

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 836 302**

51 Int. Cl.:

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2012 PCT/JP2012/083924**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13100072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2012 E 12861519 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020 EP 2799464**

54 Título: **Método para la producción continua de resina de policarbonato de alto peso molecular**

30 Prioridad:

28.12.2011 JP 2011287048

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

24.06.2021

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 836 302 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 para la producción continua de resina de policarbonato de alto peso molecular

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un nuevo método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular que comprende un procedimiento para una reacción continua altamente polimerizante entre un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático.

10 Más precisamente, la presente invención se refiere a un método para la producción continua para obtener una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un rendimiento excelente, que comprende un procedimiento para producir un prepolímero de policarbonato aromático y un procedimiento de alta polimerización para unir el prepolímero de policarbonato aromático así obtenido con un agente de unión que se compone de un compuesto de diol alifático, en el que la reacción de unión y altamente polimerizante entre el prepolímero de policarbonato aromático y el agente de unión se lleva a cabo rápidamente.

Antecedentes de la técnica

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

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

Mientras tanto, como método para producir policarbonato a partir de un compuesto dihidroxilado aromático y carbonatos de diarilo, se conoce desde hace mucho tiempo un método de polimerización en estado fundido en el que, por ejemplo, se polimerizan bisfenol A y carbonato de difenilo mediante una reacción de transesterificación en condiciones de fusión mientras se retira un compuesto monohidroxilado aromático como subproducto, tal como fenol en el caso de bisfenol A y carbonato de difenilo. A diferencia del método de polimerización interfacial, el método de polimerización en estado fundido tiene ventajas tales como la no utilización de disolventes. Sin embargo, tiene el siguiente problema esencial:

40 A medida que avanza la polimerización, la viscosidad del polímero en el sistema aumenta drásticamente para dificultar la retirada eficiente de los compuestos monohidroxilados aromáticos como subproductos del sistema, lo que provocaría que la disminución de la tasa de reacción hasta un nivel extremadamente bajo para dificultar el aumento del grado de polimerización. Por tanto, es necesario desarrollar un método eficaz para producir una resina de policarbonato aromático de alto peso molecular usando polimerización en estado fundido.

Con el fin de resolver el problema anterior, se han estudiado diversos intentos para extraer un compuesto monohidroxilado aromático a partir de un polímero en condiciones de alta viscosidad (documento de patente 1; publicación de solicitud de patente japonesa examinada n.º S50-19600, documento de patente 2; publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H02-153923, documento de patente 3; patente estadounidense n.º 5.521.275).

55 Sin embargo, estos métodos divulgados en los documentos anteriores no podrían aumentar suficientemente el peso molecular del policarbonato. Los métodos anteriores para aumentar el peso molecular usando catalizador en gran cantidad (documento de patente 2, documento de patente 3) o usando condiciones estrictas tales como aplicar una alta cizalladura (documento de patente 1) pueden provocar problemas que podrían tener una influencia significativa en el polímero, tal como como el deterioro del tono o el avance de una reacción de reticulación.

60 También se proporcionan métodos para aumentar el grado de polimerización del policarbonato mediante la adición de un acelerador de polimerización o un agente de unión al sistema de reacción de polimerización en estado fundido (documento de patente 4; patente europea n.º 0 595 608, documento de patente 5; patente estadounidense n.º 5.696.222, documento de patente 6; patente japonesa n.º 4.112.979, documento de patente 7; publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de la solicitud PCT) n.º 2008-514754, documento de patente 8; patente japonesa n.º 4286914, documento de patente 9; publicación de solicitud de patente japonesa examinada n.º H06-94501, documento de patente 10; publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2009-102536).

Aunque los propósitos no son exactamente los mismos, ya se habían propuesto métodos para añadir compuestos de diol al sistema de reacción de compuestos dihidroxilados y carbonatos de diéster (documento de patente 11; patente japonesa n.º 3317555, documento de patente 12; patente japonesa n.º 3301453).

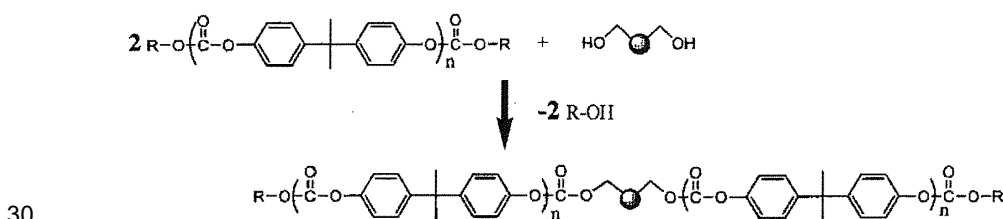
5 Además, como método para polimerizar altamente un policarbonato, se propone unir un policarbonato de bajo peso molecular con un monómero de carbonato (documento de patente 13; patente japonesa n.º 2810548) o añadir un compuesto de carbonato cíclico al sistema de reacción (documento de patente 14; patente japonesa n.º 3271353).

10 Sin embargo, los métodos mencionados anteriormente tienen problemas, tales como que son insuficientes en el aumento del grado de polimerización o pueden provocar el deterioro de las propiedades que originalmente tiene la resina de policarbonato así obtenida, tales como estabilidad térmica, resistencia al impacto y propiedad de color.

15 Tal como se mencionó anteriormente, los métodos convencionales para producir policarbonato aromático de alto peso molecular tienen muchos problemas, y aún existen fuertes demandas de desarrollar un método de producción mejorado que permita el aumento del peso molecular de la resina de policarbonato aromático de manera satisfactoria a la vez que se mantienen las excelentes cualidades que originalmente tiene una resina de policarbonato.

20 Los presentes inventores habían encontrado un método para producir una resina de policarbonato aromático de alto peso molecular que permite alcanzar un peso molecular suficientemente alto a la vez que se mantienen las excelentes cualidades que originalmente tiene una resina de policarbonato (documento de patente 15; documento WO2011/062220). Este es un método de alta polimerización llevando a cabo una reacción de copolimerización entre un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una baja concentración de grupos hidroxilo terminales con un agente de unión que se compone de un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica para unirse entre sí. Según el método, puede obtenerse una resina de policarbonato lo suficientemente altamente polimerizada que tiene las propiedades que originalmente tiene una resina de policarbonato aromático. El esquema de reacción específico de la reacción de unión y altamente polimerizante usando el compuesto de diol alifático puede describirse a continuación:

[Fórmula química 1]



35 El procedimiento de una reacción de unión y altamente polimerizante entre un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático puede describirse como un procedimiento para producir un copolímero de un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático. En el caso de producir un copolímero mediante una reacción de copolimerización continua de comonomeros, es común que todos los materiales de partida, tales como comonomeros o componentes de reacción, se mezclen bien de antemano en una mezcladora a temperatura ambiente durante un tiempo relativamente largo, y luego se transfiera la mezcla a un reactor para someterse a una reacción de copolimerización. En particular, en el caso habitual de llevar a cabo una reacción de transesterificación en el momento de producir una resina de policarbonato aromático, se usa en muchos casos un reactor horizontal con agitación que tiene una gran área de superficie reactiva para fomentar la reacción potenciando el efecto desgasificante de fenol como subproducto. Sin embargo, dado que el poder de mezclado del reactor horizontal con agitación no es tan alto, lo más habitual es que los componentes de reacción se introduzcan al reactor horizontal con agitación después de haberse mezclado bien.

45 Sin embargo, en el caso de llevar a cabo una alta polimerización mediante una reacción de unión entre el prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente y un compuesto de diol alifático que tiene una estructura específica, dado que la tasa de reacción del prepolímero con el compuesto de diol alifático es alta y la reacción de unión se fomenta de una manera extremadamente rápida, la reacción de unión se fomentará inmediatamente después de poner en contacto o mezclar el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático, y el prepolímero se uniría entre sí para polimerizarse altamente a medida que avanza la producción de subproductos tales como fenol.

55 Por tanto, en el caso de llevar a cabo una producción continua de la resina de policarbonato de alto peso molecular mencionada anteriormente a gran escala, cuando los materiales de partida se agitan y mezclan en una mezcladora a presión normal de manera convencional, por el contrario, puede producirse una reacción de escisión de la cadena principal de prepolímeros por los subproductos producidos mientras tanto para provocar el deterioro del peso molecular.

5 En el caso de producir la resina de policarbonato en una escala relativamente pequeña, tal como usando un procedimiento discontinuo, dado que el tiempo de disolución y agitación de los materiales es corto, puede recogerse una resina de policarbonato de alto peso molecular como producto sin someterse a la reacción de escisión de la cadena principal de prepolímeros tan seriamente. Sin embargo, en el caso de una producción continua, que es un método industrial a gran escala, en general, la reacción de transesterificación puede producirse durante el mezclado de los materiales en una mezcladora y, como resultado, mientras se fomenta la reacción de unión, también se fomenta la reacción de escisión de la cadena principal de prepolímeros por los subproductos.

10 Una vez que se fomenta la reacción de escisión de la cadena principal de prepolímeros, sería necesario llevar a cabo la reacción del prepolímero de policarbonato aromático de bajo peso molecular entre sí para aumentar el peso molecular, lo que conlleva mucho tiempo. Como resultado, con el fin de lograr un peso molecular suficientemente alto, podría ser necesario retener la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante durante mucho tiempo. Cuando el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor es largo, puede producirse un deterioro de la calidad de la resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida, tal como un aumento del grado de ramificación o un índice de viscosidad estructural determinado (valor N) determinado a continuación, la aparición de una coloración significativa y el deterioro del tono y el aumento de estructuras de diferentes tipos.

20 Por tanto, con respecto al método de producción continua industrial de la resina de policarbonato de alto peso molecular mencionada anteriormente a gran escala, se requiere inhibir el avance de la reacción de escisión y acortar el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante durante el procedimiento para llevar a cabo la reacción de unión y altamente polimerizante del prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático.

25 Mientras tanto, ya se conoce una polimerización continua de múltiples etapas, en la que se disponen en tándem múltiples recipientes de polimerización (documento de patente 16; publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2009-161745, documento de patente 17; publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2010-150540, documento de patente 18; publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2011-6553). Sin embargo, no existe ninguna propuesta para emplear una polimerización continua de múltiples etapas en un procedimiento para producir resina de policarbonato altamente polimerizada llevando a cabo una reacción de unión entre un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático en la que se proporcione una mejora para inhibir el avance de la reacción de escisión por los subproductos y acortar el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante.

35 **Documentos de la técnica anterior**

Documentos de patente

- 40 Documento de patente 1: publicación de solicitud de patente japonesa examinada n.º S50-19600
- Documento de patente 2: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H02-153923
- Documento de patente 3: patente estadounidense n.º 5.521.275
- 45 Documento de patente 4: patente europea n.º 0 595 608
- Documento de patente 5: patente estadounidense n.º 5.696.222
- Documento de patente 6: patente japonesa n.º 4112979
- 50 Documento de patente 7: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada (traducción de la solicitud PCT) n.º 2008-514754
- Documento de patente 8: patente japonesa n.º 4286914
- 55 Documento de patente 9: publicación de solicitud de patente japonesa examinada n.º H06-94501
- Documento de patente 10: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2009-102536
- Documento de patente 11: patente japonesa n.º 3317555
- 60 Documento de patente 12: patente japonesa n.º 3301453
- Documento de patente 13: patente japonesa n.º 2810548
- 65 Documento de patente 14: patente japonesa n.º 3271353

Documento de patente 15: documento WO2011/062220

Documento de patente 16: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2009-161745

5 Documento de patente 17: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2010-150540

Documento de patente 18: publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º 2011-006553

10 **Divulgación de la invención**

Problemas que van a resolverse mediante la invención

15 El problema que va a resolverse mediante la presente invención es proporcionar un método mejorado para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular que comprende un procedimiento para llevar a cabo una reacción continua altamente polimerizante de un prepolímero de un policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático, en el que se inhibe el avance de la reacción de escisión de una cadena principal del prepolímero por los subproductos y se fomenta la reacción continua altamente polimerizante, por lo que puede producirse una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene excelentes cualidades.

20 **Medios para resolver los problemas**

25 Como resultado de los estudios intensivos para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han encontrado que los problemas anteriores pueden resolverse llevando a cabo una alimentación continua del compuesto de diol alifático a una presión reducida extremadamente limitada en el procedimiento para llevar a cabo una reacción altamente polimerizante de un prepolímero de policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático, y así completaron la presente invención.

30 Es decir, la presente invención se refiere a un método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular de la siguiente manera:

1) Un método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular, que comprende

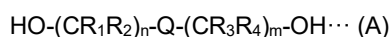
35 un procedimiento (A) para producir un prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de policondensación de un compuesto dihidroxilado aromático con carbonato de diéster en un reactor de policondensación y

40 un procedimiento (B) para llevar a cabo una reacción de unión y altamente polimerizante de dicho prepolímero de policarbonato aromático producido mediante dicho procedimiento (A) con un compuesto de diol alifático en un reactor de unión y altamente polimerizante, en el que dicho prepolímero de policarbonato aromático producido mediante dicho procedimiento (A) se alimenta de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante mientras que dicho compuesto de diol alifático se alimenta de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante a presión reducida de 1333 Pa (10 torr) o menos.

45 2) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que el tiempo de retención de la mezcla de reacción en dicho reactor de unión y altamente polimerizante es de 60 minutos o menos.

50 3) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que dicho compuesto de diol alifático es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A):

[Fórmula química 2]



55 en la que "Q" representa un grupo hidrocarbonado que tiene al menos 3 átomos de carbono que pueden contener un átomo de un tipo diferente; R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R₁ y R₂ y al menos uno de R₃ y R₄ se seleccionen cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y dicho grupo hidrocarbonado alifático; "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 10 o "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10 en el caso de que Q no contenga grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a los grupos hidroxilo terminales.

65 4) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 3), en el que dicho compuesto de diol alifático es un compuesto de diol primario.

5) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que dicho compuesto de diol alifático tiene un punto de ebullición a presión normal de 240°C o mayor.

5 6) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que dicho prepolímero de policarbonato aromático obtenido mediante dicho procedimiento (A) tiene una concentración de grupos hidroxilo terminales de 1.500 ppm o menos.

10 7) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que dicha resina de policarbonato de alto peso molecular tiene un índice de viscosidad estructural (valor N), representado por la siguiente fórmula matemática (I), de 1,30 o menos:

[Fórmula matemática 1]

15
$$\text{valor N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \quad (I)$$

en la que Q160 representa un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280°C y carga de 160 kg y Q10 representa un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280°C y carga de 10 kg.

20 8) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que el peso molecular promedio en peso de dicha resina de policarbonato de alto peso molecular ("Mw_{hp}"), el peso molecular promedio en peso de dicho prepolímero de policarbonato aromático obtenido mediante dicho procedimiento (A) ("Mw_{pp}") y el tiempo de retención ("RT"; min) de la mezcla de reacción en dicho reactor de unión y altamente polimerizante en dicho procedimiento (B) se representan por la siguiente fórmula matemática (IV), en la que k', que representa la cantidad aumentada del peso molecular promedio en peso por minuto, es de 500 o más.

[Fórmula matemática 2]

30
$$k' = (Mw_{hp} - Mw_{pp}) / RT \quad \dots (IV)$$

9) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que dicho reactor de unión y altamente polimerizante es un reactor horizontal con agitación multiaxial que tiene varios ejes de agitación, en el que

35 al menos uno de dichos ejes de agitación que tiene un árbol giratorio horizontal y palas de agitación montadas de manera aproximadamente ortogonal sobre dicho árbol giratorio horizontal que son independientes entre sí, con L/D en el intervalo de desde 1 hasta 15, en el que L es la longitud de dicho árbol giratorio horizontal eje y D es el diámetro de rotación de dichas palas de agitación, y

40 que tiene una entrada de alimentación de dicho prepolímero de policarbonato aromático y, en el lado opuesto del mismo, una salida de extracción de dicha resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida.

45 10) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), en el que dicho reactor de unión y altamente polimerizante es un reactor de amasado horizontal multiaxial que tiene varios árboles de agitación de tipo husillo continuos con L/D en el intervalo de desde 20 hasta 100, en el que L es la longitud de dichos árboles de agitación y D es el diámetro de rotación, y tiene una entrada de alimentación de dicho prepolímero de policarbonato aromático y, en el lado opuesto del mismo, una salida de extracción de dicha resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida.

50 11) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), la viscosidad de dicho compuesto de diol alifático en el momento de alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante está en el intervalo de desde 0,1 hasta 10.000 poise.

55 12) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), dicho compuesto de diol alifático se somete a un tratamiento de deshidratación para tener un contenido de agua del 3% en peso o menos antes de alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante.

60 13) El método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según el punto 1), la cantidad de alimentación por unidad de tiempo del compuesto de diol alifático que va a alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante es de 0,01 a 1,0 veces (razón molar) basándose en la cantidad total de grupos terminales de la cantidad de alimentación por unidad de tiempo del prepolímero de policarbonato aromático que va a alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante.

