, ácido glutámico, ácido adípico y ácido azelaico.

Los ingredientes de ácido carboxílico alifático que sirven como componentes de los ésteres de ácido carboxílico alifático pueden ser los mismos ácidos carboxílicos alifáticos que los mencionados anteriormente. Por otro lado, los ejemplos de ingredientes de alcohol que sirven como componentes de los ésteres de ácido carboxílico alifático incluyen alcoholes monohídricos, saturados o insaturados, y alcoholes polihídricos saturados o insaturados. Estos alcoholes pueden tener sustituyentes tales como átomos de flúor y grupos arilo. Los preferidos de estos alcoholes son alcoholes mono- o polihídricos que tienen hasta 3 átomos de carbono. Los más preferidos son alcoholes mono- o polihídricos saturados alifáticos que tienen hasta 30 átomos de carbono. Los alcoholes alifáticos incluyen alcoholes alicíclicos. Los ejemplos específicos de estos alcoholes incluyen octanol, decanol, dodecanol, alcohol estearílico, alcohol behénico, etilenglicol, dietilenglicol, glicerol, pentaeritritol, 2,2-dihidroxiperfluoropropanol, neopentilenglicol, ditrimetilolpropano, y dipentaeritritol. Aquellos ésteres de ácido carboxílico alifáticos pueden contener ácidos carboxílicos alifáticos y/o alcoholes como impurezas, y pueden ser una mezcla de dos o más compuestos. Los ejemplos de los ésteres de ácido carboxílico alifáticos incluyen cera de abejas (mezcla que contiene palmitato de miristilo como un componente principal), estearato de estearilo, behenato de behenilo, behenato de octildodecilo, monopalmitato de glicerol, monoestearato de glicerol, diestearato de glicerol, triestearato de glicerol, monopalmitato de pentaeritritol, monoestearato de pentaeritritol, diestearato de pentaeritritol, triestearato de pentaeritritol y tetraestearato de pentaeritritol.

La cantidad de agente de liberación a incorporar es hasta 5 partes en peso, preferiblemente hasta 1 parte en peso por 100 partes en peso del policarbonato. Las cantidades del mismo que superan las 5 partes en peso suponen problemas, tales como por ejemplo una resistencia hidrolítica reducida y ensuciamiento del molde durante el moldeo por inyección. Aunque puede usarse uno de estos agentes de liberación, puede usarse también una combinación de dos o más de los mismos.

El colorante de acuerdo con la invención y los aditivos incluyendo un estabilizador, absorbedor ultravioleta y agente de liberación no están particularmente limitados en el tiempo y métodos para la adición de los mismos. Por ejemplo, con respecto al tiempo para la adición, los ingredientes aditivos pueden añadirse (1) durante la reacción de polimerización, (2) en el momento en el que se termina la reacción de polimerización, o (3) después de que el catalizador usado para la polimerización se desactive con un desactivador de catalizador y antes de la granulación. Adicionalmente, los ingredientes aditivos pueden añadirse cuando el policarbonato está en un estado fundido, por ejemplo, durante el amasado del mismo con otros ingredientes. También es posible mezclar los ingredientes aditivos con el policarbonato sólido en un gránulo, polvo u otra forma y amasar la mezcla con una extrusora o similar. Sin embargo, desde el punto de vista de inhibir que estos aditivos se descompongan e inhibir la coloración, se prefiere añadir los aditivos en cualquiera de los momentos siguientes: (1) durante la reacción de polimerización, (2) en momento en el que se termina la reacción de polimerización y (3) después de que el catalizador usado para la polimerización se desactive con un desactivador de catalizador y antes de la granulación.

Con respecto a los métodos para la adición, es posible mezclar directamente o amasar el colorante y los aditivos incluyendo un estabilizador, absorbedor ultravioleta y agente de liberación con el policarbonato. Sin embargo, es posible añadir los ingredientes aditivos en forma de una solución en un disolvente apropiado o en una mezcla madre de alta concentración preparada con una pequeña cantidad del policarbonato u otra resina, etc. En el caso de que estos compuestos se usen en combinación, pueden añadirse por separado o simultáneamente al policarbonato.

La invención incluyen una composición de resina de policarbonato que tiene las propiedades deseadas obtenidas añadiendo al policarbonato descrito anteriormente una o más resinas termoplásticas distintas y aditivos tales como un retardante de llama, un modificador de impacto, un agente antiestático, un agente antideslizante, un agente antibloqueo, un lubricante, un agente anti-condensación, un aceite natural, un aceite sintético, una cera, una carga orgánica y una carga inorgánica en cantidades tales que no afecten a los objetos de la invención.

