(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 268 702**

(51) Int. Cl.:
C08G 64/20 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **96908343 .5**
(86) Fecha de presentación : **04.04.1996**
(87) Número de publicación de la solicitud: **0819717**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.1998**

(54) Título: **Procedimiento y aparato para preparar policarbonato y método para tratamiento superficial de dicho aparato.**

(30) Prioridad: **06.04.1995 JP 7-80964**
11.07.1995 JP 7-175008

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

(73) Titular/es: **IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED**
1-1, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0005, JP

(72) Inventor/es: **Ishikawa, Yasuhiro;**
Shibuya, Tadao y
Nakae, Mitsugu

(74) Agente: **Urizar Anasagasti, Jesús María**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y aparato para preparar policarbonato y método para tratamiento superficial de dicho aparato.

Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un policarbonato, un aparato para producir un policarbonato, y un procedimiento para tratar la superficie del aparato. Más particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento industrialmente ventajoso para producir un policarbonato mediante transesterificación que produce de manera eficaz un policarbonato de alto peso molecular que tiene un tono de color excelente usando un reactor económico compuesto por acero inoxidable; un aparato para producir un policarbonato que se usa en este procedimiento; y un procedimiento para tratar la superficie de un aparato para obtener este aparato.

Antecedentes de la técnica

Los policarbonatos son plásticos de ingeniería que tienen excelente transparencia, resistencia térmica, y resistencia al impacto y actualmente utilizados en una amplia área incluyendo productos eléctricos y electrónicos, automóviles, partes ópticas, y otros productos industriales.

Como procedimiento para producir un policarbonato, se conocen un procedimiento en el que un compuesto dihidroxilo aromático se hace reaccionar con fosgeno (la policondensación interfacial) y un procedimiento en el que un compuesto dihidroxilo aromático y un diéster de ácido carbónico se transesterifican en un estado fundido (la polimerización fundida).

Entre los procedimiento anteriores para producir un policarbonato, la policondesación interfacial tiene problemas en (i) que se debe usar fosgeno tóxico, (ii) que un aparato para la producción se corroe por los compuestos que contienen cloro, tales como cloruro de hidrógeno y cloruro de sodio, que se forman como subproductos, y (iii) que es difícil la separación de impurezas, tales como cloruro de sodio, que están mezcladas en la resina obtenida y afectan desfavorablemente las propiedades físicas del polímero.

Para resolver los problemas de la policondesación interfacial, puede realizarse la polimerización fundida que no usa fosgeno sino que utiliza la transesterificación de un compuesto dihidroxilo y un diéster de ácido carbónico.

Cuando se produce un policarbonato mediante transesterificación según la polimerización fundida, surge el problema de que el polímero obtenido tiende a ser coloreado porque la transesterificación se realiza a una alta temperatura durante un largo tiempo. Se sabe que usar un material inerte como el material de un reactor es eficaz para suprimir la coloración. Por ejemplo, se proponen un procedimiento en que el níquel, tántalo, cromo, o una aleación de estos metales se usa como el material de un reactor (patente de los EE.UU. número 4.383.902) y un procedimiento en el que un material que contiene el 20% en peso o menos de hierro se usa como el material de un reactor (solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número Heisei 4(1992)-88,017).

Sin embargo, los aparatos compuestos por los anteriores materiales son caros, y el coste de los policarbonatos obtenidos es inevitablemente alto. Por tanto, se desea el desarrollo de un procedimiento realizado en un aparato compuesto por un material económico.

Cuando un policarbonato se produce mediante transesterificación en un aparato compuesto por acero inoxidable como material económico, surgen problemas en que el policarbonato obtenido está generalmente coloreado, y en que obtener un policarbonato de alto peso molecular es difícil. Para resolver estos problemas, se han intentado un procedimiento en el que la superficie de un reactor se pule por abrillantado para obtener una superficie lisa (solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número Heisei 4(1992)-7,328), un procedimiento en el que la superficie de un reactor se lava con un ácido para retirar descascarillamientos adheridos a la superficie y también para formar un estado pasivo en la superficie (solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número Heisei 4(1992)-7,329), un procedimiento en el que la aspereza R_{max} de la superficie de las tuberías hechas de acero inoxidable a través de las cuales pasan los reactivos se ajusta a 5 μm o inferior (solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público número Heisei 6(1994)-136,111), y un procedimiento en el que un reactor compuesto por acero inoxidable se lava con un compuesto fenólico (solicitudes de patente japonesa abiertas a consulta por el público números Heisei 6(1994)-56,984 y Heisei 6(1994)-200,008). Sin embargo, ninguno de estos procedimientos proporciona un efecto suficiente ni son satisfactorios.

Descripción de la invención

Bajo las circunstancias anteriores, la presente invención tiene un objeto de proporcionar un procedimiento industrialmente ventajoso para producir un policarbonato mediante transesterificación que produce eficazmente un policarbonato de alto peso molecular que tiene un tono de color excelente usando un reactor económico compuesto por acero inoxidable; un aparato para producir un policarbonato que se usa en este procedimiento; y un procedimiento para tratar la superficie de un aparato para obtener este aparato.

Como resultado de amplios estudios realizados por los presentes inventores para lograr el objeto anterior, se encontró que , cuando un reactor que se usa para la reacción se ha tratado mediante calentamiento o lavado con un compuesto específico al menos en una parte que esta en contacto con un líquido, puede obtenerse fácilmente un policarbonato de alto peso molecular que tiene un excelente tono de color incluso cuando el material de la parte del aparato que esta en contacto con un líquido es acero inoxidable. También se encontró que, cuando la parte de un aparato que está en contacto con un líquido está compuesta por acero inoxidable, y la superficie de esta parte se trata de modo que la superficie de acero inoxidable en contacto con un líquido está en un estado específico, el aparato puede usarse muy eficazmente para producir un policarbonato mediante transesterificación. La presente invención se completó basándose en este conocimiento.