Efecto de la invención

65 La reacción del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático de la presente invención es

tan rápida que, cuando se usan métodos convencionales, la desgasificación de subproductos tales como fenol sería insuficiente y se produciría el avance de la reacción de escisión de la cadena principal del prepolímero por los subproductos. Por tanto, con el fin de lograr un alto peso molecular, sería necesario retener la mezcla de reacción en el reactor durante mucho tiempo.

5 Según la presente invención, por otro lado, en el procedimiento para llevar a cabo la reacción de unión y altamente polimerizante del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático, el compuesto de diol alifático se alimenta de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante directamente a vacío extremadamente alto, que es la condición a presión reducida de 1333 Pa (10 torr) o menos, mediante lo cual se desgasifican rápidamente subproductos tales como fenol, lo que permite fomentar la reacción de unión a la vez que se inhibe el avance de la reacción de escisión de la cadena principal del prepolímero por los subproductos y se acorta el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante.

10 Los compuestos de diol alifático que tienen puntos de ebullición relativamente altos tienen una volatilidad relativamente baja. Por consiguiente, en el procedimiento para producir una resina de policarbonato de alto peso molecular a partir de un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto de diol alifático, al emplear un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición relativamente alto, puede inhibirse al mínimo la desgasificación del compuesto de diol alifático y, como resultado, puede evitarse la necesidad de un uso excesivo del mismo. Por tanto, existe una ventaja económica cuando se lleva a cabo una producción continua de manera industrial.

15 Según el método de la presente invención tal como se describió anteriormente, puede obtenerse una resina de policarbonato de alto peso molecular de alta calidad que tiene un peso molecular suficientemente alto, que tiene un valor N bajo, un tono excelente y un bajo contenido de estructuras de diferentes tipos mediante un método económicamente eficiente.

25 **Breve descripción de los dibujos**

[Figura 1]

30 La figura 1 muestra un esquema de una realización del equipo de fabricación que va a usarse para el método de producción de la presente invención, que es el equipo de fabricación usado en el ejemplo 1.

[Figura 2]

35 La figura 2 muestra un esquema del equipo de fabricación usado en el ejemplo comparativo 1.

[Figura 3]

40 La figura 3 muestra un gráfico que muestra la relación entre el tiempo de retención y Mw según los ejemplos 1, 3, 6 y los ejemplos comparativos 1, 5, 6.

[Figura 4]

45 La figura 4 muestra un gráfico que muestra la relación entre el tiempo de retención y el valor N según los ejemplos 1, 3, 6 y los ejemplos comparativos 1, 5, 6.

[Figura 5]

50 La figura 5 muestra un gráfico que muestra la relación entre el tiempo de retención y el valor YI según los ejemplos 1, 3, 6 y los ejemplos comparativos 1, 5, 6.

Modo(s) para llevar a cabo la invención

55 El método de producción de la presente invención, que usa un compuesto dihidroxilado aromático y un carbonato de diéster como materiales de partida, comprende un procedimiento de policondensación (A) para producir un prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de policondensación (o una reacción de transesterificación) de dichos materiales de partida, y un procedimiento (B) para llevar a cabo una reacción de unión y altamente polimerizante de dicho prepolímero de policarbonato aromático producido mediante dicho procedimiento (A) con un compuesto de diol alifático.

60 El procedimiento (B) es un procedimiento para unir el prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático para llevar a cabo una alta polimerización que puede describirse como un procedimiento de copolimerización usando el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático como comonomeros.

65 El método de producción de la presente invención puede comprender adicionalmente procedimientos convencionales

tales como un procedimiento de regulación de los principales materiales de partida, en el que se regulan los principales materiales de partida, tales como compuestos dihidroxilados aromáticos y carbonato de diéster, un procedimiento de desgasificación y retirada de subproductos de reacción y/o materiales sin reaccionar en la mezcla de reacción después de la finalización de los procedimientos (A) y/o (B), un procedimiento de adición de aditivos, tales como un estabilizador de calor, un agente de desmoldeo y materiales colorantes, y un procedimiento para granular la resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida para dar gránulos que tienen un diámetro deseado, en combinación con los procedimientos anteriores (A) y (B). Además, un procedimiento de regulación de un agente de unión en el que el compuesto de diol alifático que es el agente de unión se funde y/o se somete a un tratamiento de deshidratación de antemano para que el compuesto de diol alifático pueda mezclarse rápida y homogéneamente en el reactor de unión y altamente polimerizante.

Los modos para llevar a cabo la presente invención se describirán con mayor precisión según los dibujos. Tal como se muestra en la figura 1, que muestra un esquema de una realización del equipo de fabricación que va a usarse para el método de producción de la presente invención, según una realización del método de la presente invención, la resina de policarbonato de alto peso molecular del método de la presente invención se produce mediante un procedimiento de regulación de los principales materiales de partida, en el que se regulan el compuesto dihidroxilado aromático y el carbonato de diéster como los principales materiales de partida, un procedimiento de policondensación (A), en el que estos materiales de partida se someten a una reacción de policondensación en estado fundido para preparar un prepolímero de policarbonato aromático, y luego un procedimiento de unión y altamente polimerizante (B), en el que el prepolímero de policarbonato aromático preparado mediante el procedimiento (A) se hace reaccionar con el compuesto de diol alifático que es un agente de unión.

Posteriormente, se termina la reacción y luego se obtiene un gránulo de la resina de policarbonato de alto peso molecular mediante un procedimiento de desgasificación y retirada de subproductos de reacción y/o materiales sin reaccionar en la mezcla de reacción de polimerización (no se muestra en la figura 1), un procedimiento de adición de aditivos, tales como un estabilizador de calor, un agente de desmoldeo y materiales colorantes (no se muestra en la figura 1), y un procedimiento de granulación de la resina de policarbonato para formar un gránulo que tiene el diámetro deseado (no se muestra en la figura 1).

Según la presente invención, se emplea un procedimiento de reacción de múltiples etapas que usa diferentes reactores en el procedimiento (A) y el procedimiento (B). El reactor de policondensación para el procedimiento (A) y el reactor de unión y altamente polimerizante para el procedimiento (B) están conectados en serie.

El reactor de policondensación para el procedimiento (A) puede componerse de un único reactor o varios reactores conectados en serie. Preferiblemente, están conectados en serie 2 o más reactores. Más preferiblemente, están conectados en serie de 2 a 6 reactores.

El reactor de unión y altamente polimerizante para el procedimiento (B) puede componerse de un único reactor o varios reactores conectados en serie. Preferiblemente, se usa un único reactor.

1. Procedimiento de regulación de los principales materiales de partida

En el procedimiento de regulación de los principales materiales de partida, se regulan un compuesto dihidroxilado aromático y el carbonato de diéster, que son los principales materiales de partida que van a usarse para el método de la presente invención.

(1) Aparato

El aparato que va a usarse para el procedimiento de regulación de los principales materiales de partida está equipado con un tanque de mezclado para mezclar los materiales de partida (1R en la figura 1) y una bomba de alimentación para alimentar los materiales de partida así regulados al procedimiento de policondensación (A) (1P en la figura 1). Un compuesto dihidroxilado aromático y el carbonato de diéster como los principales materiales de partida se alimentan de manera continua en un estado fundido desde la entrada 1M de alimentación al tanque 1R de mezclado en una atmósfera de nitrógeno.

El compuesto dihidroxilado aromático y el carbonato de diéster se mezclan y funden a una tasa de razón molar deseada, preferiblemente $(\text{carbonato de diéster})/(\text{compuesto dihidroxilado aromático}) = \text{de } 1,0 \text{ a } 1,3$ (razón molar) en una atmósfera de nitrógeno para preparar un líquido de mezcla fundido de los materiales de partida.

Las especificaciones del tanque 1R de mezclado no están particularmente limitadas y puede usarse cualquier tanque convencional públicamente conocido. Por ejemplo, puede usarse un tanque equipado con un impulsor Maxblend (1Y en la figura 1).

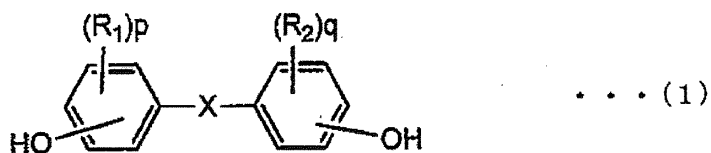
Para llevar a cabo una producción continua, es preferible usar dos mezcladoras para el procedimiento de regulación de los principales materiales de partida tal como se muestra en la figura 1. Usando dos mezcladoras, el mezclado y la fusión pueden llevarse a cabo alternativamente y los materiales pueden alimentarse de manera continua al reactor 3R

conmutando la válvula 1Bp.

(2) Compuesto dihidroxilado aromático

- 5 Los ejemplos del compuesto dihidroxilado aromático que es uno de los principales materiales de partida incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (1):

[Fórmula química 3]



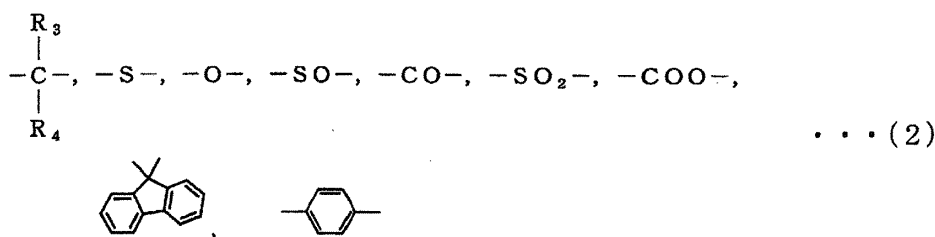
10 En la fórmula general (1), los dos grupos fenileno pueden ser cualquiera de los grupos p-fenileno, m-fenileno u o-fenileno, respectivamente. Los dos grupos fenileno pueden estar en la misma posición de sustitución o pueden estar en una posición de sustitución diferente entre sí. Es preferible que ambos sean grupos p-fenileno.

15 En la fórmula general (1), R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo amino, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono.

Los ejemplos preferibles de R₁ y R₂ incluyen un átomo de flúor, un grupo amino, un grupo metoxilo, un grupo metilo, un grupo ciclohexilo y un grupo fenilo.

25 "p" y "q" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4, preferiblemente de 0 a 2. "X" representa un enlace sencillo o un grupo orgánico seleccionado del grupo que consiste en los grupos orgánicos divalentes representados por las siguientes fórmulas generales (2). En la fórmula general (2), R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono o un anillo alifático en el que R₃ y R₄ están unidos entre sí.

[Fórmula química 4]



35 Los ejemplos de los compuestos dihidroxilados aromáticos mencionados anteriormente incluyen bis(4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, 2,2-bis(3-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3-terc-butilfenilpropano, 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenil éter, 4,4'-dihidroxibifenilo, 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, 9,9-bis(4-hidroxifenil)-3,3'-dimetilfluoreno, 4,4'-dihidroxidifenilsulfóxido, 4,4'-dihidroxifenil éter, sulfuro de 4,4'-dihidroxifenilo, sulfuro de 4,4'-dihidroxifenil, 4,4'-dihidroxidifenilsulfóxido, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, 4,4'-sulfonildifenol, 2,2'-difenil-4,4'-sulfonildifenol, 2,2'-dimetil-4,4'-sulfonildifenol, 1,3-bis{2-(4-hidroxifenil)propil}benceno, 1,4-bis{2-(4-hidroxifenil)propil}benceno, 1,4-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,3-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 4,8-bis(4-hidroxifenil)tricciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 4,4'-(1,3-adamantanodil)difenol y

1,3-bis(4-hidroxifenil)-5,7-dimetiladamantano.

Entre ellos, es preferible el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (= bisfenol A o "BPA") debido a la estabilidad como monómero y la disponibilidad de un producto comercial que tiene un bajo contenido de impurezas. Si es necesario, pueden usarse dos o más de los compuestos dihidroxilados aromáticos mencionados anteriormente en combinación entre sí.

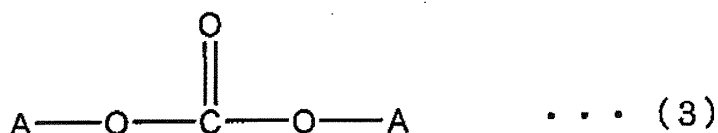
Según la presente invención, es posible usar compuestos de ácido dicarboxílico, tales como ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalenodicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, en combinación con el compuesto dihidroxilado aromático mencionado anteriormente para producir un carbonato de poliéster, si es necesario.

Además, es posible usar compuesto(s) multifuncional(es) que tiene(n) al menos 3 grupos funcionales, preferiblemente de 3 a 6 grupos funcionales, en combinación con el compuesto dihidroxilado aromático mencionado anteriormente. Los ejemplos preferibles de compuestos multifuncionales incluyen un compuesto que tiene un grupo carboxilo y/o un grupo hidroxilo fenólico. Los ejemplos más preferibles del mismo incluyen 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.

(3) Carbonato de diéster

Los ejemplos del carbonato de diéster que va a usarse para la presente invención incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (3):

[Fórmula química 5]



En la fórmula general (3) anterior, "A" representa un grupo hidrocarbonado monovalente lineal, ramificado o anillado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono que pueden estar sustituidos. Las dos "A" pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Los ejemplos del carbonato de diéster incluyen carbonatos de diéster aromáticos tales como carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(2-clorofenilo), carbonato de m-cresilo, carbonato de dinaftilo y carbonato de bis(4-fenilfenilo). Si se desea, pueden usarse otros carbonatos de diéster tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo y carbonato de dicitclohexilo. Entre ellos, es preferible usar carbonato de difenilo desde el punto de vista de la reactividad, la estabilidad frente a la coloración de la resina así obtenida y el coste.

(4) Razón de materiales

Según la presente invención, es preferible usar carbonato de diéster en una cantidad en exceso con respecto al compuesto dihidroxilado aromático con el fin de introducir grupos terminales con los extremos ocupados en el momento de producir el prepolímero de policarbonato aromático. Es más preferible usar el compuesto de policarbonato aromático y el carbonato de diéster en una razón de [carbonato de diéster]/[compuesto dihidroxilado aromático] = 1,0-1,3 (razón molar). Es decir, el carbonato de diéster se usa preferiblemente en una cantidad de 1,0 a 1,3 moles, más preferiblemente de 1,02 a 1,20 moles, por mol del compuesto dihidroxilado aromático.

(5) Catalizador

Pueden usarse catalizadores de transesterificación tales como catalizadores de compuestos básicos que se usan comúnmente para producir una resina de policarbonato como catalizador para la reacción de unión y altamente polimerizante del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático.

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

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

Los ejemplos de compuestos de metales alcalinos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de cesio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato

de potasio, estearato de cesio, estearato de litio, gluconato de sodio, borohidruro de sodio, fenilborato de sodio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de cesio, benzoato de litio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrogenofosfato de dilitio, fenilfosfato de disodio, una sal de disodio de bisfenol A, una sal de dipotasio de bisfenol A, una sal de dicesio de bisfenol A y una sal de dilitio de bisfenol A, una sal de sodio de fenol, una sal de potasio de fenol, una sal de cesio de fenol y una sal de litio de fenol.

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

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

Los ejemplos de otros catalizadores de transesterificación incluyen sales de zinc, estaño, circonio o plomo. Pueden usarse cada uno de manera independiente o pueden usarse dos o más de ellos en combinación entre sí.

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

Según el método de producción de la presente invención, es preferible usar una disolución acuosa de carbonato de cesio (Cs_2CO_3).

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

2. Procedimiento (A); procedimiento de policondensación

En el procedimiento (A), el compuesto dihidroxilado aromático y el carbonato de diéster, que son los principales materiales de partida, se someten a una reacción de policondensación en un reactor de policondensación para producir un prepolímero de policarbonato aromático. Esta reacción de policondensación es una reacción de polimerización en estado fundido basada en la reacción de transesterificación.

(1) Aparato

Como reactor de policondensación que va a usarse para llevar a cabo el procedimiento (A), puede usarse un único reactor o dos o más reactores. En el caso de usar dos o más reactores, se conectan en serie. Es preferible usar dos o más reactores, más preferiblemente de 2 a 6 reactores, más preferiblemente de 3 a 5 reactores conectándolos en serie. El reactor de policondensación puede ser un reactor vertical o puede ser un reactor horizontal. Es preferible usar un reactor vertical.

En la figura 1, por ejemplo, el primer reactor 3R vertical con agitación, el segundo reactor 4R vertical con agitación, el tercer reactor 5R vertical con agitación y el cuarto reactor 6R vertical con agitación están equipados como reactores de policondensación para el procedimiento (A).

Cada uno de los reactores de policondensación puede equiparse con dispositivos de agitación, tales como las conocidas palas de agitación. Los ejemplos de las palas de agitación incluyen una pala con forma de ancla, un impulsor Maxblend y una pala de cinta helicoidal doble.