El recipiente hueco de la invención obtenido por moldeo por soplado puede formarse por moldeo por soplado directo o usando técnicas de moldeo por soplado conocidas generalmente tales como soplado por inyección y soplado por estirado por inyección. En el moldeo por soplado directo, por ejemplo, se suministran gránulos de policarbonato a una extrusora de un solo tornillo o de doble tornillo que tiene una temperatura del cilindro ajustada a 240 a 270°C, se funden/amasan con una cizalla del tornillo y se extruyen a través de una boquilla para formar un parísón fundido tubular. Posteriormente, el parísón se pone en un molde que tiene una forma dada y se regula para que tenga una temperatura de 20 a 110°C y se sopla aire o un gas inerte en el parísón para formar de esta manera un recipiente para comida. En el caso de una botella para productos lácteos, una botella para refrescos o botella para agua, puede usarse también el moldeo por soplado por estirado biaxial descrito, por ejemplo, en el documento JP-A-6-122145 para la formación de la botella. El moldeo por soplado multicapa con poli(etilentereftalato) o una poliamida puede usarse también con el propósito de mejorar las propiedades de barrera para gas del policarbonato.

El tamaño del recipiente hueco de la invención que se obtiene por moldeo por soplado no está particularmente limitado. Sin embargo, el espesor de la pared del mismo es preferiblemente de 0,1 a 7 mm, más preferiblemente de 0,2 a 5 mm, más preferiblemente aún de 0,3 a 3 mm desde el punto de vista de la resistencia y retención de forma del recipiente hueco.

El recipiente hueco de la invención, que se obtiene por moldeo por soplado puede usarse en diversas aplicaciones. Sin embargo, el recipiente hueco es preferiblemente una botella para un producto lácteo, una botella para un refresco o una botella para agua.

Ejemplos

La invención se explicará a continuación con referencia a los ejemplos, aunque la invención no debe considerarse limitada a estos ejemplos.

El bisfenol A usado en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos y los policarbonatos aromáticos obtenidos en los mismos se analizaron mediante los siguientes métodos de examen.

(1) *Peso Molecular Promedio Viscoso (Mv)*

La viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una (muestra) de policarbonato aromático en cloruro de metileno se midió a 20°C con un viscosímetro Ubbelohde y el peso molecular se determinó usando la siguiente fórmula (2).

$$\eta_{\text{esp}}/C = [\eta] \times (1 + 0,28\eta_{\text{esp}}) \quad \text{fórmula (2)}$$

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0,83}$$

(En la fórmula (2), η_{esp} es la viscosidad específica de una solución de cloruro de metileno de la resina de policarbonato medido a 20°C y C es la concentración de la solución de cloruro de metileno. La solución de cloruro de metileno es una que tiene una concentración de resina de policarbonato de 0,6 g/dl).

(2) *Peso Molecular Promedio Número Calculado a partir del Número de Todos los Extremos Moleculares (Mn')*

En 0,4 ml de cloroformo pesado se disolvieron 0,02 g de una muestra. La solución se examinó con un aparato 1H-RMN (JNM-A1400, fabricado por JEOL Ltd.) a 30°C para determinar la cantidad de grupos hidroxilo terminales ($\mu\text{eq/g}$) y el número de grupos fenilo terminales ($\mu\text{eq/g}$). Sumando ambos, se determinó el número de todos los extremos moleculares. Adicionalmente, el peso molecular promedio en número (Mn') se calculó usando la siguiente ecuación.

$$[\text{Cantidad de grupos hidroxilo terminales } (\mu\text{eq/g})] + [\text{número de grupos fenilo terminales } (\mu\text{eq/g})] = \text{número de todos los extremos moleculares } (\mu\text{eq/g})$$

$$Mn' = 2 \times 10^6 / (\text{número de todos los extremos moleculares})$$

(3) *Grado de Ramificación (% en moles)*

El grado de ramificación se expresa como la proporción (% en moles) del número de moles de todas las unidades estructurales ramificadas representadas por las fórmulas (3) a (6) a 1 mol de unidades estructurales representadas por la fórmula (1). Específicamente, el contenido de cada clase de unidades estructurales se determinó de la siguiente manera y la proporción (% en moles) del número de moles de las unidades estructurales representadas por las fórmulas (10) a (13) a 1 mol de unidades estructurales representadas por la fórmula (9) se calculó a partir de los resultados de la medición.

Un gramo de una (muestra) de policarbonato aromático se disolvió en 100 ml de cloruro de metileno. Posteriormente, 18 ml de una solución en metanol al 28% de metóxido sódico y 80 ml de metanol se añadieron a la misma

ES 2 341 329 T3

y 25 ml de agua pura se añadieron adicionalmente. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas para hidrolizar completamente el policarbonato. Posteriormente, se añadió ácido clorhídrico 1 N a la mezcla para neutralizarla. La capa de cloruro de metileno se separó para obtener un hidrolizado.

5 Se disolvieron 0,05 g de hidrolizado en 10 ml de acetonitrilo. Esta solución se examinó por cromatografía líquida de alto rendimiento en fase inversa (HPLC). La cromatografía de líquidos en fase inversa, los disolventes mixtos que consistían en acetonitrilo y una solución de acetato amónico acuoso 10 mM se usaron como eluyentes. La solución de hidrolizado se analizó a una temperatura de la columna de 40°C en condiciones tales que la proporción de acetonitrilo/solución acuosa 10 mM de acetato sódico se cambió por un gradiente de 20/80 a 80/20. Para la detección se usó un detector UV que tenía una longitud de onda de 280 nm (SPD-6A, fabricado por Shimadzu Corp.).