Consecuentemente, la presente invención proporciona:

(1) un procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación que comprende usar un reactor que se ha tratado mediante calentamiento en al menos una parte que está en contacto con un líquido;

(2) un procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación que comprende usar un reactor que se ha tratado mediante lavado con un compuesto que contiene un grupo carbonilo en al menos una parte que está en contacto con un líquido;

(3) un procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación que comprende usar un reactor que se ha tratado, en al menos una parte que está en contacto con un líquido, mediante lavado con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo representado por la fórmula general (II):

$$R^3 - A - OH \qquad (II)$$

en la que R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un grupo arilo, y A representa un grupo alquileno o un grupo alquenileno;

(4) un aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación que está compuesto por acero inoxidable en al menos una parte que está en contacto con un líquido, en el que un espectro obtenido mediante análisis de XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) de la superficie de la parte que está en contacto con un líquido muestra D_2/D_1 de 1,2 o inferior, siendo D_1 una intensidad del pico más pequeño en un intervalo de 529,5 a 530,5 eV, y siendo D_2 una intensidad del pico más grande en un intervalo de 531,0 a 532,0 eV;

(5) un aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación que está compuesto por acero inoxidable en al menos una parte que está en contacto con un líquido, en el que FeOOH, CrOOH, y NiOOH están sustancialmente ausentes en la superficie de la parte que está en contacto con un líquido;

(6) un procedimiento para tratar la superficie de un aparato para producir un policarbonato mediante transesterficación que está compuesto por acero inoxidable en al menos una parte que está en contacto con un líquido, procedimiento que comprende tratar la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido mediante calentamiento de modo que un espectro obtenido mediante análisis de XPS de la superficie de la parte que está en contacto con un líquido muestra D_2/D_1 de 1,2 o inferior, siendo D_1 una intensidad del pico más pequeño en un intervalo de 529,5 a 530,5 eV, y siendo D_2 una intensidad del pico más grande en un intervalo de 531,0 a 532,0 eV; y

(7) un procedimiento para tratar la superficie de un aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación que está compuesto por acero inoxidable en al menos una parte que está en contacto con un líquido, procedimiento que comprende tratar la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido mediante calentamiento de modo que FeOOH, CrOOH, y NiOOH están sustancialmente ausentes en la superficie.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1, 2, 3, 4, 5, y 6 muestran gráficos de espectros obtenidos mediante el análisis de XPS de la superficie de las piezas de prueba de acero inoxidable tratadas en los ejemplos 12, 13, y 14, y ejemplos comparativos 12, 13, y 14, respectivamente. Las figuras 7, 8, y 9 muestran gráficos que muestran los resultados de la separación de la forma de onda de los espectros obtenidos mediante el análisis de XPS de la superficie de las piezas de prueba de acero inoxidable tratadas en el ejemplo 15 y ejemplos comparativos 16 y 17, respectivamente.

La realización más preferida para llevar a cabo la invención

El procedimiento para producir un policarbonato, el aparato para producir un policarbonato, y el procedimiento para tratar la superficie del aparato para producir un policarbonato de la presente invención están todos aplicados a la producción de un policarbonato mediante transesterificación.

En el procedimiento para producir un policarbonato de la presente invención, se usa un reactor que se ha tratado mediante (1) calentamiento, (2) lavado con un compuesto que contiene un grupo carbonilo, o (3) lavado con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo en al menos una parte que está en contacto con un líquido para producir

un policarbonato mediante transesterificación. Es necesario que la parte del reactor que está en contacto con un líquido (la parte que está en contacto con los reactivos) se trate mediante el tratamiento (1), (2), o (3), y no es necesario que toda la parte del reactor se trate mediante el tratamiento (1), (2), o (3).

El material para el reactor es acero inoxidable económico. No es necesario que este material se use para toda la parte del reactor. El acero inoxidable descrito anteriormente es un acero que contiene del 10 al 30% en peso de cromo. Los ejemplos específicos de acero inoxidable incluyen SUS 304, SUS 304L, SUS 309, SUS 310, SUS 316, y SUS 316L. Sin embargo, el acero inoxidable no se limita a estos ejemplos.

La parte que se trata mediante el tratamiento (1), (2), o (3) puede tratarse mediante pulido, tal como pulido mecánico tal como pulido mediante abrillantado y electropulido, o mediante tratamiento químico, tal como lavado con un ácido, lavado con un álcali, y una combinación de estos métodos, antes de tratarse mediante tratamiento (1), (2), o (3).

El método de electropulido no está particularmente limitado, y puede usarse un método convencional. Por ejemplo, suministrando corriente eléctrica directa desde fuera a un artículo para pulir que está conectado a un ánodo de la corriente eléctrica y dispuesto en una posición de cara a un cátodo en una disolución electrolítica, las partes ásperas, particularmente las partes con protuberancias, del artículo para pulir se disuelven electrolíticamente para lograr el pulido. Ejemplos de la disolución electrolítica usada en el método anterior incluyen disoluciones que contienen un ácido mezclado como componente mayoritario, tal como un ácido mezclado que contiene ácido fosfórico y anhídrido crómico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico, o ácido perclórico y anhídrido acético. La condición de electrolisis no está particularmente limitada, y se usa generalmente una densidad de corriente en el intervalo de 0,1 a 300 A/dm^2.

El método de pulido mediante abrillantado se describe en la Norma Industrial Japonesa H0400-1982. Más específicamente, se transfiere esmeril o una mezcla de aceites, grasas, y polvo de pulido que tiene un diámetro de grano específico a las partes periféricas de paños de aspa, y se realiza el pulido. El índice para la aspereza superficial después del pulido se especifica en la Norma Industrial Japonesa B0601-1970. En el lavado con un ácido, un artículo para pulir se sumerge en una disolución que contiene ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, o ácido fluorhídrico como componente mayoritario a temperatura ambiente o con calentamiento durante un tiempo específico, se lava con agua, y después se seca. En el lavado con un álcali, se sumerge un artículo para pulir en una disolución que contiene hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, o hidrogenocarbonato de sodio como componente mayoritario a temperatura ambiente o con calentamiento durante un tiempo específico, se lava con agua, y después se seca.

El método de tratamiento mediante calentamiento en el tratamiento (1) descrito anteriormente no está particularmente limitado. Por ejemplo, es ventajoso que el tratamiento se realice mediante calentamiento en una atmósfera normal a una temperatura en el intervalo de 300 a 600ºC, preferiblemente en el intervalo de 300 a 500ºC, más preferiblemente en el intervalo de 400 a 450ºC, durante 10 minutos o más. Es preferible que el tratamiento (1) se realice en combinación con el electropulido anterior dado que aumenta el efecto.

Generalmente en el pulido mecánico, el pulido se realiza usando un componente abrasivo que tiene un tamaño de grano que está en concordancia con la precisión de acabado deseada. Por tanto, existen vetas finas formadas por los granos abrasivos por toda la superficie pulida cuando la superficie se observa microscópicamente, y el área superficial real es varia veces el área superficial geométrica aparente. Las partículas metálicas finas se entierran en los surcos de las vetas formadas por los granos abrasivos como cuñas. Estas partículas se retiran y se mezclan en un polímero mostrando efectos adversos. Por tanto, es difícil obtener un policarbonato que tiene la calidad deseada mediante pulido mecánico. En contraste, el área superficial real de un artículo pulido obtenido mediante electropulido es aproximadamente la misma que el área geométrica aparente, es decir, aproximadamente de 1,0 a 1,5 veces el área geométrica aparente. En cuanto a la composición elemental en la superficie, la cantidad de cromo en la superficie obtenida mediante electropulido es mayor que la obtenida mediante pulido mecánico (cuando acero inoxidable se usa como material). Sin embargo, incluso cuando se forma el estado pasivo mediante lavado con un ácido y la cantidad de cromo se ajusta hasta una cantidad aproximadamente igual o mayor que la obtenida mediante electropulido, no puede obtenerse mediante pulido mecánico un efecto tan notable como el obtenido mediante electropulido. Por tanto, el efecto sinérgico de la combinación del tratamiento mediante calentamiento y electropulido se considera que se obtiene por diferentes razones.