Por ejemplo, el primer reactor 3R vertical con agitación, el segundo reactor 4R vertical con agitación y el tercer reactor 5R vertical con agitación están equipados con impulsores 3Y, 4Y y 5Y Maxblend y el cuarto reactor 6R vertical con agitación está equipado con una pala 6Y de cinta helicoidal doble.

Además, cada reactor puede estar equipado con un precalentador, una bomba de engranajes, un tubo de destilación para descargar los subproductos producidos por la reacción de policondensación o similares, un condensador, un aparato de condensación tal como una trampa de hielo seco, un receptor tal como un tanque de recuperación o una unidad de descompresión para mantener la presión reducida deseada.

Todos los reactores que van a usarse para una serie del método de producción continua de la presente invención se controlan en primer lugar de modo que se alcancen una temperatura y una presión internas en el intervalo predeterminado.

5 En la realización de la producción continua usando el equipo de fabricación mostrado en la figura 1, se controlan de antemano la temperatura y presión internas de los 5 reactores conectados en serie (procedimiento (A)); el primer reactor 3R vertical con agitación, el segundo reactor 4R vertical con agitación, el tercer reactor 5R vertical con agitación, el cuarto reactor 6R vertical con agitación, procedimiento (B); el quinto reactor 7R horizontal con agitación, dependiendo
10 de las reacciones de la reacción de policondensación en estado fundido y la reacción de unión y altamente polimerizante, respectivamente.

15 El aparato mostrado en la figura 1, por ejemplo, está equipado con precalentadores 3H, 4H, 5H y 6H y bombas 3P, 4P, 5P y 6P de engranajes. Además, los 4 reactores están equipados con tubos 3F, 4F, 5F y 6F de destilación. Los tubos 3F, 4F, 5F y 6F de destilación están conectados a los aparatos 3C, 4C, 5C y 6C de condensación, respectivamente. Los reactores también se mantienen a la presión reducida deseada mediante dispositivos 3V, 4V, 5V y 6V de descompresión, respectivamente.

20 (2) Reacción de policondensación

Las condiciones de reacción en el reactor de policondensación están dispuestas de manera que puede lograrse una alta temperatura, alto vacío, una baja tasa de agitación junto con el avance de la reacción de policondensación. Durante la reacción de policondensación, se controla el nivel de fluido de modo que el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción en cada reactor sea, por ejemplo, de alrededor de 30 a 120 minutos antes de añadir el agente de unión. El fenol como subproducto producido por la reacción de policondensación en estado fundido se destila fuera del sistema de reacción a través de los tubos 3F, 4F, 5F y 6F de destilación equipados a los reactores.

25 El grado de reducción de presión en el procedimiento (A) es preferiblemente de 100 a 0,0075 torr (de 13,3 kPa a 1 Pa) y la temperatura interna del reactor es preferiblemente de 140 a 300°C.

30 Más precisamente, según el método mostrado en la figura 1, el procedimiento (A) se lleva a cabo usando 4 reactores del primer reactor vertical con agitación al cuarto reactor vertical con agitación, la temperatura y presión de los mismos se disponen normalmente tal como se muestra a continuación, en el que también se describe el reactor de unión y altamente polimerizante (el quinto reactor horizontal con agitación) del procedimiento (B) conectado en serie a los 4 reactores del procedimiento (A).

(Precalentador 1H) 180-230°C

40 (El primer reactor 3R vertical con agitación)

Temperatura interna: 150-250°C, presión: desde presión normal hasta 100 torr (13,3 kPa), temperatura del medio de calentamiento: 220-280°C

45 (Precalentador 3H) 200-250°C

(El segundo reactor 4R vertical con agitación)

50 Temperatura interna: 180-250°C, presión: desde 100 torr (13,3 kPa) hasta 75 torr (10 kPa), temperatura del medio de calentamiento: 220-280°C

(Precalentador 4H) 230-270°C

(El tercer reactor 5R vertical con agitación)

55 Temperatura interna: 220-270°C, presión: desde 75 torr (10 kPa) hasta 1 torr (133 Pa), temperatura del medio de calentamiento: 220-280°C

(Precalentador 5H) 230-270°C

60 (El cuarto reactor 6R vertical con agitación)

Temperatura interna: 220-280°C, presión: desde 1 torr (133 Pa) hasta 0,0075 torr (1 Pa), temperatura del medio de calentamiento: 220-300°C

65 (Precalentador 6H) 270-340°C

(El quinto reactor 7R horizontal con agitación)

Temperatura interna: 260-340°C, presión: 10 torr (1333 Pa) o menos, temperatura del medio de calentamiento: 260-340°C

5 A continuación, después de que la temperatura y la presión internas de todos los reactores que van a usarse para la producción continua de la presente invención se alcancen en el intervalo dentro de -5% a +5% de valores predeterminados, se alimenta de manera continua la mezcla en estado fundido de materiales de partida preparada por separado en la mezcladora 1R de materiales de partida al primer reactor 3R vertical con agitación a través de la
10 bomba 1P de alimentación de materiales de partida y el precalentador 1H. Al comienzo de la alimentación de la mezcla en estado fundido de materiales de partida, se alimenta de manera continua a la misma un catalizador tal como una disolución acuosa de carbonato de cesio desde la entrada 1Cat de alimentación de catalizador colocado a lo largo de la tubería de transferencia de la mezcla en estado fundido de materiales de partida para iniciar la policondensación en estado fundido basada en un reacción de transesterificación.

15 El número de rotaciones de las palas de agitación en los reactores no está particularmente limitado. Es preferible mantener la frecuencia de rotación dentro del intervalo de 200 a 10 rpm.

20 Mientras se destila el fenol como subproducto producido junto con el avance de la reacción a través del tubo de destilación, la reacción de policondensación se lleva a cabo manteniendo constante el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio sea un valor predeterminado.

El tiempo de retención promedio de cada reactor no está particularmente limitado. Normalmente es de 30 a 120 minutos.

25 En el equipo de producción que se muestra en la figura 1, por ejemplo, la polimerización en estado fundido se lleva a cabo en el primer reactor 3R vertical con agitación en una atmósfera de nitrógeno manteniendo la frecuencia de rotación del impulsor 3Y Maxblend a 160 rpm a una temperatura de 20°C a la presión de 200 torr (27 kPa). A continuación, mientras se destila el fenol como subproducto a través del tubo 3F de destilación, la reacción de policondensación se lleva a cabo manteniendo constante el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio sea de 60 minutos.

35 Posteriormente, la disolución de reacción de policondensación se descarga desde el fondo del primer reactor 3R vertical con agitación a través de la bomba 3P de engranajes, y luego se alimenta de manera continua al segundo reactor 4R vertical con agitación a través del precalentador 3H, luego al tercer reactor vertical con agitación 5R mediante la bomba 5P de engranajes a través del precalentador 4H, después al cuarto reactor 6R vertical con agitación mediante la bomba 5P de engranajes a través del precalentador 5H para que la reacción de policondensación avance para producir un prepolímero de policarbonato aromático.

40 (3) Prepolímero de policarbonato aromático

El peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el último reactor de policondensación del procedimiento (A) no está particularmente limitado. Es preferible que dicho peso molecular promedio en peso sea de 10.000 a 50.000, más preferiblemente de 15.000 a 35.000 en cuanto a poliestireno (Mw)
45 medido mediante GPC, y este prepolímero se alimenta luego de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante del procedimiento (B).

50 En cuanto al prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el último reactor de policondensación del procedimiento (A) mencionado anteriormente, también es preferible que el contenido de grupos terminales con los extremos ocupados derivados de un compuesto monohidroxilado aromático, basándose en la cantidad total de terminales, sea del 60% en moles o más.

El contenido de grupos terminales con los extremos ocupados, basándose en la cantidad total de grupos terminales de un polímero, puede analizarse mediante análisis de ¹H-RMN.

55 También es posible analizar la concentración de grupos hidroxilo terminales del mismo mediante medición espectrométrica usando complejo de Ti. La concentración de grupos hidroxilo terminales mediante esta medición es preferiblemente de 1.500 ppm o menos, más preferiblemente de 1.000 ppm o menos, lo más preferiblemente de 750 ppm o menos. Cuando la concentración de grupos hidroxilo terminales es mayor que el intervalo anterior o la
60 concentración de los grupos terminales con los extremos ocupados es menor que el intervalo anterior, puede que no se obtenga una resina de policarbonato que tenga un peso molecular suficientemente alto.

Según la presente invención, la "cantidad total de grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático" se calcula suponiendo que, por ejemplo, la cantidad total de grupos terminales de 0,5 moles de un policarbonato que no
65 tiene estructuras ramificadas o tiene una estructura lineal es de 1 mol.

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

5 Entre ellos, es preferible un grupo terminal derivado de un compuesto monohidroxilado aromático que tiene un punto de ebullición bajo que puede retirarse fácilmente del sistema de reacción de la reacción de unión y altamente polimerizante con el compuesto de diol alifático. Es más preferible un grupo terminal fenilo o un grupo terminal p-terc-butilfenilo.

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

3. Procedimiento (B); reacción de unión y altamente polimerizante

20 En el procedimiento (B), se produce una resina de policarbonato de alto peso molecular mediante una reacción de unión y altamente polimerizante del prepolímero de policarbonato aromático obtenido en el procedimiento (A) mencionado anteriormente con un compuesto de diol alifático que es un agente de unión.

(1) Compuesto de diol alifático (agente de unión)

25 El compuesto de diol alifático que va a usarse para el método de producción continua de la presente invención es un compuesto de diol que tiene grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a los grupos hidroxilo terminales. El término "grupo hidroxilo terminal" significa un grupo hidroxilo que contribuye a formar un enlace carbonato entre el compuesto de diol alifático y el prepolímero de policarbonato aromático mediante reacción de transesterificación.

30 Los ejemplos de grupos hidrocarbonados alifáticos incluyen un grupo alquileo y un grupo cicloalquileo que pueden estar sustituidos en parte con grupos aromáticos, grupos que contienen anillos heterocíclicos o similares.

35 Los ejemplos más precisos de compuestos de diol alifático incluyen un compuesto dihidroxilado que tiene grupos hidroxilo alcohólicos representado por la siguiente fórmula general (A):

[Fórmula química 6]



40 En la fórmula general (A) anterior, "Q" representa un grupo hidrocarbonado que tiene al menos 3 átomos de carbono que pueden contener átomos de un tipo diferente. El límite inferior del número de carbonos de dicho grupo hidrocarbonado es 3, preferiblemente 6 y más preferiblemente 10, y el límite superior del mismo es preferiblemente 40, más preferiblemente 30 y lo más preferiblemente 25.

45 Los ejemplos de átomos de un tipo diferente incluyen un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), un átomo de nitrógeno (N), un átomo de flúor (F) y un átomo de silicio (Si). Entre ellos, los más preferidos son un átomo de oxígeno (O) y un átomo de azufre (S).

50 El grupo hidrocarbonado puede ser de cadena lineal, ramificada o circular. "Q" puede contener una estructura cíclica tal como un anillo aromático y un anillo heterocíclico.

55 En la fórmula general (A) anterior, R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono.

60 Los ejemplos de grupos hidrocarbonados alifáticos incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado y un grupo cicloalquilo. Los ejemplos de grupos alquilo incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-amilo, un grupo isoamilo, un grupo n-hexilo y un grupo isohexilo. Los ejemplos de grupos hidrocarbonados aromáticos incluyen un grupo fenilo y un grupo naftilo.

65 En este sentido, al menos uno de R₁ y R₂ y al menos uno de R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado alifático.

Lo más preferible es que R₁, R₂, R₃ y R₄ sean todos átomos de hidrógeno. Es decir, el compuesto de diol alifático que

va a usarse para la presente invención es preferiblemente un compuesto de diol primario, más preferiblemente un compuesto de diol primario excepto un compuesto de diol alifático lineal.

5 En la fórmula general (A), "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 10, preferiblemente un número entero de 0 a 4.

10 En el caso de que Q no contenga grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a los grupos hidroxilo terminales, "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10, preferiblemente un número entero de 1 a 4.

Los ejemplos más preferibles de los compuestos de diol alifático incluyen compuestos dihidroxilados que tienen grupos hidroxilo alcohólicos representados por las siguientes fórmulas (i) a (iii):

[Fórmula química 7]

15 $\text{HO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_{n1}-\text{Q}_1-(\text{CR}_3\text{R}_4)_{m1}-\text{OH} \cdots$ (i)

$\text{HO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_{n2}-\text{Q}_2-(\text{CR}_3\text{R}_4)_{m2}-\text{OH} \cdots$ (ii)

20 $\text{HO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_{n3}-\text{Q}_3-(\text{CR}_3\text{R}_4)_{m3}-\text{OH} \cdots$ (iii)

25 En la fórmula (i) anterior, Q_1 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 6 a 40 átomos de carbono que contiene anillo(s) aromático(s), preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono que contiene anillo(s) aromático(s). Q_1 puede contener al menos un átomo de un tipo diferente seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), un átomo de nitrógeno (N), un átomo de flúor (F) y un átomo de silicio (Si).

30 En la fórmula (i), "n1" y "m1" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10, preferiblemente un número entero de 1 a 4.

Los ejemplos de anillos aromáticos incluyen un grupo fenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluorenilo y un grupo naftilo.

35 En la fórmula (ii) anterior, Q_2 representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 3 a 40 átomos de carbono que pueden contener anillo(s) heterocíclico(s), preferiblemente un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene de 3 a 30 átomos de carbono que pueden contener anillo(s) heterocíclico(s). Q_2 puede contener al menos un átomo de un tipo diferente seleccionado del grupo que consiste en un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), un átomo de nitrógeno (N), un átomo de flúor (F) y un átomo de silicio (Si). "n2" y "m2" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10, preferiblemente un número entero de 1 a 4.

40 En la fórmula (iii) anterior, Q_3 representa un grupo hidrocarbonado cíclico o un grupo cicloalquileo que tiene de 6 a 40 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 30 átomos de carbono. "n3" y "m3" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 10, preferiblemente un número entero de 1 a 4. Los ejemplos de grupos cicloalquileo incluyen un grupo ciclohexileno, un grupo biciclodecanilo y un grupo triciclodecanilo.

45 En las fórmulas (i) a (iii) anteriores, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de R_1 a R_4 son los mismos que los de la fórmula general (I) mencionada anteriormente.

50 Entre los compuestos de diol alifático representados por una cualquiera de las fórmulas (i) a (iii), es más preferible usar un compuesto representado por las fórmulas (i) o (iii). Es más preferible usar un compuesto representado por la fórmula (i).

55 Teniendo en cuenta que el compuesto monohidroxilado aromático como subproducto acompañado por la reacción del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático va a destilarse fuera del sistema de reacción, es preferible que el compuesto de diol alifático que va a usarse tenga un punto de ebullición más alto que el de dicho compuesto monohidroxilado aromático. Además, dado que se requiere que la reacción avance de manera fiable a temperatura y presión constantes sin volatilizar los materiales, es más preferible usar un compuesto de diol alifático que tenga un punto de ebullición aún mayor. Por tanto, los ejemplos de compuestos de diol alifático que van a usarse para la presente invención incluyen un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición a presión normal de 240°C o más, preferiblemente 250°C o más, más preferiblemente 300°C o más, lo más preferiblemente 350°C o más. El límite superior del punto de ebullición no está limitado y es suficiente tener un punto de ebullición de 500°C o menos.

65 El uso de un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición relativamente alto permite emplear el método

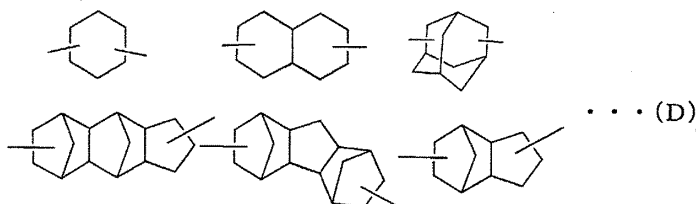
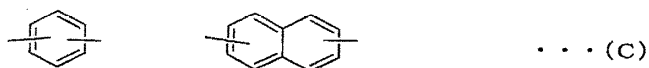
de la presente invención que comprende alimentar el compuesto de diol alifático de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante a presión reducida de 1333 Pa (10 torr) o menos e inhibir la volatilización del compuesto de diol alifático durante el procedimiento de producción. De este modo, puede aumentarse la tasa del compuesto de diol alifático que contribuye a la reacción de unión y altamente polimerizante y puede reducirse la cantidad sustancial del compuesto de diol alifático que va a usarse para potenciar la eficiencia económica.