15 Las unidades estructurales representadas por las fórmulas (1) y (3) a (6) se detectan como compuestos representados por las fórmulas (9) a (13). Estos compuestos se identificaron por tanto usando un aparato de CL-EM (Agilent-1100) fabricado por Agilent Co., Ltd. y un aparato de RMN (AL-400) fabricado por JEOL Ltd. Para determinar el contenido de cada una de las unidades estructurales, se dibujaron curvas de calibrado respecto a la concentración y área bajo el pico usando sustancias patrón para los compuestos respectivos para determinar el contenido de cada una.

20 (4) *Peso Molecular Promedio en Peso (Pm), Peso Molecular Promedio en Número (Mn) y Pm/Mn*

25 Como analizador se usó HLC-8020 (fabricado por Tosoh Corp.). Cuatro columnas (diámetro φ 7,8 mm; longitud 300 mm) rellenas respectivamente con TSK 5000HLX, 4000HLX, 3000HLX, y 2000HLX (fabricada cada una por Tosoh Corp.) como rellenos se conectaron al analizador. Se usó tetrahidrofurano como eluyente. Las curvas de calibrado se dibujaron usando patrones de poliestireno (pesos moleculares; 761 (Pm/Mn \leq 1,14), 2.000 (Pm/Mn \leq 1,20), 4.000 (Pm/Mn \leq 1,06), 9.000 (Pm/Mn \leq 1,04), 17.500 (Pm/Mn \leq 1,03), 50.000 (Pm/Mn \leq 1,03), 233.000 (Pm/Mn \leq 1,05), 600.000 (Pm/Mn \leq 1,05) y 900.000 (Pm/Mn \leq 1,05)) fabricado por Chemco Co., Ltd.

30 Los valores de Pm y Mn en términos de poliestireno se determinaron a partir de los gráficos obtenidos por medición del índice de refracción y Pm/Mn se calculó a partir de los mismos.

35 (5) *MVR-R*

Una (muestra) de policarbonato aromático secada a 130°C durante 5 horas se examinó con un aparato para medir el índice de fusión fabricado por Takara Thermister Instruments Co., Ltd., de acuerdo con JIS K7210. El valor de MVR-R se determinó usando la siguiente fórmula a partir del volumen de flujo en estado fundido por unidad de tiempo, medido a 280°C bajo una carga de 21,6 kg, MVR(21,6), y el volumen de flujo en estado fundido por unidad de tiempo se midió igualmente a 280°C bajo una carga de 2,16 kg, MVR (2,16).

$$\text{MVR-R} = \text{MVR}(21,6) / \text{MVR}(2,16) \quad \text{fórmula (8)}$$

(6) *Tonalidad (YI)*

50 Usando una máquina de moldeo por inyección, se obtuvo un objeto moldeado con las siguientes condiciones a partir de una (muestra) de policarbonato aromático secada a 130°C durante 5 horas.

55 Una lámina que tenía dimensiones de 100 mm X 100 mm X 3 mm (espesor) se obtuvo por inyección a 360°C. Esta lámina se examinó con un ensayador de color (SC-1-CH, fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.) para medir los valores tri-estímulo XYZ, que son valores absolutos de color. El valor de YI, es decir, un índice de amarilleamiento, se calculó usando la siguiente relación.

$$\text{YI} = (100/Y) \times (1,28 \times X - 1,06 \times Z)$$

60 Cuando mayor sea el valor de YI, más coloreado estará el objeto moldeado.

(7) *Tensión en Estado Fundido (mN)*

65 Una muestra secada a 130°C durante 5 horas se examinó con un reómetro capilar (fabricado por Toyo Seiki Ltd.) a 250°C y a una velocidad de extrusión de 10 mm/min y una velocidad de arrastre de 20 mm/min.

ES 2 341 329 T3

(8) Determinación del Compuesto Diéster Carbónico

Un aparato de cromatografía líquida de alto rendimiento equipado con un detector UV y una columna que empleaba una esfera μ -Bonder, fabricado por Waters Inc., se usó para la determinación usando acetonitrilo/solución acuosa de ácido acético como disolvente.

(9) Determinación de OH Terminal

Se realizó la determinación colorimétrica mediante el método de tetracloruro de titanio/ácido acético (método descrito en Macromol. Chem. 88, 215(1965)). El valor encontrado del peso de grupos de OH terminales respecto al peso de policarbonato se muestra en unidades de ppm.

(10) Resistencia Hidrolítica (Turbidez)

Usando una máquina de moldeo por inyección que tenía una temperatura del cilindro ajustada a 280°C, se moldeó una pieza de ensayo de 3 mm de espesor a partir de una (muestra) de gránulos de policarbonato secados a 130°C durante 5 horas. Esta pieza de ensayo se mantuvo en vapor de agua a 120°C durante 50 horas. La turbidez de esta pieza de ensayo se midió con el turbidímetro NDH 2000 (fabricado por Nippon Denshoku Kogyo K.K.) antes y después del tratamiento.