En la presente invención, el compuesto que contiene un grupo carbonilo que se usa para el tratamiento mediante lavado de tratamiento (2) no está particularmente limitado, y se pueden usar varios compuestos. Por ejemplo, un compuesto representado por la fórmula general (I):



... (I)

se usa preferiblemente. En la fórmula general (I), R^1 y R^2 representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilo, un grupo alquilo que contiene un grupo carbonilo, un grupo arilo, un grupo arilo que contiene un grupo carbonilo, grupo amino, o un grupo animo sustituido. R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes, no representan un grupo hidroxilo simultáneamente, y pueden formar una estructura de anillo uniéndose entre sí. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Ejemplos del grupo alquilo incluyen grupos

alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, y grupo hexilo. Ejemplos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo naftilo, grupo tolilo, grupo xililo, grupo bencilo, y grupo fenetilo. Ejemplos del grupo alcoxilo incluyen grupos alcoxilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono que corresponden a los grupos alquilo anteriores. Ejemplos de los grupos ariloxilo incluyen grupos ariloxilo que corresponden a los grupos arilo anteriores. Ejemplos del grupo alquilo que contiene un grupo carbonilo incluyen grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y que contienen uno o más grupos carbonilo que corresponden a los grupos alquilo descritos anteriormente. Ejemplos del grupo arilo que contiene un grupo carbonilo incluyen grupos arilo que contienen uno o más grupos carbonilo que corresponden a los grupos arilo descritos anteriormente. Ejemplos del grupo amino sustituido incluyen grupos amino sustituidos con uno o dos grupos alquilo o arilo descritos anteriormente.

Ejemplos del compuesto que contiene un grupo carbonilo que está representado por la fórmula general (I) incluyen benzaldehído, ácido benzoico, 2,4-pentanodiona, carbonato de dimetilo, carbonato de difenilo, acetofenona, benzofenona, ciclohexanona, N,N-dimetilformamida, succinimida, metiletilcetona, y metilisobutilcetona.

Entre estos compuestos, se prefieren los compuestos que contienen un grupo carbonilo representados por la fórmula general (I) en la que uno de R^1 y R^2 representa un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, un grupo alquilo que contiene un grupo carbonilo, o un grupo arilo que contiene un grupo carbonilo, y el otro de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo o un grupo arilo por el excelente efecto del tratamiento. Ejemplos representativos de los compuestos preferidos incluyen benzaldehído y 2,4-pentanodiona (acetilacetona).

En la presente invención, el compuesto que contiene el grupo carbonilo puede usarse individualmente o como una combinación de dos o más tipos. La temperatura del tratamiento mediante lavado con el compuesto anterior no está particularmente limitada. Es ventajoso desde el punto de vista del efecto del tratamiento que el tratamiento se realice a temperatura ambiente o superior, preferiblemente a 100ºC o superior, dentro del intervalo que es el mismo que o superior al punto de fusión e inferior al punto de ebullición del compuesto usado que contiene un grupo carbonilo. El tiempo del tratamiento no está particularmente limitado y es preferiblemente de 10 minutos o más, más preferiblemente de 1 hora o más, desde el punto de vista del efecto del tratamiento.

En el tratamiento mediante lavado del tratamiento (3) descrito anteriormente, se usa un compuesto representado por la fórmula general (II):

$$R^3 - A - OH \qquad (II)$$

como el compuesto que contiene un grupo hidroxilo. En la fórmula general (II), R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un grupo arilo. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado. Ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen grupos alquilo que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, y grupo hexilo. Ejemplos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo naftilo, grupo tolilo, grupo xililo, grupo bencilo, y grupo fenetilo. A representa un grupo alquileno o un grupo alquenileno. Ejemplos preferidos del grupo alquileno incluyen grupos alquileno lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno, grupo pentileno, grupo hexileno, grupo octileno, grupo decileno. Ejemplos preferidos del grupo alquenileno incluyen grupos alquenileno lineales o ramificados que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, tales como el grupo vinileno, grupo alileno, grupo butenileno, grupo pentenileno, grupo hexenileno, grupo octenileno, y grupo decenileno.

Ejemplos preferidos del compuesto que contiene un grupo hidroxilo que está representado por la fórmula general (II) incluyen 1-hexanol, 1-heptanol, 2-octanol, 1-nonanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, y alcohol bencílico.

En la presente invención, el compuesto que contiene un grupo hidroxilo puede usarse individualmente o como una combinación de dos o más compuestos. La temperatura del tratamiento mediante lavado con el compuesto anterior no está particularmente limitada. Es ventajoso desde el punto de vista del efecto del tratamiento que el tratamiento se realice a 100ºC o superior, dentro del intervalo que es el mismo que o superior al punto de fusión e inferior al punto de ebullición del compuesto usado que contiene un grupo hidroxilo. El tiempo del tratamiento no está particularmente limitado y es preferiblemente de 10 minutos o más, más preferiblemente de 1 hora o más, desde el punto de vista del efecto del tratamiento.

La presente invención también proporciona (i) aparato (I) que está compuesto por acero inoxidable en al menos una parte que está en contacto con un líquido, en el que un espectro obtenido mediante el análisis de XPS de la superficie de la parte que está en contacto con un líquido muestra D_2/D_1 de 1,2 o inferior, siendo D_1 una intensidad del pico más pequeño en un intervalo de 529,5 a 530,5 eV, y siendo D_2 una intensidad del pico más grande en un intervalo de 531,0 a 532,0 eV; y (ii) aparato (II) que está compuesto por acero inoxidable en el menos una parte que está en contacto con un líquido, en el que FeOOH, CrOOH, y NiOOH están sustancialmente ausentes en la superficie de la parte que está en contacto con un líquido.

El aparato anterior constituye todo el aparato o una parte del aparato usado para producir un policarbonato mediante transesterificación. Este aparato es normalmente un reactor, tal como un reactor con agitación de tipo vertical o reactor con agitación de tipo horizontal, y también puede ser otro aparato que no sea un reactor, tal como una tubería, una

válvula, o un tanque de almacenamiento para materiales de partida. En otras palabras, este aparato puede ser cualquier aparato que tiene una parte que está directamente en contacto con materiales de partida, productos intermedios, o productos en un procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación.

En la presente invención, al menos la parte del aparato que está en contacto con un líquido está compuesta por acero inoxidable económico. Ejemplos de acero inoxidable incluyen SUS 304, SUS 3-4L, SUS 309, SUS 310, SUS 316, y SUS 316L.