Los ejemplos que pueden emplearse de los compuestos de diol alifático de la presente invención pueden clasificarse en dioles primarios y dioles secundarios de la siguiente manera:

(i) Dioles primarios; compuestos que contienen grupos 2-hidroxietoxilo

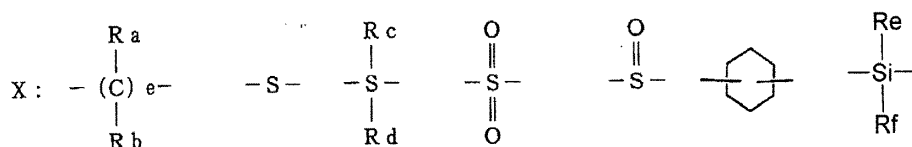
Los ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifático de la presente invención incluyen un compuesto que contiene grupos 2-hidroxietoxilo representado por $[HO-(CH_2)_2-O-Y-O-(CH_2)_2-OH]$, en la que "Y" se selecciona de los grupos que consisten en un grupo orgánico representado por la siguiente estructura (A), un grupo orgánico representado por la siguiente estructura (B), un grupo orgánico representado por la siguiente estructura (C) que es un grupo fenileno divalente o grupo naftileno y un grupo cicloalquileo representado por la siguiente estructura (D):

[Fórmula química 8]



En las fórmulas estructurales anteriores, X representa un enlace simple o un grupo que tiene las estructuras mostradas a continuación. R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo cicloalquilo, que pueden contener un átomo de flúor. Los ejemplos preferibles de R₁ y R₂ incluyen un átomo de hidrógeno y un grupo metilo. "p" y "q" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4, preferiblemente de 0 a 3.

[Fórmula química 9]



En las estructuras anteriores, Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente de 1 a 6, lo más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo. El anillo

ES 2 836 302 T3

incluye un anillo aromático, un anillo alicíclico, un anillo heterocíclico que contiene O y/o S y combinaciones arbitrarias de ellos.

5 Cuando Ra y Rb son un grupo alquilo o están unidos entre sí para formar un anillo, pueden contener átomos de flúor.

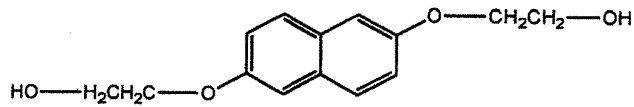
Rc y Rd representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 6, más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, que pueden contener un átomo de flúor. Preferiblemente, Rc y Rd son un grupo metilo o un grupo etilo. "e" representa un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 12.

10 A continuación se muestran ejemplos más específicos de los compuestos de diol alifático. En las fórmulas que se muestran a continuación, "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4. R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo fenilo o un grupo ciclohexilo.

15 <Y: grupo orgánico (A)>

A continuación se muestran ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifático en el caso de que Y sea el grupo orgánico representado por la estructura (A) anterior.

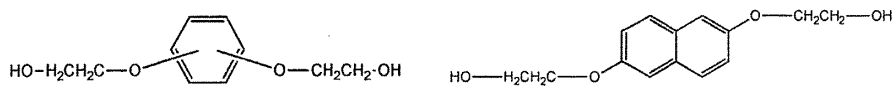
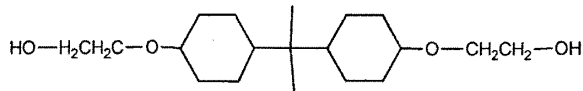
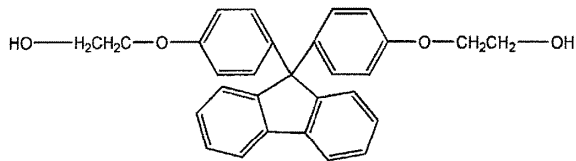
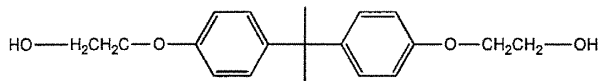
[Fórmula química 12]



5 A continuación se muestran los compuestos más preferibles entre los compuestos que contienen grupos 2-hidroxietoxilo mostrados anteriormente.

[Fórmula química 13]

10



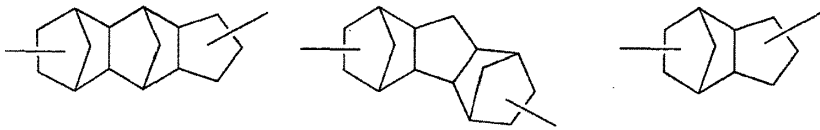
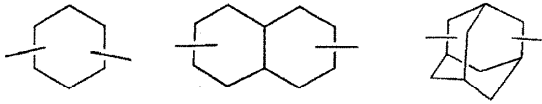
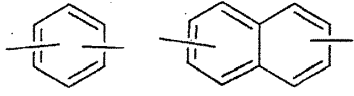
(ii) Dioles primarios; compuestos que contienen grupos hidroxialquilo

15 Los ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifático de la presente invención incluyen un compuesto que contiene grupos hidroxialquilo representado por $[HO-(CH_2)_r-Z-(CH_2)_r-OH]$, en la que "r" es un número entero de 1 ó 2. Es decir, los grupos hidroxialquilo preferibles incluyen un grupo hidroximetilo y un grupo hidroxietilo.

Los ejemplos de "Z" incluyen los grupos orgánicos mostrados a continuación.

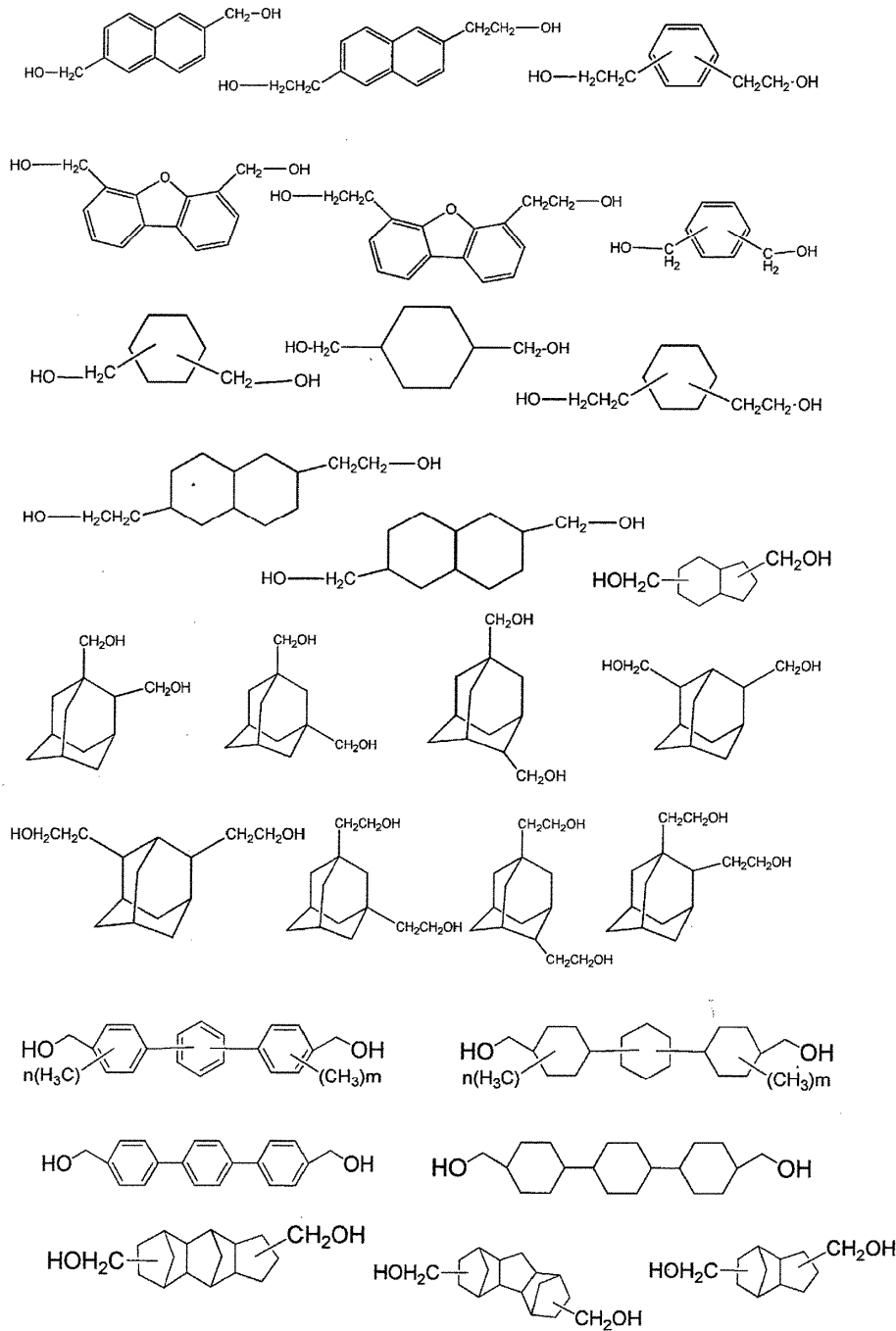
20

[Fórmula química 14]



- 5 A continuación se muestran los ejemplos preferibles de compuestos que contienen grupos hidroxialquilo, en los que "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 4.

[Fórmula química 15]

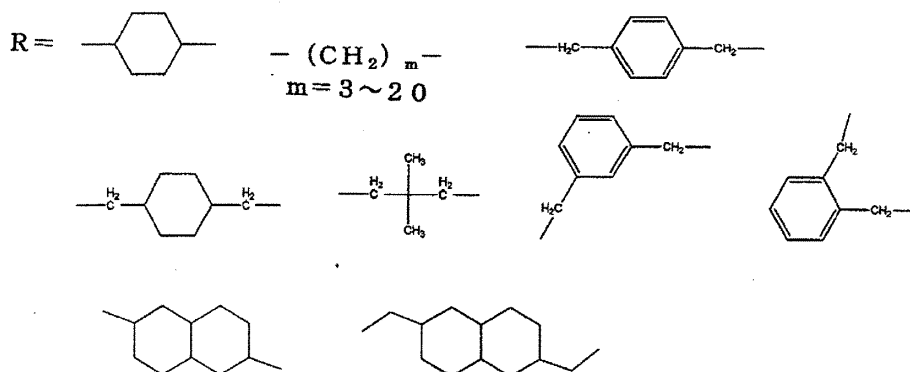
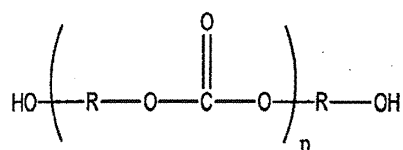


5 (iii) Dioles primarios; compuestos de carbonato diol

Los ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifático de la presente invención también incluyen un compuesto de carbonato diol representado por las siguientes estructuras, en las que R representa un grupo orgánico mostrado a continuación, "n" representa un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 2, y "m" representa un número entero de 3 a 20, preferiblemente de 3 a 10:

10

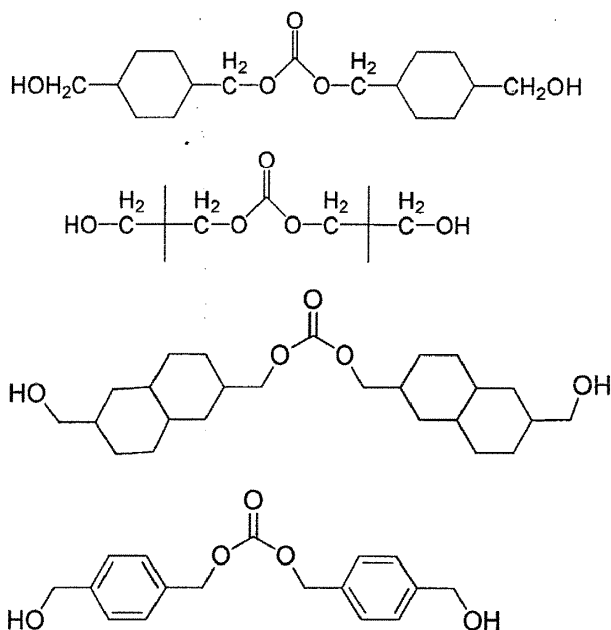
[Fórmula química 16]



- 5 Los ejemplos preferibles de los compuestos de carbonato diol mencionados anteriormente incluyen los siguientes dioles, especialmente ciclohexanodimetanol o un dímero de neopentilglicol, o una mezcla que los incluye como componente principal.

[Fórmula química 17]

10



15

Es preferible usar un diol primario seleccionado del grupo que consiste en (i) un compuesto que contiene grupos 2-hidroxietoxilo, (ii) un compuesto que contiene grupos hidroxialquilo y (iii) un compuesto de carbonato diol como compuesto de diol alifático que va a usarse para la presente invención.

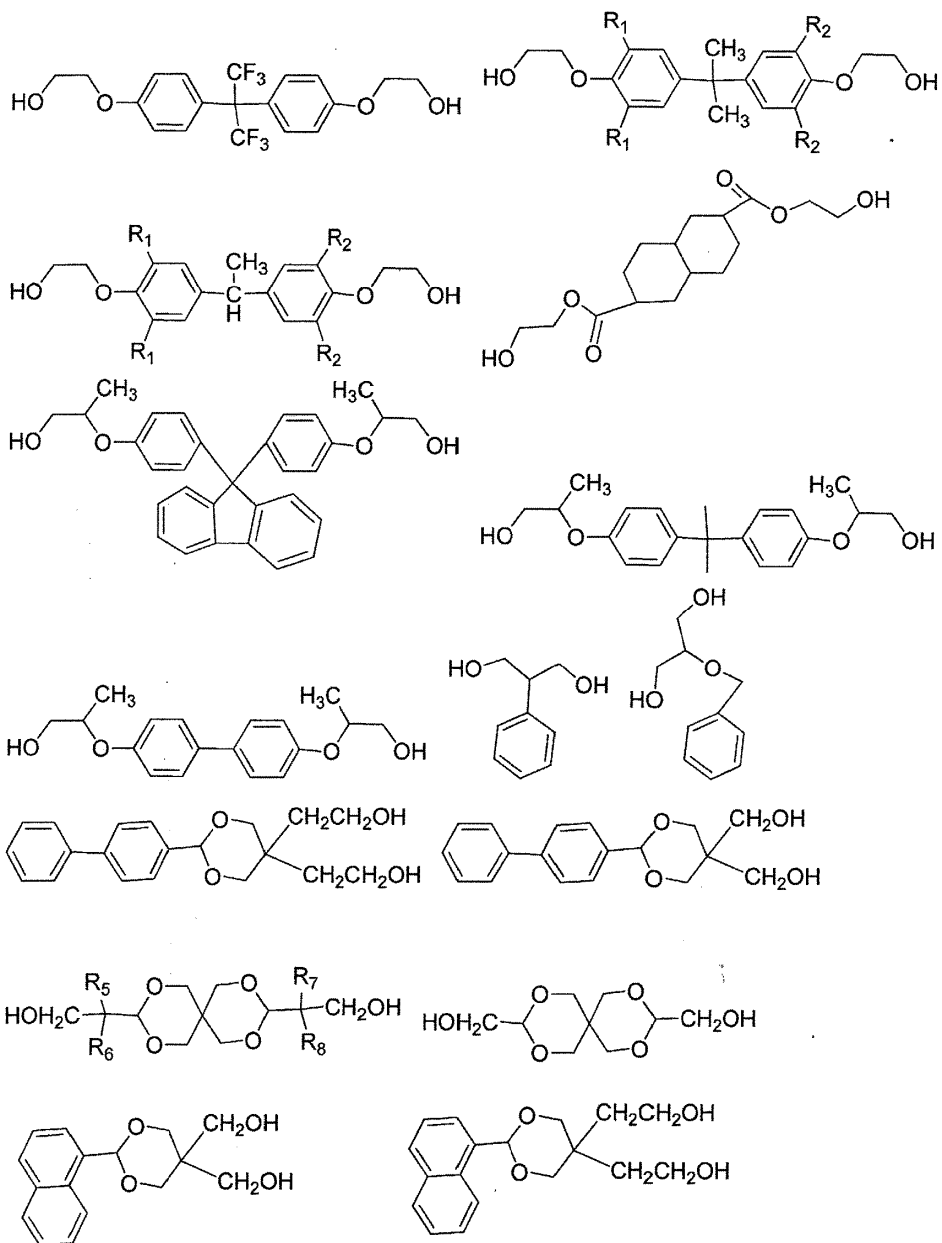
20

El compuesto de diol alifático que va a usarse para la presente invención no debe limitarse a los compuestos mencionados anteriormente. Los ejemplos que pueden emplearse de los compuestos de diol alifático permanecen entre los dioles primarios distintos de los dioles primarios mencionados anteriormente o entre los dioles secundarios. A continuación se muestran ejemplos que pueden emplearse de los otros dioles primarios o dioles secundarios.