(11) Moldeo por Soplado

Una muestra secada a 130°C durante 5 horas se sometió a moldeo por soplado con B-30, fabricada por The Japan Steel Works, Ltd., a una temperatura del cilindro de 240 a 270°C y una temperatura del molde de 70°C para producir una botella de 18,9 litros (5 galones). De esta manera, se evaluó la capacidad de moldeo. Simultáneamente con esto, se puso la nariz cerca de la boca del objeto moldeado inmediatamente después del moldeo para olerlo. Las piezas de ensayo sobre las que no se observó olor se juzgaron como O, aquellas en las que el olor se observó ligeramente se juzgaron como Δ y aquellas en las que se observó un olor se juzgaron como X. Adicionalmente, después de dejar que el objeto moldeado se enfriara suficientemente a temperatura ambiente, se llenó con agua y se dejó caer desde una altura de 1,8 m sobre una placa de hierro. El objeto moldeado se examinó después para rotura.

Ejemplo 1

Un fundido preparado mezclando carbonato de difenilo y bisfenol A en una proporción molar dada (DPC/BPA = 1,040) en una atmósfera de gas nitrógeno se suministró continuamente a un caudal de 88,7 kg/h a través de un tubo de introducción de material de partida hasta un primer polimerizador con agitación vertical que tenía una capacidad de 100 l y se mantuvo a 220°C y $1,33 \times 10^4$ Pa. El grado de abertura de la válvula dispuesta en una línea de descarga de polímero en el fondo del polimerizador se controló de manera que diera como resultado un tiempo de residencia medio de 60 minutos y el nivel de líquido se mantuvo constante. Adicionalmente, simultáneamente con el suministro de la mezcla, se suministró continuamente una solución acuosa de carbonato de cesio como catalizador a una velocidad de 0,6 μ mol por mol de bisfenol A (1,2 μ mol en términos de cantidad de metal por mol de bisfenol A).

El líquido resultante de la polimerización y descargado del fondo del polimerizador se suministró posteriormente de forma continua sucesivamente a un segundo y tercer polimerizadores con agitación vertical (capacidad, 100 l) y un cuarto polimerizador horizontal (capacidad 150 l), y se descargó a través de la abertura de descarga de polímero en el fondo del cuarto polimerizador. Posteriormente, este polímero en el estado fundido se envió a una extrusora de doble tornillo y se amasó continuamente junto con p-tolueno sulfonato de butilo (en una cantidad de 4 veces por mol la cantidad de carbonato de cesio usado como catalizador) y se hizo pasar a través de un troquel y, de esta manera, se formó en hebras, que se cortaron con una cortadora para obtener gránulos. Las condiciones de reacción en el segundo a cuarto polimerizadores fueron: (240°C, $2,00 \times 10^3$ Pa, y 75 rpm) en el segundo polimerizador (270°C, 66,7 Pa y 75 rpm) en el tercer polimerizador y (285°C, 67 Pa, y 5 rpm) en el cuarto polimerizador. Las condiciones se regularon de manera que la temperatura y el grado de vacío aumentó y la velocidad de agitación disminuyó con el transcurso de la reacción. Durante la reacción, el nivel de líquido se controló de manera que el tiempo de residencia medio en el segundo a cuarto polimerizadores fue de 60 minutos y, simultáneamente con ello, el fenol que se generaba como subproducto se retiraba por destilación.

Se obtuvo un policarbonato que tiene un peso molecular promedio viscoso de 24.500. Este policarbonato se examinó para Pm/Mn, Mv/Mn', grado de ramificación, tonalidad (YI), tensión en estado fundido y adecuabilidad para moldeo por soplado. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

ES 2 341 329 T3

Ejemplos 2 y 3 y Ejemplos comparativos 1 a 3

La polimerización se realizó de la misma manera que en Ejemplo 1, excepto que se usaron las condiciones de producción mostradas en la Tabla 1. De esta manera, se produjeron policarbonatos aromáticos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1 (1)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Catalizador	Tipo	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	NaOH
	Concentración (μmol/BPA-mol)	0,6	0,7	1,5	2,5	1,5
	Concentración de metal alcalino (μmol/BPA-mol)	1,2	1,4	3	5	1,5
Primer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	220	220	220	220	220
	Presión, Pa,	1,33 X	1,33 X	1,33 X	1,33 X	1,33 X
	Tiempo de residencia, min	104	104	104	104	104
		60	60	60	60	60
Segundo polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	240	240	240	240	240
	Presión, Pa,	2,00 X	2,00 X	2,00 X	2,00 X	2,00 X
	Tiempo de residencia, min	103	103	103	103	103
		60	60	60	60	60
Tercer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	270	270	270	270	270
	Presión, Pa,	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
	Tiempo de residencia, min	60	60	60	60	60
Cuarto polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	285	285	285	285	285
	Presión, Pa,	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
	Tiempo de residencia, min	60	60	60	60	75
Pm/Mn		2,9	3	3,3	3,55	2,9
Mv		24.500	22.500	26.500	28.500	24.300
Mn*		11.950	11.920	12.500	12.950	12.150
Mv/Mn*		2,05	2,06	2,12	2,2	2,03
p		0,979	0,979	0,980	0,980	0,979
Grado de ramificación ρ(x10 ⁻²)	Método de medición	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
	Unidades estructurales de fórmula (10) (X10 ⁻²)	0,264	0,275	0,374	0,440	0,260