En el aparato (I) descrito anteriormente, un espectro obtenido mediante el análisis de XPS de la superficie de la parte que está en contacto con un líquido, es decir, la parte que está en contacto con materiales de partida, productos intermedios, o productos en la producción de un policarbonato, muestra D_2/D_1 de 1,2 o inferior, más preferiblemente de 0,9 o inferior. D_1 es una intensidad del pico más pequeño en un intervalo de 529,5 a 530,5 eV, y D_2 es una intensidad del pico más grande en un intervalo de 531,0 a 532,0 eV. Un policarbonato de alto peso molecular que tiene un tono de color excelente puede obtenerse mediante transesterificación usando un aparato compuesto por acero inoxidable cuando la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido está en el estado anterior. La intensidad de un pico en un espectro de XPS significa la altura, no el área, del pico desde la línea base en el espectro. La línea base se traza según el método de CHALET.

Los presentes inventores encontraron que la razón de intensidades D_2/D_1 representa completa y exactamente la característica de la forma del espectro que está estrechamente relacionada con el tono de color y el peso molecular del policarbonato producido, y por tanto representa completa y exactamente el estado de la superficie interior del reactor.

En la superficie de acero inoxidable, óxidos de hierro (Fe_xO_y), tales como FeOOH, $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, Fe_2O_3, Fe_3O_4, y FeO, óxidos de cromo, y óxidos de níquel están presentes en un estado mezclado. La presencia de FeOOH se observa generalmente en la capa más exterior de la superficie ["HYOMEN", Vol. 31, Nº 8, página 27 (1993); "J. SOC. MAT. SCI., JAPAN", Vol. 44, Nº 606, página 1314 (1995)].

Cuando se tiene en consideración la presencia de los óxidos anteriores, se considera que el espectro de XPS anterior muestra lo siguiente: el espectro en el intervalo de 529,5 a 530,5 eV se relaciona principalmente con óxidos de hierro (Fe_xO_y). El espectro en el intervalo de 531,0 a 532,0 eV se relaciona principalmente con FeOOH. Por tanto, puede considerarse que la razón de las intensidades D_2/D_1 está relacionada con la razón de la cantidad del grupo que contiene principalmente FeOOH con respecto a la cantidad del grupo que contiene principalmente Fe_xO_y en la distribución de componentes en la superficie. Que se prefiera un valor específico o inferior de esta razón significa generalmente que no se prefiere la presencia del grupo que contiene principalmente FeOOH en comparación con la presencia del grupo que contiene principalmente óxidos de hierro (Fe_xO_y).

En el aparato (II) descrito anteriormente, FeOOH, CrOOH, y NiOOH están sustancialmente ausentes en la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido. Este aparato se ha desarrollado como resultado de estudios detallados de la relación entre el tono de color y el peso molecular de un policarbonato obtenido mediante transesterificación y componentes en la superficie de acero inoxidable usando espectros de XPS y también como resultado de estudios en los que se añadieron varios tipos de óxidos de hierro, tal como se muestra en los ejemplos de referencia 1 a 4 mostrados posteriormente. Cuando la superficie de acero inoxidable que constituye la parte del aparato que está en contacto con un líquido está en el estado anterior, puede obtenerse un policarbonato de alto peso molecular que tiene un excelente tono de color usando este aparato.

La ausencia sustancial de FeOOH, CrOOH, y NiOOH puede confirmarse específicamente utilizando la separación de la forma de onda del espectro obtenido mediante el análisis de XPS de la superficie. Cuando la separación de la forma de onda del espectro de XPS de la superficie muestra que la razón: la intensidad del pico MOOH / (la suma de intensidades de los picos M_xO_y y MOOH) es 0,3 o inferior, más preferiblemente 0,2 o inferior, puede concluirse que MOOH está sustancialmente ausente, y puede lograrse el objeto de la presente invención, en el que Fe, Cr, y Ni se representan por M. La intensidad de un pico significa el área bajo el pico obtenido mediante la separación de la forma de onda.

El método de cálculo de la razón de intensidades se describe con más detalle en lo siguiente:

En un espectro de XPS de la superficie de la parte de un aparato que está en contacto con un líquido, los picos se asignan tal como sigue: (a) el máximo del pico básico asignado a M_xO_y: 530,1 eV; (b) el máximo del pico asignado a MOOH: 531,4 eV; (c) el máximo del pico asignado a C=O, y C-OH: 532,3 eV; y (d) el máximo del pico asignado a H_2O: 533,6 eV. El espectro de XPS se separa en cuatro formas de onda basadas en estas asignaciones. El máximo del pico de FeOOH en el espectro de XPS de la superficie de acero inoxidable se asigna tal como se describió anteriormente según el espectro del orbital 1s del átomo de oxígeno en referencia a "ANAL. CHEM.", Vol. 49, Nº 11, página 1521 (1977); "HYOMEN", Vol. 31, Nº 8, página 27 (1993); y "SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS", Vol. 21, página 336 (1994).

La separación en las cuatro formas de onda se realiza según el método de mínimos cuadrados con la condición de que la posición del máximo del pico de una forma de onda separada esté dentro de ±0,2 eV de un valor de máximo de pico de esta forma de onda que se asigna anteriormente en (a) a (d). La intensidad (el área) obtenida de la forma de

onda asignada a (a) M_xO_y se usa como la intensidad del pico de M_xO_y, y la intensidad (el área) obtenida de la forma de onda asignada a (b) MOOH se usa como la intensidad del pico de MOOH.

El gráfico de una forma de onda obtenida por la separación se modifica generalmente convirtiendo la línea base en el eje X y se usa para obtener la intensidad (el área) de la forma de onda separada. El área encerrada por el eje X y la forma de onda separada se obtiene por aproximación a una curva de distribución normal. El valor obtenido se usa como la intensidad del pico.

Cuando la razón: la intensidad del pico MOOH / (la suma de intensidades del pico M_xO_y y el pico MOOH) es 0,4 o inferior, MOOH (es decir, FeOOH, CrOOH, y NiOOH) está sustancialmente ausente en la superficie, y la superficie del aparato esta en un estado que permite producir un policarbonato que tiene tono de color y peso molecular satisfactorios.

Cuando se consideran las cantidades relativas de Fe, Cr, y Ni presentes en la superficie del acero inoxidable, el método anterior de evaluación de las intensidades puede considerarse realmente como un método para encontrar la ausencia o presencia de FeOOH en la superficie de la parte que está en contacto con un líquido a partir de la cantidad de FeOOH relativa a la cantidad de Fe_xO_y. En otras palabras, cuando el FeOOH está relativamente ausente en comparación con el Fe_xO_y, el objeto de la presente invención puede lograrse. Tal como se muestra en los ejemplos de referencia 1 a 4 que se describen posteriormente, puede confirmarse que la presencia de FeOOH en el sistema de polimerización afecta adversamente la formación de un policarbonato de alto peso molecular.

En los aparatos (I) y (II) de la presente invención, el método para formar la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido en el estado anterior no está particularmente limitado, y pueden usarse varios métodos. Según el procedimiento de la presente invención, la superficie del aparato que está en contacto con un líquido puede formarse eficazmente en el estado deseado tratando la superficie mediante calentamiento.