En las fórmulas estructurales a continuación, R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de

- 5 hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo amino, un grupo nitro, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono y un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos preferibles de R₁ y R₂ son un átomo de hidrógeno, un átomo de flúor, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo pentilo, un grupo isoamilo, un grupo ciclohexilo, un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo metoxilo o un grupo etoxilo.
- 10 R₅, R₆, R₇ y R₈ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo monovalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, R₉ y R₁₀ representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.
- 15 Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 30 átomos de carbono que pueden contener átomos de halógeno o átomos de oxígeno, un grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono que pueden contener átomos de halógeno o átomos de oxígeno, un grupo arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono que pueden contener átomos de halógeno o átomos de oxígeno, o un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono que pueden contener átomos de halógeno. Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo.
- 20 R' representa un grupo alquileo que tiene de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono, Re y Rf representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo o un grupo fenilo, "m" representa un número entero de 4 a 20, preferiblemente de 4 a 12, "m'" representa un número entero de 1 a 10, preferiblemente de 1 a 5, y "e" representa un número entero de 1 a 10.
- 25 <Otros dioles primarios>

[Fórmula química 18]



En este sentido, considerando que "M", representado por la siguiente fórmula matemática, representa un número molar de grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático por mol del compuesto de diol alifático, "M" es preferiblemente de 100 a 1,0, más preferiblemente de 10 a 1,0, más preferiblemente de 10 a 2,0, lo más preferiblemente de 5,0 a 2,5.

[Fórmula matemática 3]

$$M=M2/M1,$$

en la que M1 (moles) representa la cantidad de alimentación por unidad de tiempo del compuesto de diol alifático y M2 (moles) representa la cantidad total de grupos terminales de la cantidad de alimentación por unidad de tiempo del prepolímero de policarbonato aromático.

Según el método de producción continua de la presente invención, la razón de cantidades de alimentación (razón molar) del prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático tiene preferiblemente un determinado grado de estabilidad dentro del intervalo anterior.

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

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

(2) Regulación del compuesto de diol alifático

Cuando se alimenta o transfiere el compuesto de diol alifático al reactor de unión y altamente polimerizante, es preferible fundir el compuesto de diol alifático para dar una forma líquida de antemano en un dispositivo de fusión de agente de unión. En este caso, es preferible hacer que la viscosidad del compuesto de diol alifático sea de 0,1 a 10.000 poise, más preferiblemente de 1 a 100 poise. El ajuste de la viscosidad del compuesto de diol alifático al intervalo anterior permite una alimentación estable y cuantitativa al reactor de unión y altamente polimerizante y una reacción rápida y homogénea con el prepolímero de policarbonato aromático.

Además, es preferible deshidratar el compuesto de diol alifático en un estado fundido antes de alimentarlo al reactor de unión y altamente polimerizante. La deshidratación se lleva a cabo preferiblemente a presión reducida en el intervalo de 0,01 torr (1,3 Pa) a 300 torr (40 kPa) a una temperatura en el intervalo de desde el punto de fusión del compuesto de diol alifático hasta dicho punto de fusión +50°C. Aunque el objetivo del grado de deshidratación no está particularmente limitado, es preferible llevar a cabo la deshidratación de modo que el contenido de agua en el compuesto de diol alifático después de la deshidratación sea del 3% en peso o menos, más preferiblemente del 1% en peso o menos.

(3) Equipo para el procedimiento (B)

En el procedimiento (B), se equipa un reactor de unión y altamente polimerizante que se conecta en serie al reactor de policondensación del procedimiento (A) o con el último reactor de policondensación en el caso de usar varios reactores en el procedimiento (A). Como reactor de unión y altamente polimerizante usado en el procedimiento (B), puede usarse un único reactor o dos o más reactores. Es preferible usar un único reactor.

Según la realización mostrada en la figura 1, más precisamente, se equipa un reactor que es el quinto reactor 7R horizontal con agitación que se conecta en serie a la última etapa del cuarto reactor 6 vertical con agitación, y el compuesto de diol alifático como agente de unión se transfiere desde el aparato 2R de fusión del agente de unión para alimentar al quinto reactor 7R horizontal con agitación. Las condiciones más precisas, tales como temperatura y presión del quinto reactor 7R horizontal con agitación, se disponen normalmente tal como se muestra a continuación:

(Precalentador 6H) 270-340°C

(El quinto reactor 7R horizontal con agitación)

Temperatura interna: 260-340°C, presión: 10 torr (1333 Pa) o menos, temperatura del medio de calentamiento: 260-340°C

Es preferible usar una bomba dosificadora para alimentar el compuesto de diol alifático al reactor de unión y altamente

polimerizante con un buen rendimiento cuantitativo. Los ejemplos de bombas dosificadoras incluyen una bomba centrífuga, una bomba de flujo mixto, una bomba axial, una bomba de émbolo, una bomba de diafragma, una bomba de pistón, una bomba de engranajes, una bomba de paletas y una bomba de husillo.

5 Además, la tubería de transferencia para alimentar el agente de unión desde la bomba dosificadora al reactor de unión y altamente polimerizante está preferiblemente equipada con una válvula de contrapresión en una posición más cercana al reactor de unión y altamente polimerizante en lugar de al alimentador del agente de unión, más preferiblemente en una posición dentro de los 50 cm del reactor de unión y altamente polimerizante, para alimentar el compuesto en un sistema de presión reducida, ya que se reduce la presión interna del reactor de unión y altamente polimerizante.

15 En el equipo mostrado en la figura 1, por ejemplo, la tubería de transferencia para alimentar el agente de unión desde la bomba 2P dosificadora al quinto reactor 7R horizontal con agitación está equipada con una válvula de contrapresión en una posición más cercana al reactor en lugar de al alimentador de agente de unión.

Además, la concentración de oxígeno en el reactor de unión y altamente polimerizante se controla preferiblemente dentro del intervalo de desde el 0,0001 hasta el 10% en volumen, más preferiblemente desde el 0,0001 hasta el 5% en volumen, para inhibir la degradación por oxidación del compuesto de diol alifático. Para obtener la condición de concentración de oxígeno anterior, es preferible llevar a cabo el desplazamiento de gas en el reactor con gas que tenga una concentración de oxígeno del 10% en volumen o menos y además llevar a cabo la desgasificación.

Los ejemplos del reactor de unión y altamente polimerizante que va a usarse para el procedimiento (B) incluyen un reactor horizontal con agitación.

25 Es más preferible usar un reactor horizontal con agitación multiaxial que tenga varios ejes de agitación, en el que al menos uno de dichos ejes de agitación tenga un árbol giratorio horizontal y palas de agitación montadas de manera aproximadamente ortogonal sobre dicho árbol giratorio horizontal que son independientes entre sí, con L/D en el intervalo de desde 1 hasta 15, preferiblemente desde 2 hasta 10, en el que L es la longitud de dicho árbol giratorio horizontal y D es el diámetro de rotación de dichas palas de agitación.

30 También es preferible usar un reactor de amasado u horizontal con agitación multiaxial que tenga varios ejes de agitación de tipo husillo continuos tipificados por una extrusora, con L/D en el intervalo de desde 20 hasta 100, preferiblemente desde 40 hasta 80, en el que L es la longitud de dichos ejes de agitación y D es el diámetro del husillo.

35 Es preferible que estos reactores horizontales con agitación tengan una entrada de alimentación del prepolímero de policarbonato aromático y, en el lado opuesto del mismo, una salida de extracción de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida. De ese modo, el prepolímero de policarbonato aromático puede hacerse reaccionar con el compuesto de diol alifático de manera homogénea.

40 El reactor de unión y altamente polimerizante puede equiparse con dispositivos de agitación bien conocidos, tales como una pala de agitación. Los ejemplos de palas de agitación incluyen una pala de agitación de tipo dos ejes, una paleta, una pala reticular, una pala en forma de gafas o similar, o puede ser una extrusora equipada con un husillo.

45 El reactor de unión y altamente polimerizante también puede equiparse con un extractor. Dado que la resina de policarbonato de alto peso molecular o el copolímero de policarbonato producido en el reactor de unión y altamente polimerizante es una resina de alta viscosidad que tiene una fluidez de alrededor de 2500 poise a 280°C o que tiene un índice de fluidez basándose en la norma JIS-K-6719 de alrededor de 2,5 g/10 min y puede resultar difícil extraer la resina del reactor de unión y altamente polimerizante en algunos casos, es preferible usar un extractor. Los ejemplos de extractores incluyen una bomba de engranajes y un extractor de husillo. Es preferible usar un extractor de husillo.

50 El quinto reactor 7R horizontal con agitación mostrado en la figura 1, por ejemplo, está equipado con una pala 7Y de agitación de tipo dos ejes y un extractor 7P de husillos.

55 Cada reactor puede estar equipado con un tubo de destilación para descargar los subproductos producidos por las reacciones o similares, un condensador, un dispositivo de condensación tal como una trampa de hielo seco, un receptor tal como un tanque de recuperación, un dispositivo de descompresión para mantener la presión reducida deseada, o similares.

60 El quinto reactor 7R horizontal con agitación mostrado en la figura 1, por ejemplo, está equipado con un tubo 7F de destilación. El tubo 7F de destilación se conecta a un condensador 7C y el reactor se mantiene a la presión reducida deseada mediante el dispositivo 7V de descompresión.

65 Es preferible que dicho reactor horizontal con agitación tenga un extractor para extraer la resina de policarbonato producida en el lado opuesto de una entrada de alimentación del prepolímero de policarbonato aromático. Los ejemplos de extractores incluyen una bomba de engranajes y un extractor de husillo. Es preferible usar un extractor de husillo.

Como sello de árbol del árbol giratorio, puede emplearse preferiblemente un mecanismo de sello que incluye un sello mecánico.

5 Si bien la capacidad de renovación de superficie del reactor de unión y altamente polimerizante usado en el procedimiento (B) no está particularmente limitada, se desea que la eficiencia de renovación de superficie representada por la siguiente fórmula matemática (II) sea preferiblemente de 0,01 a 100, más preferiblemente de 0,01 a 50, lo más preferiblemente de 0,01 a 10 con el fin de retirar eficazmente el compuesto hidroxilado aromático como subproducto.

10

[Fórmula matemática 4]

$$\text{Eficiencia de renovación de superficie} = A \times \text{Re}^{0.5} \times n \div V \quad (\text{II})$$

15 A: área de superficie (m²)

n: número de rotaciones/s

V: volumen de líquido (m³)

20

Re: número de Reynolds: $\text{Re} = \rho \times \eta \times r^2 \div \mu$

ρ : densidad del líquido (kg/m³)

25 r: diámetro de la máquina de agitación (m)

μ : viscosidad del líquido (kg/m · s)

30 En cuanto al material de los reactores que va a usarse para el método de producción de la presente invención, es preferible que al menos el 90% del área de superficie total de la parte en contacto con los monómeros de partida o la mezcla de reacción, a continuación en el presente documento "superficie humedecida", sea al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (a) metal que tiene un contenido de hierro del 1% en peso o menos, (b) acero inoxidable que tiene el contenido de metal(es) seleccionado(s) del grupo que consiste en Mo, Ti, Zr y Nb del 1% en peso o más y (c) vidrio. En el caso de que el material sea vidrio, es preferible además usar vidrio que tenga una cantidad de elución de metales alcalinos en el momento de sumergirlo en agua pura a 50°C durante 120 horas de 15 ppb/cm² o menos.

35

Es más preferible que las superficies humedecidas de todos los reactores que van a usarse para el método de producción de la presente invención estén elaboradas de los materiales mencionados anteriormente. Sin embargo, no se requiere necesariamente que las superficies humedecidas de todos los reactores estén elaboradas de los materiales mencionados anteriormente, y al menos la superficie humedecida del reactor de unión y altamente polimerizante usado en el procedimiento (B) esté elaborada preferiblemente de los materiales mencionados anteriormente.

40

Los reactores que van a usarse para el método de producción de la presente invención se pulen preferiblemente de manera electrolítica en el área de al menos el 90% basándose en el área de superficie total de la superficie humedecida.

45

Es más preferible que las superficies humedecidas de todos los reactores que van a usarse para el método de producción de la presente invención estén pulidas de manera electrolítica. Sin embargo, no se requiere necesariamente que las superficies humedecidas de todos los reactores estén pulidas de manera electrolítica, y al menos la superficie humedecida del reactor de unión y altamente polimerizante usado en el procedimiento (B) está preferiblemente pulida de manera electrolítica.

50

5. Procedimiento de producción continua

55

Una realización del método de producción continua de la presente invención se describirá con más detalle según la figura 1.

60 El prepolímero de policarbonato aromático producido en el reactor de policondensación en el procedimiento (A) o el último reactor de policondensación en el caso de usar varios reactores en el procedimiento (A) se alimenta al reactor de unión y altamente polimerizante del procedimiento (B). Mientras tanto, el compuesto de diol alifático, que es un agente de unión, se funde mediante un dispositivo de fusión de agente de unión y se somete a un tratamiento de deshidratación a presión reducida, y luego se alimenta o transfiere al reactor de unión y altamente polimerizante directamente desde un alimentador de agente de unión.

65

En el equipo de producción mostrado en la figura 1, por ejemplo, el prepolímero descargado del cuarto reactor 6R

vertical con agitación se alimenta de manera continua al quinto reactor 7R horizontal con agitación mediante la bomba 6P de engranajes a través del precalentador 6H.

5 Mientras tanto, el agente de unión se alimenta de manera continua desde la entrada 2M de alimentación al tanque 2R de fusión del agente de unión. Posteriormente, se deshidrata el agente de unión fundido a presión reducida mediante el dispositivo 2V de descompresión, y luego se alimenta de manera continua al quinto reactor 7R horizontal con agitación a través de la bomba 2P dosificadora de alimentación del agente de unión. A continuación, se lleva a cabo la reacción de unión y altamente polimerizante entre el agente de unión y el prepolímero en el quinto reactor horizontal con agitación en las condiciones apropiadas de temperatura y presión para llevar a cabo la reacción de unión y altamente polimerizante. El fenol como subproducto y una parte de los monómeros sin reaccionar se retiran del sistema a través de un conducto 7F de ventilación.

15 Es necesario alimentar el compuesto de diol alifático directamente al reactor de unión y altamente polimerizante a alto vacío con un grado de vacío de 10 torr (1333 Pa) o menos, preferiblemente un grado de vacío de 2,0 torr (267 Pa) o menos, más preferiblemente un grado de vacío de 0,01 torr (1,3 Pa) a 1 torr (133 Pa). Cuando el grado de vacío en el momento de alimentar el compuesto de diol alifático al reactor de unión y altamente polimerizante es insuficiente, la reacción de escisión de la cadena principal del prepolímero por los subproductos, tales como fenol, podría avanzar y podría ser necesario prolongar el tiempo de retención de la mezcla de reacción para alcanzar un alto peso molecular.

20 Es preferible alimentar el compuesto de diol alifático al reactor de unión y altamente polimerizante sobresaliendo el tubo de alimentación en el reactor de unión y altamente polimerizante e inyectando el compuesto en la resina o mezcla de reacción o dejando caer o rociando el compuesto en el nivel de fluido de la resina o mezcla de reacción. Por tanto, el compuesto de diol alifático puede alimentarse al reactor de unión y altamente polimerizante de manera homogénea. Es preferible que el reactor de unión y altamente polimerizante tenga varios tubos de alimentación para alimentar el compuesto de diol alifático para llevar a cabo una alimentación homogénea y cuantitativa.

25 En cuanto a equipos tales como bombas, válvulas y líneas de alimentación para el compuesto de diol alifático, es preferible usar un equipo de tipo doble tubo y camisa en el que el compuesto de diol alifático fluya por el lado interno y el medio de calor fluya por el lado externo, más preferiblemente usar un equipo tal como una bomba o válvula de tipo camisa completa.

30 En el procedimiento (B), el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante, que es el tiempo desde que se alimenta el compuesto de diol alifático para reaccionar con el prepolímero de policarbonato aromático hasta que se extrae la resina de policarbonato de alto peso molecular producida, es, aunque no puede determinarse uniformemente debido a la tendencia a depender del aparato de reacción usado, preferiblemente de 60 minutos o menos, más preferiblemente de 1 a 60 minutos, más preferiblemente de 5 a 60 minutos, lo más preferiblemente de 10 a 45 minutos.

35 Según el método de la presente invención, que es un método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular alimentando el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante para llevar a cabo la reacción de unión y altamente polimerizante, alimentando el compuesto de diol alifático directamente al reactor de unión y altamente polimerizante a un vacío extremadamente alto del grado de vacío de 10 torr (1333 Pa) o menos, puede acortarse el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante. Cuando el tiempo de retención de la mezcla de reacción es demasiado largo, pueden surgir problemas tales que pueden producirse coloraciones que pueden provocar el deterioro del tono, pueden aumentar las estructuras de ramificación que pueden provocar el aumento del valor N o la gelificación, y pueden aumentar las estructuras de diferentes tipos, lo que podría provocar el deterioro de las cualidades de la resina de policarbonato de alto peso molecular así producida.

40 Existe una tendencia a que el tiempo de retención preferido de la mezcla de reacción en un reactor dependa del reactor, particularmente de la capacidad de renovación de superficie.