ES 2 341 329 T3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	
5	(% en moles)						
	Unidades estructurales de fórmula (11) ($\times 10^{-2}$)	0,060	0,068	0,105	0,135	0,057	
10	Unidades estructurales de fórmula (12) ($\times 10^{-2}$)	0,017	0,020	0,051	0,085	0,017	
15	Unidades estructurales de fórmula (13) ($\times 10^{-2}$)	0,017	0,020	0,051	0,085	0,017	
20	Suma de las unidades estructurales ramificadas ($\times 10^{-2}$)	0,358	0,383	0,0539	0,745	0,351	
25	α	0,0754	0,0801	0,114	0,156	0,0751	
30	MVR-R (g/min)/(g/min)	17	18	24,5	29,5	16,7	
	Tonalidad	YI	1,2	1,15	1,35	1,51	1,25
35	Tensión en estado fundido	mN	71	62	115	130	70
40	Adecuabilidad para moldeo por soplado	buena	buena	buena	buena	buena	
45	* Método de medición (A): Determinado a partir de los coeficientes de extinción molar de los compuestos de fórmulas (10) a (13).						

45

50

55

60

65

ES 2 341 329 T3

TABLA 1 (2)

		Ejemplo 6	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4
5						
10	Catalizador	K ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃	Cs ₂ CO ₃
	Tipo					
	Concentración (μmol/BPA-mol)	0,6	0,4	0,3	3,5	3
15	Concentración de metal alcalino (μmol/BPA-mol)	1,2	0,8	0,6	7	6
20	Primer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C Presión, Pa, Tiempo de residencia, min	220 1,33 X 104 60	220 1,33 X 104 60	220 1,33 X 104 60	220 1,33 X 104 60
25	Segundo polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C Presión, Pa, Tiempo de residencia, min	240 2,00 X103 103 60	240 2,00 X 103 60	240 2,00 X 103 60	240 2,00 X 103 60
30	Tercer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C Presión, Pa, Tiempo de residencia, min	270 66,7 60	270 66,7 60	270 66,7 60	270 66,7 60
35	Cuarto polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C Presión, Pa, Tiempo de residencia, min	285 66,7 60	305 67,0 60	305 50,0 160	285 400,0 60
40						
45	Pm/Mn	2,9	2,7	2,5	4,75	4,6
50	Mv	24.600	24.400	22.000	24.700	22.000
	Mn*	12.000	14.350	12.900	14.100	12.430
	Mv/Mn*	2,05	1,7	1,55	3,75	3,6
55	p	0,979	0,982	0,980	0,982	0,980
60	Método de medición	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)

65

ES 2 341 329 T3

		Ejemplo 6	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4	
5	Grado de ramificación $\rho(x10^{-2})$ (% en moles)	Unidades estructurales de fórmula (10) ($X10^{-2}$)	0,268	0,095	0,088	0,550	0,440
10		Unidades estructurales de fórmula (11) ($X10^{-2}$)	0,060	0,009	0,008	0,180	0,135
15		Unidades estructurales de fórmula (12) ($X10^{-2}$)	0,019	0,003	0,002	0,306	0,272
20		Unidades estructurales de fórmula (13) ($X10^{-2}$)	0,019	0,003	0,002	0,306	0,272
25		Suma de las unidades estructurales ramificadas ($X10^{-2}$)	0,366	0,110	0,099	1,342	1,119
30							
35	α	0,0772	0,0295	0,0238	0,2660	0,2098	
	MVR-R	(g/min)/(g/min)	17,2	12,2	11,1	48	46
	Tonalidad	YI	1,25	2,71	2,5	4,5	3,9
40	Tensión en estado fundido	mN	73	28	21	171	155
45	Adecuabilidad para moldeo por soplado		buena	mala	mala	mala	mala
50	* Método de medición (A): Determinado a partir de los coeficientes de extinción molar de los compuestos de fórmulas (10) a (13).						

55

60

65

ES 2 341 329 T3

Ejemplos 7 a 11

Se produjeron policarbonatos aromáticos de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la polimerización se realizó en las condiciones mostradas en la Tabla 2 y que después de la adición de p-tolueno sulfato de butilo a la extrusora de doble tornillo, se añadieron un colorante y tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfito al 0,01% en peso (Adeka Stab 2112, fabricado por Asahi Denka K.K.) como un estabilizador del compuesto de fósforo a la extrusora de doble tornillo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2(1)

		Ejemplo 7	Ejemplo 8
Catalizador	Tipo	Cs_2CO_3	Cs_2CO_3
	Concentración. $\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$	0,8	0,8
	Concentración de metal alcalino, $\mu\text{mol}/\text{BPA-mol}$	1,6	1,6
Proporción molar DPC/BPA	Temperatura, °C	1,040	1,040
	Presión, Pa,		
	Tiempo de residencia, min		
Primer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	220	220
	Presión, Pa,	$1,33 \times 10^4$	$1,33 \times 10^5$
	Tiempo de residencia, min	60	60
Segundo polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	240	240
	Presión, Pa,	$2,00 \times 10^3$	$2,00 \times 10^4$
	Tiempo de residencia, min	60	60
Tercer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	270	270
	Presión, Pa,	66,7	66,7
	Tiempo de residencia, min	60	60
Cuarto polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	285	285
	Presión, Pa,	66,7	66,7
	Tiempo de residencia, min	60	60
Pm/Mn		3,1	3,1
Mv		25.500	25.500
Mn*		12.260	12.260
Mv/Mn*		2,08	2,08
p		0,979	0,979
	Método de medición	(A)	(A)