Como método de tratamiento mediante calentamiento, se realiza ventajosamente el calentamiento mediante un horno eléctrico o calentamiento mediante llama de un quemador portátil que se usa fácilmente. Cuando el tratamiento mediante calentamiento se realiza usando un horno eléctrico, la temperatura de la superficie calentada se ajusta a de 300 a 600ºC, y el calentamiento se realiza durante aproximadamente de 0,5 a 2 horas. El objeto del tratamiento superficial es eliminar compuestos tales como el FeOOH de la superficie de acero inoxidable. Se sugiere la eficacia del tratamiento mediante calentamiento por el hecho de que el FeOOH se descompone en Fe_2O_3 y agua al calentar. ("KAGAKU DAIJITEN", Vol. 5; publicado por KYORITU SHUPPAN Co., Ltd.).

Como método de tratamiento diferente de los descritos anteriormente, puede realizarse un tratamiento mediante reducción usando monóxido de carbono o una hidrazina o un tratamiento mediante deshidratación usando pentaóxido de fósforo disuelto en un disolvente.

Compuestos tales como el FeOOH en la superficie de acero inoxidable no se regeneran una vez que se han eliminado a menos que el acero inoxidable se vea afectado por un entorno corrosivo u oxidación después del pulido mecánico. Por tanto, el aparato de la presente invención puede usarse de manera continua.

El procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación de la presente invención puede realizarse mediante transesterificación en un reactor que se ha tratado al menos en la parte que está en contacto con un líquido usando materiales de partida que generalmente se usan para producir un policarbonato mediante transesterificación. Es preferible que al menos la parte del reactor que está en contacto con un líquido esté compuesta por acero inoxidable.

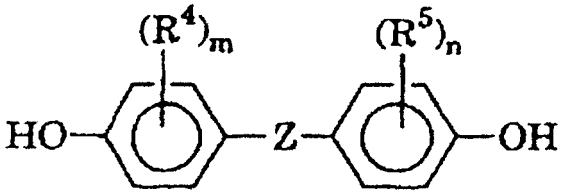
Los materiales de partida usados en la transesterificación no están particularmente limitados, y pueden usarse varios tipos de materiales de partida que se usan generalmente para producir un policarbonato mediante transesterificación.

Por ejemplo, puede realizarse la transesterificación usando las siguientes combinaciones de materiales de partida: (i) un compuesto dihidroxilo como componente (A) y un diéster de ácido carbónico como componente (B); (ii) un diéster de un compuesto dihidroxilo como componente (A) y un diéster de ácido carbónico como componente (B); (iii) un dicarbonato de un compuesto dihidroxilo como componente (A) y un diéster de ácido carbónico como componente (B); (iv) un dicarbonato de un compuesto dihidroxilo (autocondensación); y (v) un monocarbonato de un compuesto dihidroxilo (auto-transesterificación).

Entre estas combinaciones de materiales de partida, se usa preferiblemente la combinación (i) de un compuesto dihidroxilo como componente (A) y un diéster de ácido carbónico como componente (B).

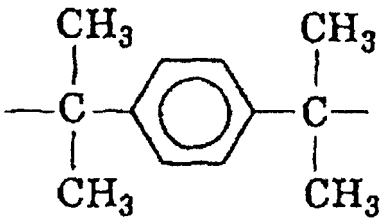
Ejemplos del compuesto dihidroxilo de componente (A) que se usa preferiblemente en la transesterificación incluyen compuestos dihidroxilo aromáticos y compuestos dihidroxilo alifáticos. Se usa al menos un compuesto seleccionado de estos compuestos.

Ejemplos del compuesto dihidroxilo aromático usado como uno de los compuestos del componente (A) incluyen compuestos representados por la fórmula general (III):

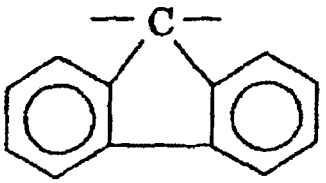


... (III)

En la fórmula general (III), R^4 y R^5 representan cada uno un átomo de halógeno, tal como flúor, cloro, bromo, y yodo; o un grupo alquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tal como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo t-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo ciclohexilo, grupo heptilo, y grupo octilo. R^4 y R^5 pueden ser iguales o diferentes. Cuando una pluralidad de R^4 está presente, la pluralidad de R^4 pueden ser iguales entre sí o diferentes entre sí. Cuando una pluralidad de R^5 está presente, la pluralidad de R^5 pueden ser iguales entre sí o diferentes entre sí. m y n representan cada uno un número entero de 0 a 4. Z representa un enlace sencillo, un grupo alquileno que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, -S-, -SO-, $-SO_2-$, -O-, -CO-, o un enlace expresado por la fórmula (IV) o (IV'):



... (IV)



... (IV')

Ejemplos del grupo alquileno que tiene de 1 a 8 átomos de carbono y del grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono incluyen grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno, grupo pentileno, grupo hexileno, grupo etilideno, y grupo isopropilideno. Ejemplos del grupo cicloalquileno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono y del grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono incluyen el grupo ciclopentileno, grupo ciclohexileno, grupo ciclopentilideno, y grupo ciclohexilideno.

Ejemplos del compuesto dihidroxilo aromático representado por la fórmula general (III) mostrada anteriormente incluyen bis(hidroxiaril)alcanos, tales como bis(4-hidroxifenil)metano, bis(3-metil-4-hidroxifenil)-metano, bis(3-cloro-4-hidroxifenil)metano, bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)etano, 1-fenil-1,1-bis(3-fluoro-4-hidroxi-3-metilfenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (denominado bisfenol A), 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(2-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-fluoro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-difluoro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxi-1-metilfenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxi-t-butilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-clorofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-clorofenil)propano, 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)butano, 1,1-bis(2-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano, 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano, 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)isobutano, 1,1-bis(2-t-amil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)butano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)heptano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, y 1,1-(4-hidroxifenil)etano; bis(hidroxiaril)cicloalcanos, tales como 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3-metil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, y 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,5,5-trimetilciclohexano; bis(hidroxiaril)éteres, tales como bis(4-hidroxifenil)éter y bis(4-hidroxi-3-metilfenil)éter; bis(hidroxiaril)sulfuros, tales como bis(4-hidroxifenil)sulfuro y bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfuro; bis(hidroxiaril)sulfóxidos, tales como bis(4-hidroxifenil)sulfóxido, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfóxido, y bis(3-fenil-4-hidroxifenil)sulfóxido; bis(hidroxiaril)sulfonas, tales como bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfona, y bis(3-fenil-4-hidroxifenil)sulfona; y dihidroxibifenilos, tales como 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetilbifenilo, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilbifenilo, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diciclohexilbifenilo, y 3,3'-difluoro-4,4'-dihidroxibifenilo.