45 Según el método de la presente invención, al usar un reactor que tiene la eficiencia de renovación de superficie mencionada anteriormente de 10 o menos, el tiempo de retención puede ser de 60 minutos o menos, más preferiblemente de 1 a 60 minutos, más preferiblemente de 5 a 60 minutos, lo más preferiblemente de 10 a 45 minutos. Por tanto, la realización más preferible incluye llevar a cabo el método de la presente invención usando un reactor que tiene una eficiencia de renovación de superficie de 10 o menos.

50 Con respecto a la realización más precisa de las condiciones preferidas según el método de la presente invención, en el caso de que la temperatura de reacción sea de 280°C, el grado de vacío es de 1 torr o menos y el tiempo de retención es de 10 a 60 minutos. En el caso de que el tiempo de reacción sea de 300°C, el grado de vacío es de 2,5 torr o menos y el tiempo de retención es de 5 a 30 minutos. En el caso de que el tiempo de reacción sea de 320°C, el grado de vacío es de 3,0 torr o menos y el tiempo de retención es de 1 a 20 minutos.

55 El tiempo de retención puede controlarse ajustando las cantidades de alimentación del prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático y la cantidad de descarga de la resina de policarbonato aromático producida.

Las condiciones de reacción en el procedimiento (B) se establecen para garantizar una alta capacidad de renovación de superficie seleccionando un aparato de polimerización apropiado y palas de agitación a alta temperatura a alto vacío.

La temperatura de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante en el procedimiento (B) es normalmente de 270 a 340°C, preferiblemente de 280 a 320°C. La presión de reacción es de 10 torr (1333 Pa) o menos, preferiblemente de 2,0 torr (267 Pa) o menos, más preferiblemente de 0,01 a 1,5 torr (de 1,3 a 200 Pa), más preferiblemente de 0,01 a 1,0 torr (de 1,3 a 133 Pa). Por tanto, es preferible usar un mecanismo de sello que contenga un sello mecánico para un árbol de agitación.

En el procedimiento (B), es preferible controlar el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante sea de 60 minutos o menos, más preferiblemente de 5 a 60 minutos, además preferiblemente de 10 a 45 minutos.

En el aparato de producción mostrado en la figura 1, los subproductos tales como fenol se condensan y recuperan de manera continua de los condensadores 3C y 4C montados en el primer reactor 3R vertical con agitación y el segundo reactor 4R vertical con agitación, respectivamente. Es preferible que los condensadores 3C y 4C estén además separados en dos o más condensadores respectivamente, y una parte o la totalidad de los destilados condensados por los condensadores más cercanos al reactor se recirculan al primer reactor 3R vertical con agitación y al segundo reactor 4R vertical con agitación, respectivamente, de modo que la razón molar de los materiales de partida puede controlarse fácilmente. Una trampa de frío (no mostrada en la figura 1) está equipada en la posición aguas abajo de los condensadores 5C, 6C y 7C montados en el tercer reactor 5R vertical con agitación, el cuarto reactor 6R vertical con agitación y el quinto reactor 7R horizontal con agitación, respectivamente, por lo que los subproductos se solidifican y recuperan de manera continua.

Tal como se mencionó anteriormente, según el procedimiento de producción mostrado en la figura 1, después de que la temperatura y la presión internas de los cinco reactores se alcanzan a los valores deseados, la mezcla en estado fundido de materias primas y catalizador se alimenta de manera continua a los reactores a través de precalentadores y se inicia la policondensación basada en la reacción de transesterificación. Por tanto, el tiempo de retención promedio de la disolución de reacción de polimerización en cada reactor alcanza el mismo tiempo que en el funcionamiento normal inmediatamente después de iniciar la policondensación en estado fundido.

Además, dado que los prepolímeros de bajo peso molecular están unidos entre sí por el compuesto de diol alifático que tiene una alta tasa de reacción de transesterificación para someterse a una alta polimerización en poco tiempo, la resina de policarbonato de alto peso molecular puede producirse sin someterse a histéresis térmica más de la necesaria y sin ramificarse fácilmente. Además, la resina de policarbonato así producida tiene un excelente tono de color.

Los ejemplos de las características del método de la presente invención incluyen un tiempo corto para alcanzar un alto peso molecular a partir del inicio de la reacción con el compuesto de diol alifático en el procedimiento (B). Por ejemplo, durante el corto tiempo de retención de la presente invención, el peso molecular promedio en peso (M_w) por minuto del tiempo de retención puede aumentarse en 500 o más, preferiblemente 600 o más, más preferiblemente 700 o más.

Según la presente invención con más detalle, el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato de alto peso molecular obtenida mediante el procedimiento (B) (" $M_{w_{hp}}$ "), el peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato aromático obtenido mediante el procedimiento (A) (" $M_{w_{pp}}$ ") y el tiempo de retención (" RT "; min) de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante se representan por la siguiente fórmula matemática (IV), en la que k' , que representa la cantidad aumentada del peso molecular promedio en peso por minuto, es preferiblemente de 500 o más, más preferiblemente de 600 o más, más preferiblemente de 700 o más, lo más preferiblemente de 800 o más.

[Fórmula matemática 5]

$$k' = (M_{w_{hp}} - M_{w_{pp}})/RT \cdots (IV)$$

Según la presente invención, tal como se mencionó anteriormente, es posible hacer que k' en la fórmula matemática (IV) anterior sea de 500 o más, más preferiblemente de 600 o más, además preferiblemente de 700 o más, lo más preferiblemente de 800 o más. Es decir, es posible aumentar el peso molecular en poco tiempo después de iniciar la reacción en el procedimiento (B) para lograr un alto peso molecular deseado.

El peso molecular promedio en peso (M_w) de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida mediante el método de producción continua de la presente invención es preferiblemente de 30.000 a 100.000, más preferiblemente de 30.000 a 80.000, más preferiblemente de 35.000 a 75.000, lo más preferiblemente de 40.000 a 65.000.

La resina de policarbonato que tiene un alto peso molecular tiene una alta tensión en estado fundido y es menos probable que provoque una reducción. Por tanto, es adecuado para moldeo, tal como moldeo por soplado y moldeo por extrusión. Además, también tiene excelente moldeabilidad por inyección debido a que no provoca ensartado o similares.

5 La resina de policarbonato de alto peso molecular de la presente invención tiene alta fluidez a la vez que está altamente polimerizada, y tiene un valor Q (280°C, carga de 160 kg) que es un índice de fluidez en el intervalo preferiblemente de desde 0,02 hasta 1,0 ml/s, más preferiblemente en el intervalo de desde 0,03 hasta 0,5 ml/s.

10 En general, las propiedades de fusión de una resina de policarbonato pueden representarse mediante " $Q = K \cdot P^N$ ", en la que el valor Q representa una tasa de flujo de salida de una resina fundida (ml/s), "K" representa un segmento de la fórmula de la ecuación de regresión que es una variable independiente que depende del peso molecular y/o la estructura de la resina de policarbonato, "P" representa un valor de presión medido mediante un medidor de flujo tipo Koka a 280°C (carga: 10-160 kgf) (kg/cm²), el valor N representa un índice de viscosidad estructural.

15 Cuando el valor Q es alto y la fluidez es alta, la moldeabilidad del moldeo por inyección de componentes de precisión, componentes delgados o similares sería excelente.

20 La resina de policarbonato de alto peso molecular de la presente invención tiene un índice de viscosidad estructural (valor N), representado por la siguiente fórmula matemática (I), de preferiblemente 1,30 o menos, más preferiblemente 1,28 o menos, además preferiblemente 1,25 o menos, lo más preferiblemente 1,23 o menos:

[Fórmula matemática 6]

25
$$\text{valor N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \dots \quad (I)$$

En la fórmula matemática (I) anterior, Q160 representa un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280°C y carga de 160 kg.

30 Q10 representa un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280°C y carga de 10 kg.

35 En la presente invención, Q160 y Q10 se miden usando un aparato de medición fabricado por Shimadzu Corporation, nombre comercial "CFT-500D". El recorrido es de 7,0-10,0 mm. El tamaño de la boquilla es de 1 mm (diámetro) × 10 mm (longitud).

40 El índice de viscosidad estructural (valor N) es un índice del grado de ramificación de una resina de policarbonato aromático. La resina de policarbonato de alto peso molecular de la presente invención tiene un valor N bajo, lo que significa que el contenido de una estructura ramificada es bajo y el contenido de una estructura de cadena lineal es alto.

45 En el caso de resinas de policarbonato convencionales que tienen el mismo Mw, tiene una tendencia a que la fluidez se vuelva alta y el valor Q se vuelva alto cuando se aumenta el contenido de una estructura ramificada o el valor N. En el caso del copolímero de policarbonato de la presente invención, por otro lado, puede lograrse una alta fluidez o un valor Q alto a la vez que se mantiene bajo el valor N.

50 Según el método de la presente invención, que es un método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular alimentando el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante para llevar a cabo una reacción de unión y altamente polimerizante, alimentando el compuesto de diol alifático directamente al reactor de unión y altamente polimerizante a un vacío extremadamente alto del grado de vacío de 10 torr (1333 Pa) o menos, puede acortarse el tiempo de retención de la mezcla de reacción en el reactor de unión y altamente polimerizante y puede lograrse una polimerización alta eficientemente, lo que permite producir una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un valor N bajo, un tono de color excelente y un bajo contenido de estructuras de diferentes tipos.

55 Ejemplos

La presente invención se describirá con más detalle a continuación, haciendo referencia a ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

60 Los valores de medición de los ejemplos y ejemplos comparativos a continuación se midieron usando los siguientes métodos y/o dispositivos:

65 1) Peso molecular promedio en peso (Mw) y peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno:

Se llevó a cabo el análisis de GPC usando cloroformo como disolvente de desarrollo. Se preparó una curva analítica

usando un poliestireno convencional que tenía un peso molecular conocido (distribución de peso molecular = 1). Se preparó una curva de calibración representando el tiempo de disolución y el peso molecular de cada pico del poliestireno convencional y usando un método de aproximación tridimensional. Mw y Mn se calcularon mediante las siguientes fórmulas de cálculo:

- 5 [Fórmula matemática 7]
- $$M_w = \frac{\sum P_1}{\sum P_0}$$
- $$M_n = \frac{\sum P_0}{\sum P_2}$$
- 10 en la que P₀ representa {"una fuerza de la señal del detector de índice de refracción (a continuación en el presente documento, "RI")"}, P₁ representa {"una fuerza de la señal del detector RI" × "Peso molecular"} y P₂ representa {"una fuerza de la señal del detector RI" ÷ "Peso Molecular"} y "Peso Molecular" representa un peso molecular de poliestireno en el mismo tiempo de disolución en la curva de calibración.

- 15 [Condiciones de medición]

Aparato: nombre comercial "HLC-8320GPC" fabricado por TOSOH Corporation

- 20 Columna: precolumna: TSKguardcolumn Super MPHZ-M × 1

Columna analítica: TSKgel Super Multipore HZ-M × 3

Medio: cloroformo de calidad para HPLC

- 25 Cantidad inyectada: 10 µl

Concentración: 0,2% p/v en una disolución de cloroformo de calidad para HPLC

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

- 30 Temperatura medida: 40°C

Detector: RI (índice de refracción)

- 35 2) Cantidad total de grupos terminales de polímero:

Se disolvieron 0,25 g de una muestra de polímero en 5 ml de cloroformo deuterado y luego se midió la cantidad de terminales a 23°C usando un espectrómetro de ¹H-RMN de resonancia magnética nuclear, nombre comercial "LA-500", fabricado por JEOL Ltd. El resultado se mostró como un número molar por tonelada de polímero.

- 40 3) Concentración de grupos hidroxilo terminales (ppm):

Se midió la concentración de grupos hidroxilo terminales mediante espectroscopía UV/visible (546 nm) de un complejo formado a partir del polímero y tetracloruro de titanio en una disolución de cloruro de metileno, o mediante la observación de grupos hidroxilo terminales del resultado de análisis de ¹H-RMN.

- 45 4) Concentración de grupos fenilo terminales (% en moles):

Se calcula mediante la siguiente fórmula matemática a partir del resultado de análisis de ¹H-RMN:

- 50 [Fórmula matemática 8]

$$\text{Conc. Fe terminal (\% en moles)} = \frac{(X \div 2)}{[(X \div 2) + (Y \div 8)]} \times 100$$

- 55 * Conc. Fe terminal: Concentración de grupos fenilo terminales

*X: Razón de área H de los grupos fenilo terminales

* Y: Razón de área H de grupos fenilo

- 60 5) Color del polímero (valor YI):

Se disolvieron 6 g de una muestra de polímero en 60 ml de cloruro de metileno y luego se midió el valor YI en una

celda que tenía una longitud de trayectoria óptica de 5 cm usando un colorímetro de espectroscopía fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD, nombre comercial "SE-2000".

6) Valor N:

5 Se sometió una muestra de policarbonato aromático secado a 130°C durante 5 horas a una medición usando un medidor de flujo tipo Koka fabricado por Shimadzu Corporation, nombre comercial "CFT-500D". Se evaluó "Q160" con la muestra mediante un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo medido en las condiciones de 280°C y 160 kg, y se evaluó "Q10" de la misma manera mediante un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo medido en las condiciones de 280°C y 10 kg. Se calculó el valor N mediante la siguiente fórmula matemática (I) usando "Q160" y "Q10":

[Fórmula matemática 9]

$$15 \text{ valor N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \quad (I)$$

<Ejemplo 1>

20 Se produjo una resina de policarbonato usando un aparato de producción continua equipado con un tanque de regulación para los principales materiales de partida, dos tanques de regulación para un agente de unión, cuatro reactores verticales con agitación y un reactor horizontal con agitación en las condiciones mostradas a continuación. En primer lugar, la temperatura y presión internas de cada reactor y precalentador se ajustaron a valores predeterminados correspondientes a las condiciones de reacción mostradas en la tabla 1.

25 En el tanque de regulación para los principales materiales de partida 1R en una atmósfera de nitrógeno, se mezclaron carbonato de difenilo y bisfenol A (BPA) según fuera necesario para preparar una mezcla en estado fundido con una razón molar (carbonato de difenilo/BPA) de 1,12.

30 Se alimentó la mezcla en estado fundido de manera continua al primer reactor 3R vertical con agitación (condiciones de reacción: 100 torr (13 kPa), 180°C, velocidad de agitación de 160 rpm, volumen de 130 l) a una velocidad de flujo de 91 kg/h. Se mantuvo constante el nivel de líquido controlando la apertura de una válvula montada en una línea de descarga de polímero en el fondo del reactor de modo que el tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción en el primer reactor 3R vertical con agitación sea de 60 minutos. En este momento, se añadió una disolución acuosa al 0,2% p/v de carbonato de cesio (Cs_2CO_3) a partir de 1Cat a una velocidad de 0,5 pmol por mol de BPA (15,8 ml/h).

35 Se alimentó de manera continua la disolución de reacción de polimerización descargada del fondo del primer reactor 3R vertical con agitación al segundo reactor 4R vertical con agitación, el tercer reactor 5R vertical con agitación, el cuarto reactor 6R vertical con agitación y el quinto reactor 7R horizontal con agitación en orden.

40 En el quinto reactor 7R horizontal con agitación, se alimentó el prepolímero (a continuación en el presente documento, "PP") a una velocidad de flujo de 50 kg/h desde el cuarto reactor 6R vertical con agitación, mientras que se alimentó el compuesto de diol alifático (9,9-bis[4-(2-hidroxietoxilo)fenil]fluoreno; a continuación en el presente documento, "BPEF") de manera continua desde los tanques 2Ra y 2Rb de regulación del agente de unión mediante una bomba dosificadora a una velocidad de flujo de 1597 g/h correspondiente a 0,25 mol por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP. La presión interna del quinto reactor 7R horizontal con agitación en este momento era de 66,7 Pa (0,5 torr), lo que significa que se alimentó el compuesto de diol alifático de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante a alto vacío de 66,7 Pa (0,5 torr).

50 Se calentó y fundió el compuesto de diol alifático a 190°C y se sometió a un tratamiento de deshidratación para tener un contenido de agua del 0,3% en peso en un tanque de regulación del agente de unión de antemano. La viscosidad en estado fundido del compuesto de diol alifático en el momento de alimentarse de manera continua al quinto reactor 7R horizontal con agitación era 40 poise. El método para alimentar de manera continua al quinto reactor 7R horizontal con agitación fue una inyección de gotitas.

55 Durante la reacción de polimerización o reacción altamente polimerizante, se controló el nivel de líquido de modo que el tiempo de retención promedio en cada reactor vertical con agitación fuera de 60 minutos y el tiempo de retención promedio en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fuera de 30 minutos. Se destiló el fenol subproducto producido al comenzar la reacción de polimerización. Se agitó la pala 7Y de agitación del quinto reactor 7R horizontal con agitación a 20 rpm.

60 El peso molecular promedio en peso (M_w) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido a partir del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de comenzar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (M_n) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (M_w/M_n) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.