ES 2 341 329 T3

		Ejemplo 7	Ejemplo 8
5	Unidades estructurales de fórmula (10) ($\times 10^{-2}$)	0,290	0,290
	Unidades estructurales de fórmula (11) ($\times 10^{-2}$)	0,082	0,082
10	Grado de ramificación $\rho(\times 10^{-2})$ (% en moles)	0,025	0,025
	Unidades estructurales de fórmula (12) ($\times 10^{-2}$)	0,025	0,025
15	Unidades estructurales de fórmula (13) ($\times 10^{-2}$)	0,025	0,025
	Suma de las unidades estructurales ramificadas ($\times 10^{-2}$)	0,422	0,422
20	α	0,0898	0,0898
	MVR-R (g/min)/(g/min)	21	21
25	Cantidad de DPC residual	ppm en peso	40
	Cantidad de OH terminal	ppm en peso	900
30	Colorante	ppm en peso	
	Azul de Ftalocianina	0	0
35	Tinte de antraquinona	0	5
	Ultramarino	0	0
	Tonalidad	YI	1,25
40	HEZE	Antes del ensayo de hidrólisis (%)	1
		Después del ensayo de hidrólisis (%)	3
45	Tensión en estado fundido	mN	80
	Adecuabilidad para moldeo por soplado	buena	buena
50	Ensayo de caída de botella	○	○
55	Olor	○	○
60	<p>* Método de medición (A): Determinado a partir de los coeficientes de extinción molar de los compuestos de fórmulas (10) a (13).</p> <p>Azul de Ftalocianina: CROMOPHTAL Blue 4GNP (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co.)</p> <p>Tinte de antraquinona: MACROLEX VIOLET 3R (fabricado por BAYER)</p> <p>Ultramarino : N° 3000 (fabricado por Daiichi Kasei Kogyo Co., Ltd.) tratado con silicona</p>		

65

ES 2 341 329 T3

TABLA 2 (2)

		Ejemplo 9	Ejemplo 10
5	Catalizador Tipo Concentración $\mu\text{mol/BPA-mol}$ Concentración de metal alcalino $\mu\text{mol/BPA-mol}$	Cs_2CO_3	Cs_2CO_3
10		0,8	0,8
15		1,6	1,6
15	Proporción molar DPC/BPA	1,050	1,050
20	Primer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	220
25		Presión, Pa,	1,33 X 105
30		Tiempo de residencia, min	60
25	Segundo polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	240
30		Presión, Pa,	2,00 X 104
35		Tiempo de residencia, min	60
30	Tercer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	270
35		Presión, Pa,	66,7
40		Tiempo de residencia, min	60
35	Cuarto polimerizador con agitación vertical	Temperatura, °C	285
40		Presión, Pa,	66,7
45		Tiempo de residencia, min	60
40	Pm/Mn	3,1	3,1
45	Mv	25.500	25.500
50	Mn*	12.260	12.260
55	Mv/Mn*	2,08	2,08
60	p	0,979	0,979
65	Método de medición	(A)	(A)

ES 2 341 329 T3

		Ejemplo 9	Ejemplo 10
5	Unidades estructurales de fórmula (10) ($\times 10^{-2}$)	0,290	0,290
	Unidades estructurales de fórmula (11) ($\times 10^{-2}$)	0,082	0,082
10	Grado de ramificación $\rho(\times 10^{-2})$ (% en moles)	0,025	0,025
	Unidades estructurales de fórmula (12) ($\times 10^{-2}$)	0,025	0,025
15	Unidades estructurales de fórmula (13) ($\times 10^{-2}$)	0,025	0,025
	Suma de las unidades estructurales ramificadas ($\times 10^{-2}$)	0,422	0,422
20	α	0,0898	0,0898
	MVR-R (g/min)/(g/min)	21	21
25	Cantidad de DPC residual	ppm en peso	100
	Cantidad de OH terminal	ppm en peso	500
30	Colorante	ppm en peso	
	Azul de Ftalocianina	20	0
35	Tinte de antraquinona	0	0
	Ultramarino	0	200
40	Tonalidad	YI	-30,9
	HEZE	Antes del ensayo de hidrólisis (%)	1
45		Después del ensayo de hidrólisis (%)	3
	Tensión en estado fundido	mN	80
50	Adecuabilidad para moldeo por soplado	buena	buena
55	Ensayo de caída de botella	○	○
	Olor	○	X
60	* Método de medición (A): Determinado a partir de los coeficientes de extinción molar de los compuestos de fórmulas (10) a (13).		
	Azul de Ftalocianina: CROMOPHTAL Blue 4GNP (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co.)		
	Tinte de antraquinona: MACROLEX VIOLET 3R (fabricado por BAYER)		
65	Ultramarino : N° 3000 (fabricado por Daiichi Kasei Kogyo Co., Ltd.) tratado con silicona		