Ejemplos de los compuestos dihidroxilo aromáticos diferentes de los compuestos representados por la fórmula general (III) incluyen dihidroxibencenos, dihidroxibencenos halogenados, y dihidroxibencenos alquil sustituidos. Ejemplos específicos incluyen resorcinol, 3-metilresorcinol, 3-etilresorcinol, 3-propilresorcinol, 3-butilresorcinol, 3-t-butilresorcinol, 3-fenilresorcinol, 3-cumilresorcinol, 2,3,4,6-tetrafluororesorcinol, 2,3,4,6-tetrabromoresorcinol, catecol, hidroquinona,3-metilhidroquinona, 3-etilhidroquinona, 3-propilhidroquinona, 3-butilhidroquinona, 3-t-butilhidroquinona, 3-fenilhidroquinona, 3-cumilhidroquinona, 2,5-diclorohidroquinona, 2,3,5,6-tetrametilhidroquinona, 2,3,4,6-tetra-t-butilhidroquinona, 2,3,5,6-tetrafluorohidroquinona, y 2,3,5,6-tetrabromohidroquinona.

Como compuesto dihidroxilo alifático usado como uno de los compuestos de componente (A), pueden usarse varios compuestos. Ejemplos de tal compuesto incluyen butano-1,4-diol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, hexano-1,6-diol, di-etilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, octaetilenglicol, dipropileneglicol, N,N-metildietanolamina, ciclohexano-1,3-diol, ciclohexano-1,4-diol, 1,4-dimetilolciclohexano, p-xililenglicol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, y compuestos etoxilo o compuestos propoxilo obtenidos a partir de alcoholes dihídricos y fenoles, tales como bisoxietilbisfenol A, bis-oxietil-tetraclorobisfenol A, y bis-oxietil-tetraclorohidroquinona.

En el procedimiento preferible para producir un policarbonato de la presente invención, uno o más compuestos adecuadamente seleccionados de los compuestos anteriores se usan como compuesto dihidroxilo de componente (A). Entre estos compuestos, se usa preferiblemente el bisfenol A que es un compuesto dihidroxilo aromático.

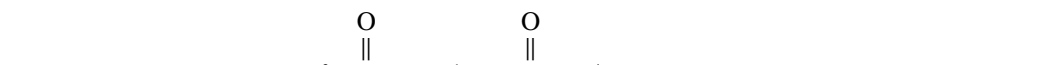
En la presente invención, pueden usarse varios compuestos como el diéster de ácido carbónico de componente (B). Por ejemplo, puede usarse al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de carbonato de diarilo, compuestos de carbonato de dialquilo, y compuestos de carbonato de alquilo y arilo.

El compuesto de carbonato de diarilo usado como uno de los compuestos de componente (B) es un compuesto representado por la fórmula general (V):



... (V)

en la que Ar^1 y Ar^2 representan cada uno un grupo arilo y pueden ser iguales o diferentes, o un compuesto representado por la fórmula general (VI):



... (VI)

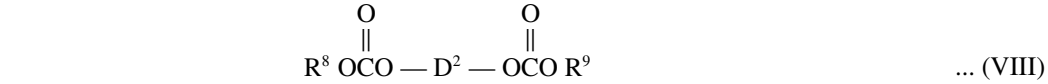
en la que Ar^3 y Ar^4 representan cada uno un grupo arilo y pueden ser iguales o diferentes, y D^1 representa un grupo residual derivado de uno de los compuestos dihidroxilo aromáticos anteriores por eliminación de dos grupos hidroxilo.

El compuesto de carbonato de dialquilo es un compuesto representado por la fórmula general (VII):



... (VII)

en la que R^6 y R^7 representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 7 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes, o un compuesto representado por la fórmula general (VIII):



... (VIII)

en la que R^8 y R^9 representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 7 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes, y D^2 representa un grupo residual derivado de uno de los compuestos dihidroxilo aromáticos anteriores por eliminación de dos grupos hidroxilo.

El compuesto de carbonato de alquilo y arilo es un compuesto representado por la fórmula general (X):



... (IX)

en la que Ar^5 representa un grupo arilo y R^{10} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 7 átomos de carbono, o un compuesto representado por la fórmula general (X):



... (X)

en la que Ar^6 representa un grupo arilo, R^{11} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 7 átomos de carbono, y D^3 representa un grupo residual derivado de uno de los compuestos dihidroxilo aromáticos anteriores por eliminación de dos grupos hidroxilo.

Ejemplos del compuesto de carbonato de diarilo incluyen carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(clorofenilo), carbonato de bis(m-cresilo), carbonato de dinaftilo, carbonato de bis(difenilo), y carbonato de bisfenol de bisfenol A.

Ejemplos del compuesto de carbonato de dialquilo incluyen carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dibutilo, carbonato de diciclohexilo, y carbonato de bismetilo de bisfenol A.

Ejemplos del compuesto de carbonato de alquilo y arilo incluyen carbonato de metilo y fenilo, carbonato de etilo y fenilo, carbonato de butilo y fenilo, carbonato de ciclohexilo y fenilo, y carbonato de metilo y fenilo de bisfenol A.

En la presente invención, uno o más compuestos adecuadamente seleccionados de los compuestos anteriores pueden usarse como el diéster de ácido carbónico de componente (B). Entre estos compuestos, se prefiere el carbonato de difenilo.

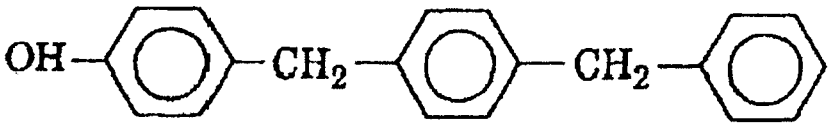
Los materiales de partida usados en la presente invención que son diferentes de los compuestos dihidroxilo anteriores y los diésteres de ácido carbónico anteriores son tal como sigue.

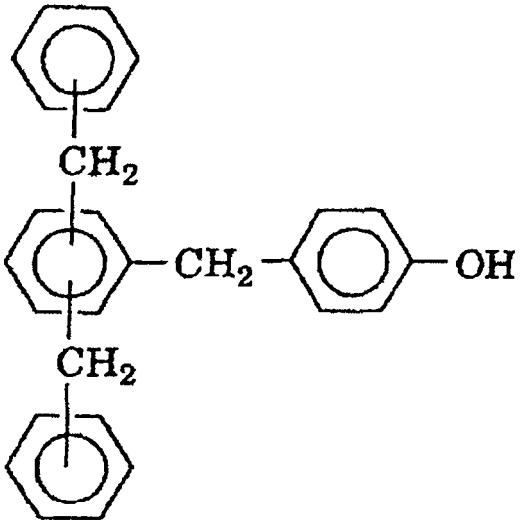
Ejemplos del diéster de un compuesto dihidroxilo incluyen diacetato de bisfenol A, dipropionato de bisfenol A, dibutirato de bisfenol A, y dibenzoato de bisfenol A.