65

- 5 El peso molecular promedio en peso (M_w) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 60.000, el peso molecular promedio en número (M_n) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 27.000, el grado de distribución (M_w/M_n) fue de 2,22 y la velocidad de aumento de M_w por minuto de tiempo de retención fue de 1327. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,21 y un valor YI de 1,0. La eficiencia de renovación de superficie en el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,05-0,8.
- 10 Los reactores usados en el ejemplo 1 fueron los siguientes:
- Reactores verticales con agitación primero a cuarto:
- Fabricante; Sumitomo Heavy Industries, Ltd.
- 15 Material; SUS 316L pulido electrolíticamente
- Pala de agitación; se usó un impulsor Maxblend para los reactores verticales con agitación primero a tercero y se usó una pala de cinta helicoidal doble para el cuarto reactor vertical con agitación.
- 20 Quintos reactores horizontales con agitación:
- Fabricante; Hitachi Plant Technologies, Ltd.
- 25 Material; SUS 316L pulido electrolíticamente
- Árbol de agitación ; $L/D = 780/236$ (L: longitud del tanque, árbol giratorio horizontal 78,0 cm (sección de contacto con líquido), D: diámetro de rotación del árbol giratorio 23,6 cm), anchura del tanque (M) = 42,0 cm, polimerizador de pala en forma de gafas 96L
- 30 El número de tubos de adición para compuestos de diol alifáticos: 1
- La bomba de transferencia de líquido para compuestos de diol alifáticos: bomba dosificadora sin pulso constante fabricada por Fuji Techno Industries Corporation.
- 35 Tubos de transferencia de líquido: tubo termoaislante con estructura de doble tubo con cierre mecánico
- Extractor: un extractor de tipo husillo
- 40 Método de ajuste de la concentración de oxígeno en reactores: sustitución de nitrógeno
- El tiempo de retención de la mezcla de reacción significa un tiempo de retención promedio de la mezcla de reacción que se retiene desde la entrada de alimentación del prepolímero de policarbonato aromático de los reactores verticales con agitación hasta la salida de extracción de la resina de policarbonato de alto peso molecular producida.
- 45 Según el procedimiento del ejemplo 1, se cargaron 25 kg de prepolímero (PP) en el quinto reactor 7R horizontal con agitación antes de iniciar la producción continua. Luego, manteniendo constante el nivel de líquido y ajustando la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P tipo husillo a la velocidad de flujo de 50 kg/h que eran las condiciones para mantener el tiempo de retención de PP en el reactor de 30 minutos, se llevó a cabo la producción continua mientras que el tiempo de retención se midió realmente con un trazador y se verificó.
- 50 <Ejemplo 2>
- Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió la frecuencia de agitación de la pala 7Y de agitación en el quinto reactor 7R horizontal con agitación a 10 rpm.
- 55 El peso molecular promedio en peso (M_w) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de iniciar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (M_n) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (M_w/M_n) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.
- 60 El peso molecular promedio en peso (M_w) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 57.000, el peso molecular promedio en número (M_n) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 25.000, el grado de distribución (M_w/M_n) fue de 2,28 y la velocidad de aumento de M_w por minuto de tiempo de retención fue de 1227. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,21 y un valor YI de 1,1. La eficiencia de renovación de superficie en
- 65

el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,01-0,3.

<Ejemplo 3>

5 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió la velocidad de adición del agente de unión al quinto reactor 7R horizontal con agitación de modo que el tiempo de retención promedio en dicho reactor sea de 15 minutos. Es decir, se cargaron 25 kg de prepolímero (PP) en el quinto reactor 7R horizontal con agitación antes de iniciar la producción continua. Luego, manteniendo constante el nivel de líquido y ajustando la
10 bomba 6P de engranajes y el extractor 7P tipo husillo a la velocidad de flujo de 100 kg/h que eran las condiciones para mantener el tiempo de retención de PP en el reactor de 15 minutos, se llevó a cabo la producción continua mientras que el tiempo de retención se midió realmente con un trazador y se verificó.

15 Mientras se alimentaba PP desde el cuarto reactor 6R vertical con agitación a una velocidad de flujo de 100 kg/h, se alimentó un compuesto de diol alifático (9,9-bis [4-(2-hidroxietoxilo)fenil]fluoreno; BPEF) de manera continua al mismo desde los tanques 2Ra y 2Rb que regulan el agente de unión mediante una bomba dosificadora a una velocidad de flujo de 3194 g/h correspondiente a 0,25 mol por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP.

20 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de iniciar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.

25 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 45.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 20.000, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,29 y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 1653. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,15 y un valor YI de 1,0. La eficiencia de renovación de superficie en
30 el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,05-0,8.

<Ejemplo 4>

35 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió el agente de unión a 2,2'-bis[(2-hidroxietoxilo)fenil]propano (BPS-2EO).

40 La velocidad de alimentación de BPA-2EO fue de 1152 g/h, correspondiente a 0,25 moles por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP. La velocidad de flujo de prepolímero fue de 50 kg/h y la cantidad de prepolímero cargada en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 25 kg.

45 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de iniciar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.

50 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 61.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 27.500, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,22 y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 1360. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,22 y un valor YI de 1,1. La eficiencia de renovación de superficie en
55 el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,05-0,8.

<Ejemplo 5>

60 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió el agente de unión a pentaciclopentadecanodimetanol (PCPDM) y se cambió la cantidad de agente de unión a 0,325 moles por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP.

La velocidad de alimentación de PCPDM fue de 1243 g/h correspondiente a 0,325 mol por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP.

65 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de iniciar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con

agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.

5 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 56.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 25.000, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,24 y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 1193. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,21 y un valor YI de 1,2. La eficiencia de renovación de superficie en el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,05-0,8.

<Ejemplo comparativo 1>

15 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de antemano a presión normal durante 10 minutos usando una extrusora de tipo husillo biaxial, nombre comercial "TEX54" fabricada por The Japan Steel Works, Ltd., para formar una mezcla, y luego alimentar la mezcla al quinto reactor 7R horizontal con agitación. Es decir, se usó el aparato de producción mostrado en la figura 2 para producir la resina de policarbonato en lugar del aparato de producción mostrado en la figura 1.

20 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato así producida fue de 23.500, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,40, y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 110. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,33 y un valor YI de 2,5.

<Ejemplo comparativo 2>

30 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 4 excepto que se mezcló el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de antemano a presión normal durante 10 minutos usando una extrusora de tipo husillo biaxial, nombre comercial "TEX54" fabricada por The Japan Steel Works, Ltd., para formar una mezcla, y luego alimentar la mezcla al quinto reactor 7R horizontal con agitación. Es decir, se usó el aparato de producción mostrado en la figura 2 para producir la resina de policarbonato en lugar del aparato de producción mostrado en la figura 1.

35 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato así producida fue de 29.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 12.000, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,42, y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 293. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,32 y un valor YI de 2,6.

40 <Ejemplo comparativo 3>

45 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto que se mezcló el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de antemano a presión normal durante 10 minutos usando una extrusora de tipo husillo biaxial, nombre comercial "TEX54" fabricada por The Japan Steel Works, Ltd., para formar una mezcla, y luego alimentar la mezcla al quinto reactor 7R horizontal con agitación. Es decir, se usó el aparato de producción mostrado en la figura 2 para producir la resina de policarbonato en lugar del aparato de producción mostrado en la figura 1.

50 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato así producida fue de 22.500, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.200, el grado de distribución (Mw/Mn) fue 2,45, y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 77. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,31 y un valor YI de 3,6.

55 <Ejemplo comparativo 4>

60 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se cambió la presión interna en el quinto reactor 7R horizontal con agitación a 20 torr (2666 Pa). Es decir, se alimentó el compuesto de diol alifático de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante a una presión reducida de 2666 Pa (20 torr).

65 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de iniciar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.

5 El peso molecular promedio en peso (M_w) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.300, el peso molecular promedio en número (M_n) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.000, el grado de distribución (M_w/M_n) fue de 2,26 y la velocidad de aumento de M_w por minuto de tiempo de retención fue de 3. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,21 y un valor YI de 1,0. La eficiencia de renovación de superficie en el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,05-0,8.

10 Los resultados de los ejemplos 1-5 y los ejemplos comparativos 1-4 mencionados anteriormente se muestran en la tabla 1. En la tabla 1, el término "Cantidad de agente de unión" es un número molar por mol de la cantidad total de grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático (PP).

[Tabla 1]

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ej. comp.1	Ej. comp.2	Ej. comp.3	Ej. comp.4	
Amasadora 6Mix	Agente de unión	-					BPEF	BPA-2EO	PCPDM		
	Cantidad de alimentación del agente de unión	mol (*1)					0,25	0,25	0,325		
	Velocidad de alimentación del agente de unión	g/h					1597	1152	1243		
	Temperatura del agente de unión	°C	No usado	No usado	No usado	No usado	190	120	120	No usado	
	Velocidad de alimentación y extracción de PP	kg/h					50	50	50		
	Temperatura interna	°C					300	300	300		
	Temperatura del medio de calentamiento	°C					320	320	320		
	Presión	torr (Pa)					760(101)	760(101)	760(101)		
	Agente de unión	-	BPEF	BPEF	BPEF	BPA-2EO	PCPDM			BPEF	
Quinto reactor 7R horizontal con agitación	Cantidad de alimentación del agente de unión	mol (*1)	0,25	0,25	0,25	0,325				0,25	
	Velocidad de alimentación del agente de unión	g/h	1597	1597	3194	1243				No añadido al vacío	
	Temperatura del agente de unión	°C	190	190	190	120				190	
	Velocidad de alimentación y extracción de PP	kg/h	50	50	100	50				50	
	Cantidad de resina en el reactor	kg	25	25	25	25	25	25	25	25	
	Temperatura interna	°C	300	300	300	300	300	300	300	300	
	Temperatura del medio de calentamiento	°C	320	320	320	320	320	320	320	320	
	Presión	torr (Pa)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	20(2666)
	Tiempo de retención promedio	min	30	30	15	30	30	30	30	30	
	Velocidad de agitación	rpm	20	10	20	20	20	20	20	20	
	Mw	-	60000	57000	45000	61000	56000	23500	29000	22500	20300
	Mn	-	27000	25000	20000	27500	25000	9800	12000	9200	9000
	Cantidad de aumento de Mw	Mw/min	1327	1227	1653	1360	1193	110	293	77	3
Concentración de OH	ppm	260	250	280	250	270	300	290	300	2000	
Valor N	-	1,21	1,21	1,15	1,22	1,21	1,33	1,32	1,31	1,21	
Valor Y1	-	1,0	1,1	1,0	1,1	1,2	2,5	2,6	3,0	1,0	

(*1) Número de moles por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP

<Ejemplo 6>

- 5 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto que se cambió la velocidad de adición del agente de unión al quinto reactor 7R horizontal con agitación de modo que el tiempo de retención promedio en dicho reactor sea de 20 minutos. Es decir, se cargaron 25 kg de prepolímero (PP) en el quinto reactor 7R horizontal con agitación antes de iniciar la producción continua. Luego, manteniendo constante el nivel de líquido y ajustando la bomba 6P de engranajes y el extractor 7P tipo husillo a la velocidad de flujo de 75 kg/h que eran las condiciones para mantener el tiempo de retención de PP en el reactor de 20 minutos, se llevó a cabo la producción continua mientras que el tiempo de retención se midió realmente con un trazador y se verificó.
- 10

Mientras se alimentaba PP desde el cuarto reactor 6R vertical con agitación a una velocidad de flujo de 75 kg/h, se

alimentó un compuesto de diol alifático (9,9-bis[4-(2-hidroxietoxilo)fenil]fluoreno; BPEF) de manera continua al mismo desde los tanques 2Ra y 2Rb que regulan el agente de unión mediante una bomba dosificadora a una velocidad de flujo de 2396 g/h correspondiente a 0,25 mol por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP.

5 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno del polímero obtenido del cuarto reactor 6R vertical con agitación antes de iniciar la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 20.200, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 9.800, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,06, la concentración de grupos fenilo terminales fue del 7,1% en moles y la concentración de grupos hidroxilo terminales fue de 200 ppm.

10 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato obtenida después de la reacción de unión y altamente polimerizante en el quinto reactor 7R horizontal con agitación fue de 55.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 24.000, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,29 y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 1740. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,20 y un valor YI de 1,1. La eficiencia de renovación de superficie en el quinto reactor 7R horizontal con agitación en el momento de la reacción de unión y altamente polimerizante fue de 0,05-0,8.

20 <Ejemplo comparativo 5>

Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de antemano a presión normal durante 10 minutos usando una extrusora de tipo husillo biaxial para formar una mezcla, y luego alimentar la mezcla al quinto reactor 7R horizontal con agitación para llevar a cabo la reacción ajustando el tiempo de retención a 60 minutos. Es decir, se usó el aparato de producción mostrado en la figura 2 para producir la resina de policarbonato en lugar del aparato de producción mostrado en la figura 1.

30 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato así producida fue de 44.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 18.000, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,44, y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 397. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,40 y un valor YI de 4,0.

<Ejemplo comparativo 6>

35 Se llevó a cabo el experimento de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se mezcló el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de antemano a presión normal durante 10 minutos usando una extrusora de tipo husillo biaxial para formar una mezcla, y luego alimentar la mezcla al quinto reactor 7R horizontal con agitación para llevar a cabo la reacción ajustando el tiempo de retención a 90 minutos. Es decir, se usó el aparato de producción mostrado en la figura 2 para producir la resina de policarbonato en lugar del aparato de producción mostrado en la figura 1.

45 El peso molecular promedio en peso (Mw) en cuanto a poliestireno de la resina de policarbonato así producida fue de 57.000, el peso molecular promedio en número (Mn) en cuanto a poliestireno del mismo fue de 22.000, el grado de distribución (Mw/Mn) fue de 2,59, y la velocidad de aumento de Mw por minuto de tiempo de retención fue de 409. La resina de policarbonato así obtenida tenía un valor N de 1,45 y un valor YI de 6,0.

50 Los resultados de los ejemplos 1, 3, 6 y los ejemplos comparativos 1, 5, 6 mencionados anteriormente se muestran en la tabla 2 y las figuras 3 a 5. La figura 3 muestra un gráfico que muestra la relación entre el tiempo de retención y Mw. La figura 4 muestra un gráfico que muestra la relación entre el tiempo de retención y el valor N. La figura 5 muestra un gráfico que muestra la relación entre el tiempo de retención y el valor YI. En las figuras 3 a 5, los resultados de los ejemplos 1, 3, 6 se muestran como ■, cuadrado negro, y los resultados de los ejemplos comparativos 1, 5, 6 se muestran como □, cuadrado blanco.

55

[Tabla 2]

	Unidad	Ejemplo 1	Ejemplo 6	Ejemplo 3	Ej. comp.1	Ej. comp.5	Ej. comp.6
Agente de unión	-				BPEF	BPEF	BPEF
Cantidad de alimentación del agente de unión	mol (*1)				0,25	0,25	0,25
Velocidad de alimentación del agente de unión	g/h				1597	799	532
Temperatura del agente de unión	°C	No usado	No usado	No usado	190	190	190
Velocidad de alimentación y extracción de PP	kg/h				50	25	16,7
Temperatura interna	°C				300	300	300
Temperatura del medio de calentamiento	°C				320	320	320
Presión	torr (Pa)				760(101)	760(101)	760(101)
Agente de unión	-	BPEF	BPEF	BPEF			
Cantidad de alimentación del agente de unión	mol (*1)	0,25	0,25	0,25	No añadido al vacío	No añadido al vacío	No añadido al vacío
Velocidad de alimentación del agente de unión	g/h	1597	2396	3194			
Temperatura del agente de unión	°C	190	190	190			
Velocidad de alimentación y extracción de PP	kg/h	50	75	100			
Cantidad de resina en el reactor	kg	25	25	25	25	25	25
Temperatura interna	°C	300	300	300	300	300	300
Temperatura del medio de calentamiento	°C	320	320	320	320	320	320
Presión	torr (Pa)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)	0,5(67)
Tiempo de retención promedio	min	30	20	15	30	60	90
Velocidad de agitación	rpm	20	20	20	20	20	20
Mw	-	60000	55000	45000	23500	44000	57000
Mn	-	27000	24000	20000	9800	18000	22000
Cantidad de aumento de Mw	Mw/min	1327	1740	1653	110	397	409
Concentración de OH	ppm	260	270	280	300	280	270
Valor N	-	1,21	1,20	1,15	1,33	1,40	1,45
Valor YI	-	1,0	1,1	1,0	2,5	4,0	6,0

(*1) Número de moles por mol de la cantidad total de grupos terminales de PP

5 Tal como se muestra en la tabla 2 y en las figuras 3-5, se logró un peso molecular deseado en un corto tiempo de retención cuando se emplea el método de la presente invención. Como resultado, la resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida tenía un valor N bajo y un valor YI bajo y tenía un tono excelente.