ES 2 341 329 T3

TABLA 2 (3)

5		Ejemplo 11
	Catalizador	Tipo Concentración, $\mu\text{mol/BPA-mol}$ Concentración de metal alcalino, $\mu\text{mol/BPA-mol}$
10		Cs_2CO_3 2 4
	Proporción molar DPC/BPA	1,030
15	Primer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$ Presión, Pa, Tiempo de residencia, min
20		220 $1,33 \times 10^5$ 60
	Segundo polimerizador con agitación vertical	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$ Presión, Pa, Tiempo de residencia, min
25		240 $2,00 \times 10^4$ 60
	Tercer polimerizador con agitación vertical	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$ Presión, Pa, Tiempo de residencia, min
30		270 66,7 60
	Cuarto polimerizador con agitación vertical	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$ Presión, Pa, Tiempo de residencia, min
35		285 150,0 60
	Pm/Mn	3,4
	Mv	23.400
40	Mn*	10.880
	Mv/Mn*	2,15
45	p	0,977

50

55

60

65

ES 2 341 329 T3

		Ejemplo 11	
5	Grado de ramificación $\rho(x10^{-2})$ (% en moles)	Unidades estructurales de fórmula (10) ($X10^{-2}$)	0,408
		Unidades estructurales de fórmula (11) ($X10^{-2}$)	0,117
10		Unidades estructurales de fórmula (12) ($X10^{-2}$)	0,063
		Unidades estructurales de fórmula (13) ($X10^{-2}$)	0,063
		Suma de las unidades estructurales ramificadas ($X10^{-2}$)	0,651
	α	0,1186	
15	MVR-R	(g/min)/(g/min)	29,3
	Cantidad de DPC residual	ppm en peso	500
20	Cantidad de OH terminal	ppm en peso	300
25	Colorante Azul de Ftalocianina Tinte de antraquinona Ultramarino	ppm en peso	
			20
			0
30			0
	Tonalidad	YI	1,47
35	HEZE	Antes del ensayo de hidrólisis (%)	1
		Después del ensayo de hidrólisis (%)	-
	Tensión en estado fundido	mN	93
40	Adecuabilidad para moldeo por soplado		buena
45	Ensayo de caída de botella		X
	Olor		X
50	* Método de medición (A): Determinado a partir de los coeficientes de extinción molar de los compuestos de fórmulas (10) a (13).		
	Azul de Ftalocianina: CROMOPHTAL Blue 4GNP (fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co.)		
55	Tinte de antraquinona: MACROLEX VIOLET 3R (fabricado por BAYER)		
	Ultramarino : N° 3000 (fabricado por Daiichi Kasei Kogyo Co., Ltd.) tratado con silicona		

60 Aunque la invención se ha descrito en detalle y con referencia a realizaciones específicas de la misma, resultará evidente para un experto en la materia que pueden hacerse diversos cambios y modificaciones a la misma sin alejarse del espíritu y alcance de la misma.

65 Esta solicitud se basa en una Solicitud de Patente Japonesa presentada el 22 de abril de 2002 (Solicitud N° 2002-119514) y una Solicitud de Patente Japonesa presentada el 20 de noviembre de 2002 (Solicitud N° 2002-337099), cuyos contenidos se incorporan en este documento por referencia.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con la invención, el policarbonato aromático tiene una fluidez mejorada a alta carga y una tonalidad satisfactoria. El policarbonato, por lo tanto, es adecuado para su uso en el procesamiento por moldeo por extrusión e inyección, especialmente en aplicaciones tales como piezas huecas formadas por moldeo por soplado, que necesitan un material que tenga una alta resistencia en estado fundido y que de un extruido con una retención de forma excelente, paneles grandes y láminas formadas por extrusión de perfil.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

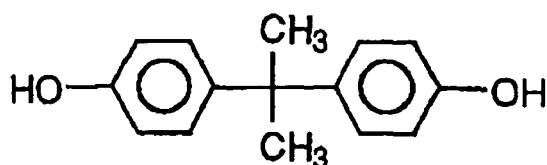
1. Una composición de policarbonato aromático que comprende un policarbonato aromático, un compuesto diéster carbónico y un tinte, en la que

dicho policarbonato aromático se obtiene por el método de transesterificación y tiene un peso molecular promedio viscoso de 16.000 o mayor,