Ejemplos del dicarbonato de un compuesto dihidroxilo incluyen bis(carbonato de metilo) de bisfenol A, bis(carbonato de etilo) de bisfenol A, y bis(carbonato de fenilo) de bisfenol A.

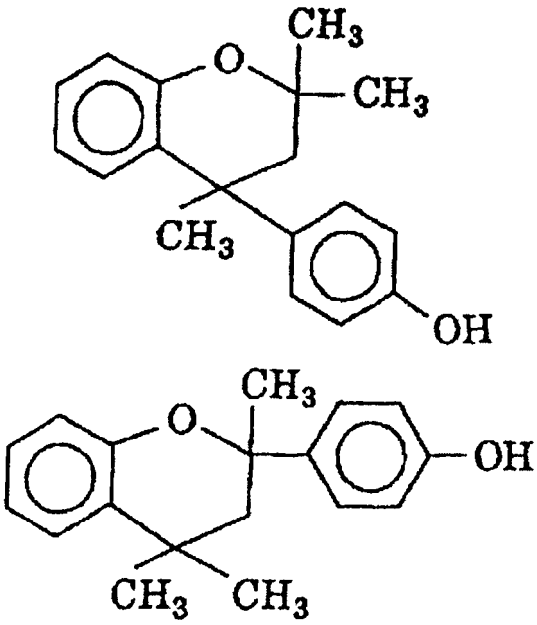
Ejemplos del monocarbonato de un compuesto dihidroxilo incluyen mono(carbonato de metilo) de bisfenol A, mono(carbonato de etilo) de bisfenol A, mono(carbonato de propilo) de bisfenol A, y mono(carbonato de fenilo) de bisfenol A.

En el procedimiento para producir un policarbonato de la presente invención, un terminador de cadena puede usarse según la necesidad. Ejemplos de terminador de cadena incluyen fenoles monohídricos, tales como o-n-butilfenol, m-n-butilfenol, p-n-butilfenol, o-isobutilfenol, m-isobutilfenol, p-isobutilfenol, o-t-butilfenol, m-t-butilfenol, p-t-butilfenol, o-n-pentilfenol, m-n-pentilfenol, p-n-pentilfenol, o-n-hexilfenol, m-n-hexilfenol, p-n-hexilfenol, o-ciclohexilfenol, m-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenolfenol, o-n-nonilfenol, m-n-nonilfenol, p-n-nonilfenol, o-cumilfenol, m-cumilfenol, p-cumilfenol, o-naftilfenol, m-naftilfenol, p-naftilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,5-di-t-butilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 3,5-di-t-butilfenol, 2,5-dicumilfenol, 3,5-dicumilfenol, compuestos expresados por las fórmulas:



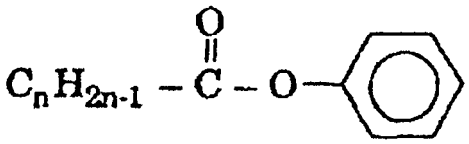


y derivados del cromano expresados por las fórmulas:



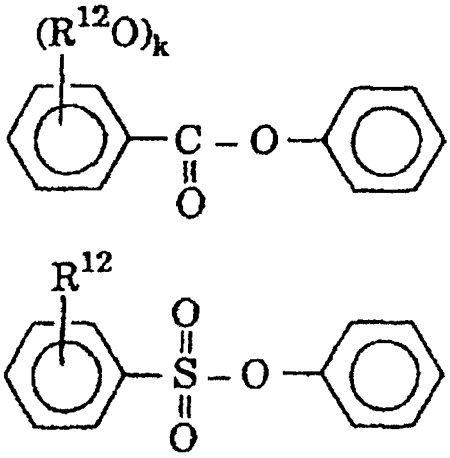
Entre estos fenoles, se prefieren p-t-butilfenol, p-cumilfenol, y p-fenilfenol aunque el terminador de cadena no está limitado a estos fenoles preferidos.

También pueden usarse compuestos representados por las fórmulas:



C_nH_{2n-1}-OH

en las que n representa un número entero de 7 a 30,



en las que R^{12} representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y k representa un número entero de 1 a 3, como terminador de cadena.

En la presente invención, un agente ramificante, tal como floroglucinol, ácido trimelítico, 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, 1-[α-metil-α-(4'-hidroxifenil)etil]-4-[α',α'-bis(4"-hidroxifenil)etil]-benceno, α,α',α,"-tris(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno, o isatinabis(o-cresol), pueden usarse según la necesidad.

En la presente invención, puede usarse un catalizador convencional, tal como un compuesto básico inorgánico y un compuesto básico orgánico, para acelerar la transesterificación según la necesidad. Ejemplos del compuesto básico inorgánico incluyen elementos, óxidos, hidróxidos, compuestos amina, alcoholatos, y fenolatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, óxidos metálicos básicos, tales como ZnO, PbO, y Sb_2O_3; compuestos de titanio orgánicos; compuestos de manganeso solubles; y acetatos de Ca, Mg, Zn, Pb, Sn, Mn, Cd, y Co.

Ejemplos del compuesto básico orgánico incluyen compuestos de aminas terciarias alifáticos, tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, tripentilamina, trihexilamina, y dimetilbencilamina; aminas terciarias aromáticas, tales como trifenilamina; compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, tales como N,N-dimetil-4-aminopiridina, 4-dietilaminopiridina, 4-pirrolidinopiridina, 4-aminopiridina, 2-aminopiridina, 2-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina, 2-metoxipiridina, 4-metoxipiridina, imidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 2-dimetilaminoimidazol, 2-metoxiimidazol, 2-mercaptoimidazol, aminoquinolina, y diazabiciclooctano (DABCO); hidróxidos de amonio que tienen grupos alquilo, grupos arilo, o grupos alquilarilo, tales como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, e hidróxido de trimetilbencilamonio; sales básicas, tales como borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio, y tetrafenilborato de tetrametilamonio; y otros compuestos básicos, tales como 7-metil-1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD) y 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU).

Entre estos compuestos, se usan preferiblemente trihexilamina, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, y dimetilaminopiridina dada la alta actividad catalítica y facilidad de eliminación mediante el tratamiento en fundido a una presión reducida.

Como catalizador para la transesterificación, también pueden usarse compuestos de boro, tales como ácido bórico, borato de trimetilo, borato de trietilo, borato de tributilo, borato de triheptilo, borato de trifenilo, y borato de trinaftilo.