10 Los resultados de los ejemplos comparativos 1, 5 y 6 en los que la reacción de unión y altamente polimerizante se llevó a cabo mezclando el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de antemano a presión normal durante mucho tiempo y luego alimentando la mezcla al reactor de unión y altamente polimerizante muestran que no se obtuvo el alto peso molecular deseado empleando el mismo tiempo de retención que en los ejemplos 1, 3 y 6.

Como resultado de tardar mucho tiempo en alcanzar el alto peso molecular deseado, la resina de policarbonato de

alto peso molecular así obtenida tenía un valor N alto y un valor YI alto y tenía un mal tono.

Aplicabilidad industrial

- 5 Según el método de producción de la presente invención, la reacción de unión y altamente polimerizante del prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático puede avanzar rápida y homogéneamente sin disminuir la velocidad de reacción. Como resultado, puede obtenerse una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un valor N bajo y un tono excelente.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular, que comprende
5 un procedimiento (A) para producir un prepolímero de policarbonato aromático mediante una reacción de policondensación de un compuesto dihidroxilado aromático con carbonato de diéster en un reactor de policondensación y

10 un procedimiento (B) para llevar a cabo una reacción de unión y altamente polimerizante de dicho prepolímero de policarbonato aromático producido mediante dicho procedimiento (A) con un compuesto de diol alifático en un reactor de unión y altamente polimerizante, en el que dicho prepolímero de policarbonato aromático producido mediante dicho procedimiento (A) se alimenta de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante mientras que dicho compuesto de diol alifático se alimenta de manera continua al reactor de unión y altamente polimerizante a presión reducida de 1333 Pa (10 torr) o menos.

15 2. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que el tiempo de retención de la mezcla de reacción en dicho reactor de unión y altamente polimerizante es de 60 minutos o menos.

20 3. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de diol alifático es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (A):

[Fórmula química A]

25
$$\text{HO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n-\text{Q}-(\text{CR}_3\text{R}_4)_m-\text{OH} \cdots \quad (\text{A})$$

30 en la que "Q" representa un grupo hidrocarbonado que tiene al menos 3 átomos de carbono que pueden contener un átomo de un tipo diferente; R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R₁ y R₂ y al menos uno de R₃ y R₄ se seleccionen cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y dicho grupo hidrocarbonado alifático; "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0 a 10 o "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 1 a 10 en el caso de que Q no contenga grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a los grupos hidroxilo terminales.

40 4. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 3, en el que dicho compuesto de diol alifático es un compuesto de diol primario.

5. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de diol alifático tiene un punto de ebullición a presión normal de 240°C o mayor.

45 6. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que dicho prepolímero de policarbonato aromático obtenido mediante dicho procedimiento (A) tiene la concentración de grupos hidroxilo terminales de 1.500 ppm o menos.

50 7. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que dicha resina de policarbonato de alto peso molecular tiene un índice de viscosidad estructural (valor N), representado por la siguiente fórmula matemática (I), de 1,30 o menos:

[Fórmula matemática 1]

55
$$\text{valor N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots \quad (\text{I})$$

60 en la que Q160 representa un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280°C y carga de 160 kg y Q10 representa un volumen de fluido en estado fundido por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280°C y carga de 10 kg.

65 8. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que el peso molecular promedio en peso de dicha resina de policarbonato de alto peso molecular ("Mw_{hp}"), el peso molecular promedio en peso de dicho prepolímero de policarbonato aromático obtenido mediante dicho procedimiento (A) ("Mw_{pp}") y el tiempo de retención ("RT"; min) de la mezcla de reacción en dicho reactor de unión y altamente polimerizante en dicho procedimiento (B) se representan por la siguiente fórmula matemática (IV), en la que k', que representa la cantidad aumentada del peso molecular

promedio en peso por minuto, es de 500 o más.

[Fórmula matemática 2]

$$5 \quad k' = (Mw_{hp} - Mw_{pp})/RT \dots (IV)$$

9. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que dicho reactor de unión y altamente polimerizante es un reactor horizontal con agitación multiaxial que tiene varios ejes de agitación, en el que

10 al menos uno de dichos ejes de agitación que tiene un árbol giratorio horizontal y palas de agitación montadas de manera aproximadamente ortogonal sobre dicho árbol giratorio horizontal que son independientes entre sí, con L/D en el intervalo de desde 1 hasta 15, en el que L es la longitud de dicho árbol giratorio horizontal y D es el diámetro de rotación de dichas palas de agitación, y

15 que tiene una entrada de alimentación de dicho prepolímero de policarbonato aromático y, en el lado opuesto del mismo, una salida de extracción de dicha resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida.

10. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, en el que dicho reactor de unión y altamente polimerizante es un reactor de amasado horizontal multiaxial que tiene varios árboles de agitación de tipo husillo continuos con L/D en el intervalo de desde 20 hasta 100, en el que L es la longitud de dichos árboles de agitación y D es el diámetro de rotación, y tiene una entrada de alimentación de dicho prepolímero de policarbonato aromático y, en el lado opuesto del mismo, una salida de extracción de dicha resina de policarbonato de alto peso molecular así obtenida.

- 25 11. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, dicho compuesto de diol alifático se somete a un tratamiento de deshidratación para tener un contenido de agua del 3% en peso o menos antes de alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante.

- 30 12. Método para la producción continua de una resina de policarbonato de alto peso molecular según la reivindicación 1, la cantidad de alimentación por unidad de tiempo del compuesto de diol alifático que va a alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante es de 0,01 a 1,0 veces (razón molar) basándose en la cantidad total de grupos terminales de la cantidad de alimentación por unidad de tiempo del prepolímero de policarbonato aromático que va alimentarse de manera continua a dicho reactor de unión y altamente polimerizante.
- 35

Fig.1

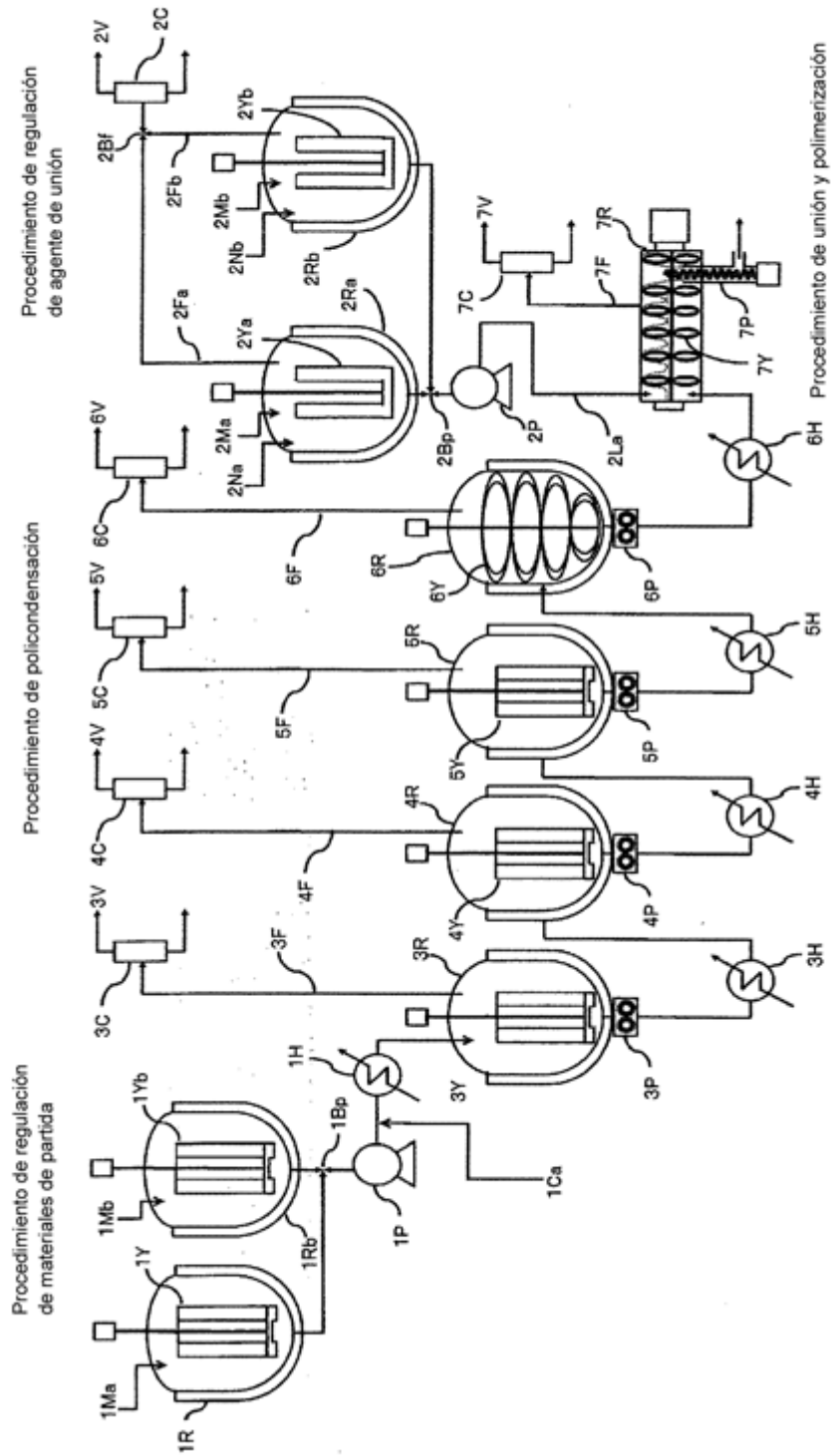


Fig.2

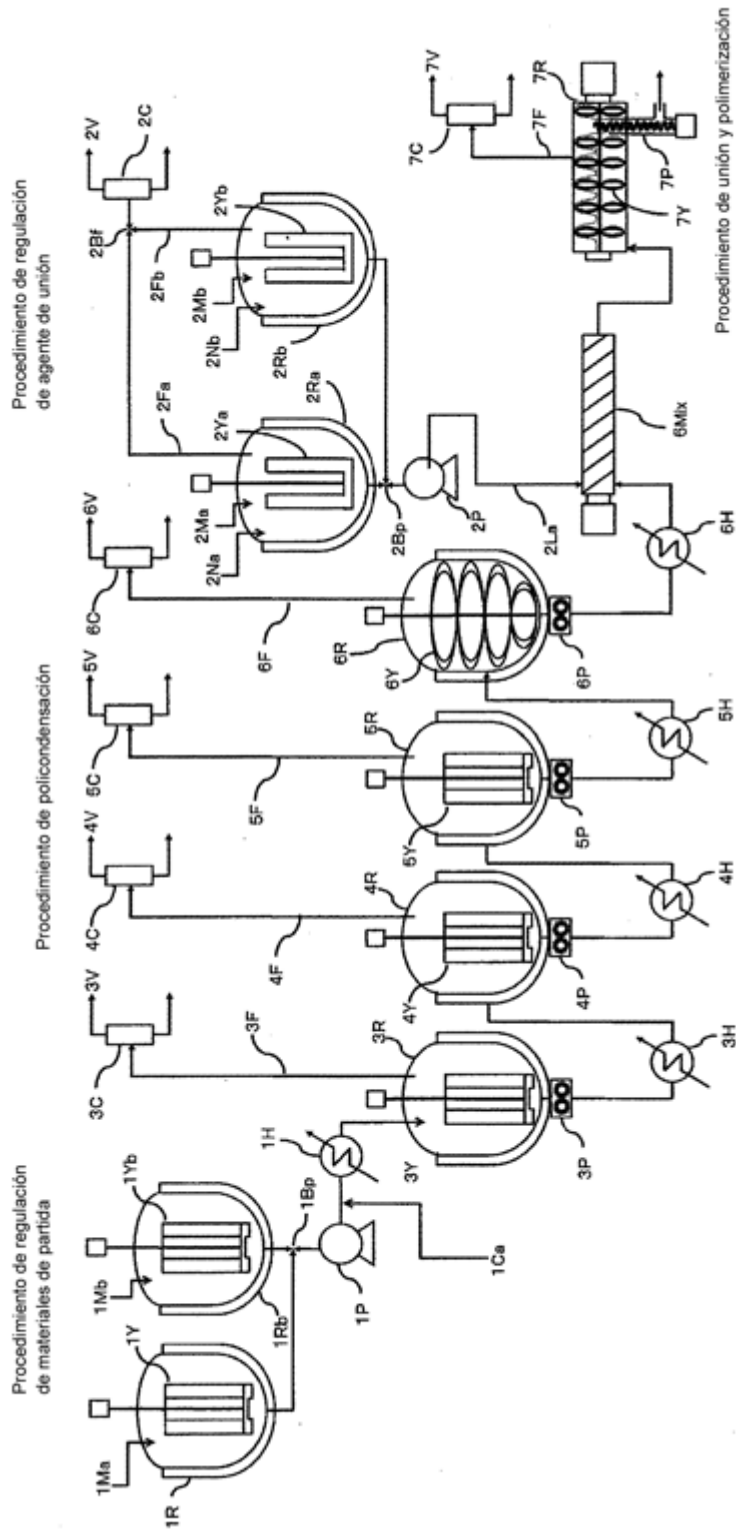


Fig.3

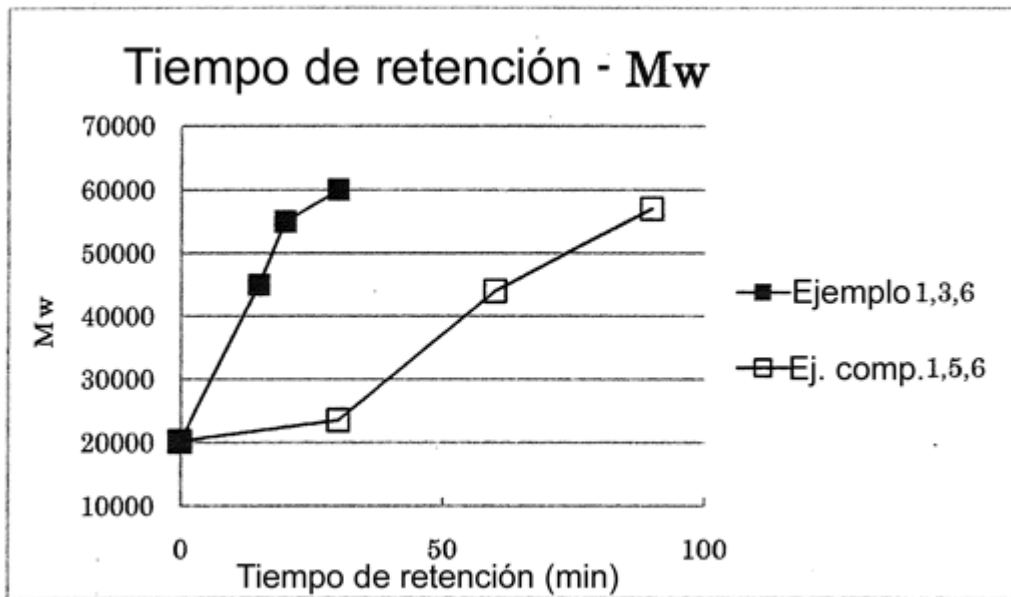


Fig.4

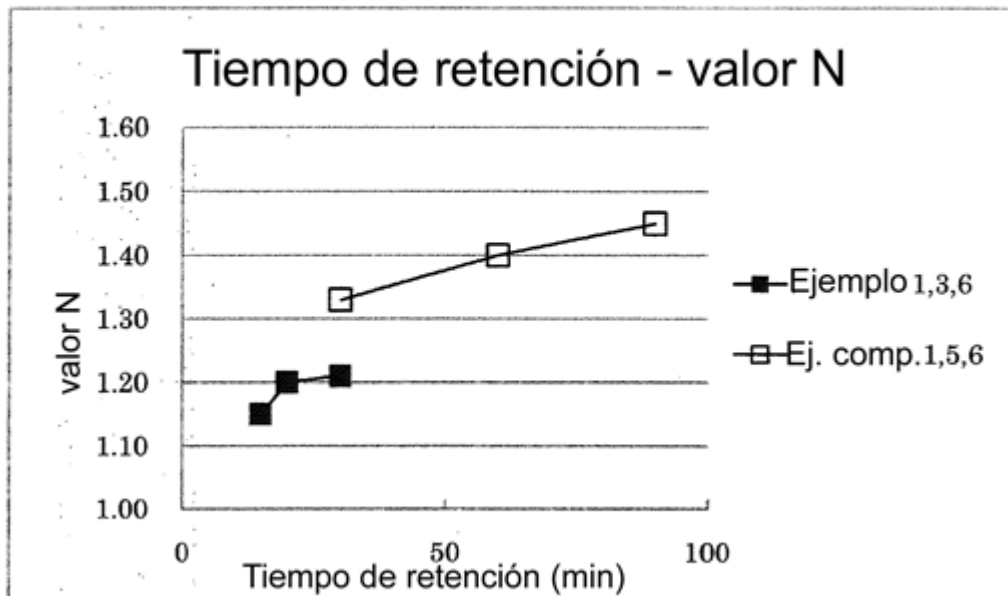


Fig.5