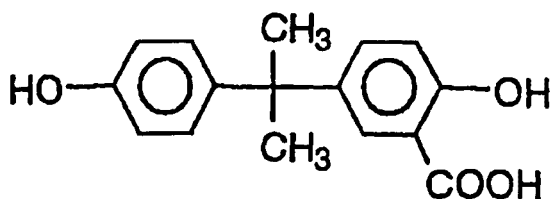
la proporción del peso molecular promedio en peso (Pm) al peso molecular promedio número (Mn) medida por cromatografía de permeación en gel y calculada para un patrón de poliestireno (Pm/Mn) está en el intervalo de 2,8 a 4,5, la proporción del número de moles de todas las unidades estructurales derivadas de las siguientes fórmulas (10) a (13) y 1 mol de la unidad estructural derivada de la siguiente fórmula general (9), medida por HPLC después de la hidrólisis alcalina y determinada a partir de los coeficientes de extinción de sustancias patrón para los compuestos respectivos, es mayor del 0,3% en moles y no mayor del 0,95% en moles,

el contenido del compuesto diéster carbónico es 200 ppm en peso o menor y

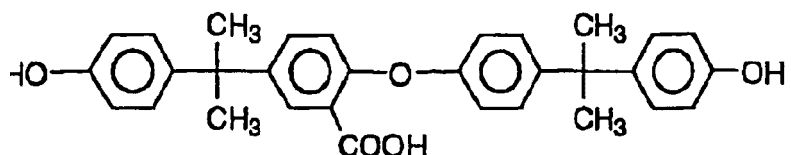
dicho tinte es uno o más compuestos seleccionados entre tintes de Azul de Ftalocinina y tintes de antraquinona, siendo el contenido del tinte de 0,01 ppm en peso a 100 ppm en peso:



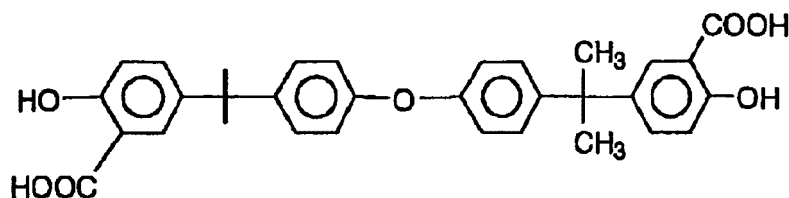
fórmula (9)



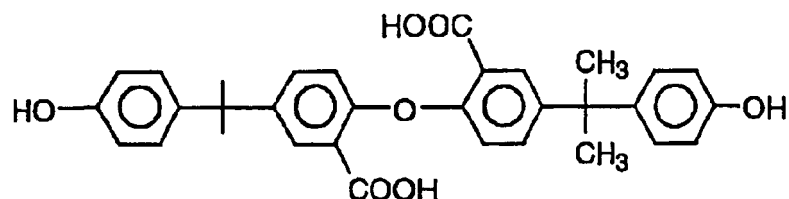
fórmula (10)



fórmula (11)



fórmula (12)



fórmula (13)

ES 2 341 329 T3

2. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido del compuesto diéster carbónico es de 100 ppm en peso o menor.

3. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido del compuesto diéster carbónico es de 60 ppm en peso o menor.

4. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que en dicho policarbonato aromático, la proporción del peso molecular promedio viscoso (Mv) calculado usando la siguiente fórmula (2) al peso molecular promedio número (Mn') calculado a partir del número de todos los extremos moleculares (Mv/Mn') está en el intervalo de 1,8 a 3,5:

$$\eta_{\text{esp}}/C = [\eta] \times (1 + 0,28\eta_{\text{esp}}) \quad \text{fórmula (2)}$$

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-4} \times (Mv)^{0,83}$$

(en la que η_{esp} es la viscosidad específica de una solución en cloruro de metileno de la resina de policarbonato medida a 20°C y C es la concentración de esta solución de cloruro de metileno, siendo la solución de cloruro de metileno una que tenga una concentración de resina de policarbonato de 0,6 g/dl).

5. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que en dicho policarbonato aromático, el valor representado por α en la siguiente fórmula (7) está en el intervalo de 0,003 a 0,3:

$$\alpha = p^2 \rho / [1 - p^2 (1 - \rho)] \quad \text{fórmula (7)}$$

(en la que α representa la probabilidad de que un extremo molecular sea una unidad ramificada; p representa la probabilidad de que se produzcan n cadenas y ρ representa el número de unidades ramificadas).

6. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el valor representado por dicho α es de 0,05 a 0,2.

7. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el valor representado por dicho α es de 0,06 a 0,15.

8. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el peso molecular promedio viscoso de dicho policarbonato aromático es de 24.000 o mayor.

9. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la proporción de caudal (MVR-R) del policarbonato aromático, como se representa mediante la siguiente fórmula (8) y se determina de acuerdo con JIS K7210, está en el intervalo de 15 a 45:

$$MVR-R = MVR(21,6) / MVR(2,16) \quad \text{fórmula (8)}$$

10. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la proporción del número de moles de la unidad estructural derivada de la fórmula (12) a 1 mol de la unidad estructural derivada de la fórmula (9), medida por HPLC después de la hidrólisis alcalina, es del 0,0001 al 0,15% en moles.

11. La composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la proporción del número de moles de la unidad estructural derivada de la fórmula (13) a 1 mol de la unidad estructural derivada de la fórmula (9), medida por HPLC después de la hidrólisis alcalina, es del 0,0001 a 0,15% en moles.

12. Un recipiente hueco obtenido por moldeo por soplado de la composición de policarbonato aromático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. El recipiente hueco de acuerdo con la reivindicación 12, que es una botella para un producto lácteo, una botella para un refresco o una botella para agua.