En la presente invención, el catalizador anterior puede usarse individualmente o como una combinación de dos o más tipos. La cantidad se selecciona generalmente en el intervalo de $1x10^{-2}$ a $1x10^{-8}$ moles por 1 mol del compuesto dihidroxilo usado como uno de los materiales de partida. Cuando la cantidad es menos de $1x10^{-8}$ moles, existe la posibilidad de que el efecto del catalizador no se muestre suficientemente. Cuando la cantidad supera de $1x10^{-2}$ moles, existe la posibilidad de que las propiedades, particularmente la resistencia térmica y resistencia a la hidrólisis, del policarbonato obtenido disminuya, y además, el coste de la producción aumenta. Por lo tanto, tal cantidad no es preferible. La cantidad preferible del catalizador está en el intervalo de $1x10^{-3}$ a $1x10^{-7}$ moles por 1 mol del compuesto dihidroxilo desde el punto de vista del efecto catalítico, propiedades del policarbonato obtenido, y economía.

Los procedimientos y condiciones en el procedimiento preferido para producir un policarbonato mediante transesterificación se describen más específicamente en lo siguiente.

En primer lugar se realiza la transesterificación usando un diéster de ácido carbónico de componente (B) en una cantidad en moles de 0,9 a 1,5 veces, preferiblemente de 0,95 a 1,25 veces, más preferiblemente de 1,0 a 1,2 veces, la cantidad en moles de un compuesto dihidroxilo de componente (A) para lograr una reacción eficaz del compuesto dihidroxilo y el diéster de ácido carbónico.

Cuando un terminador de cadena, tal como un fenol monohídrico descrito anteriormente, está presente en una cantidad en el intervalo del 0,05 al 10% en moles del compuesto dihidroxilo de componente (A) en la transesterificación anterior, se bloquean las terminaciones de las cadenas hidroxilo del policarbonato obtenido, y puede obtenerse un policarbonato que tiene suficiente resistencia térmica y resistencia al agua.

La cantidad total del terminador de cadena, tal como un fenol monohídrico, puede añadirse al sistema de reacción por adelantado. Alternativamente, una parte del terminador de cadena puede añadirse al sistema de reacción por adelantado, y la parte restante puede añadirse mientras la reacción avanza. La cantidad total del terminador de cadena también puede añadirse al sistema de reacción después de que la transesterificación entre un compuesto dihidroxilo de componente (A) y un diéster de ácido carbónico de componente (B) haya avanzado parcialmente.

En la transesterificación, la temperatura de transesterificación no está particularmente limitada y puede seleccionarse generalmente en el intervalo de 100 a 350ºC. Cuando la temperatura de transesterificación es inferior a 100ºC, la velocidad de reacción es pequeña. Cuando la temperatura de transesterificación supera los 350ºC, surgen problemas porque tienen lugar reacciones secundarias y el policarbonato obtenido es de color. Por tanto, una temperatura tal no es preferible. La temperatura preferible de transesterificación está en el intervalo de 180 a 330ºC desde el punto de vista de la velocidad de reacción, reacciones secundarias suprimidas, y calidad del policarbonato. Es particularmente preferible aumentar la temperatura de manera gradualmente desde 180ºC hasta 300ºC según el progreso de la reacción.

La presión de transesterificación se decide según la presión de vapor de los monómeros usados y de la temperatura de reacción. La presión se decide de manera que la reacción se realiza eficazmente y no está particularmente limitada. En muchos casos, la presión se mantiene a presión atmosférica (presión normal) o se añade una presión de 1 a 50 atm (760 a 38.000 torr) en la fase inicial de la reacción y a una presión reducida en fases posteriores de la reacción, preferiblemente a una presión de 0,01 a 10 torr en la última fase de la reacción.

La transesterificación se realiza hasta que se logra el peso molecular deseado, y el tiempo de transesterificación es de manera general aproximadamente de 0,2 a 9 horas.

La transesterificación anterior se realiza generalmente en ausencia de un disolvente inerte. Sin embargo, la transesterificación puede realizarse en presencia de un disolvente inerte en una cantidad del 1 al 150% en peso del policarbonato obtenido. Ejemplos del disolvente inerte incluyen compuestos aromáticos, tales como difeniléter, difeniléteres halogenados, benzofenona, polifeniléter, diclorobenceno, y metilnaftaleno; y cicloalcanos, tales como triciclo(5,2,10) decano, ciclooctano, y ciclodecano. La transesterificación puede realizarse en una atmósfera de un gas inerte si es necesario. Ejemplos del gas inerte incluyen gases, tales como argón, dióxido de carbono, óxido de dinitrógeno, y nitrógeno; clorofluorohidrocarbonos; alcanos, tales como etano y propano; alquenos, tales como etileno y propileno; y otros gases similares.

En la presente invención, puede añadirse un antioxidante al sistema de reacción si es necesario. Como oxidante, se prefieren antioxidantes de fósforo. Ejemplos de antioxidantes de fósforo incluyen fosfitos de trialquilo, tales como fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de trioctilo, fosfito de trinonilo, fosfito de tridecilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de distearilo y pentaeritritilo, fosfito de tris(2-cloroetilo), y fosfito de tris(2,3-dicloropropilo); fosfitos de tricicloalquilo, tales como fosfito de triciclohexilo; fosfitos de triarilo, tales como fosfito de trifenilo, fosfito de tricresilo, fosfito de tris(etilfenilo), fosfito de tris(butilfenilo), fosfito de tris(nonilfenilo), y fosfito de tris(hidroxifenilo); fosfitos de monoalquilo y diarilo, tales como fosfito de 2-etilhexilo y difenilo; fosfatos de trialquilo, tales como fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de tridecilo, fosfato de trioctadecilo, difosfato de distearilo y pentaeritritilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), y fosfato de tris(2,3-dicloropropilo); fosfatos de tricicloalquilo, tales como fosfato de triciclohexilo; y fosfatos de triarilo, tales como fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de tris(nonilfenilo), y fosfato de 2-etilfenilo y difenilo.

En la presente invención, los fenoles y alcoholes derivados del diéster de ácido carbónico usado, ésteres derivados de estos compuestos, y el disolvente inerte salen del reactor mientras la reacción avanza. Es posible separar, purificar y reciclar estas sustancias que salen del reactor. Por tanto, es preferible que se una un aparato para recuperar estas sustancias.

La reacción de transesterificación puede realizarse según un procedimiento discontinuo o un procedimiento continuo. Cuando la transesterificación se realiza según un procedimiento continuo, es preferible que se usen y ajusten al menos dos reactores en las condiciones de reacción anteriores.

La estructura del reactor usado en la presente invención no está particularmente limitada, y puede adoptarse cualquier estructura siempre que pueda realizarse agitación de manera convencional. Es preferible que el reactor esté equipado con un agitador adecuado para un sistema altamente viscoso dado que la viscosidad del sistema de reacción aumenta en fases posteriores de la reacción. Puede usarse un reactor que tiene forma de tanque, y también puede usarse un reactor de tipo extrusor.

El policarbonato obtenido según el procedimiento anterior puede formarse en gránulos sin tratamiento adicional o moldearse usando un extrusor.

El policarbonato obtenido según el procedimiento anterior puede usarse después de mezclarse con aditivos convencionales, tales como plastificantes, pigmentos, lubricantes, desmoldeantes, estabilizantes, y cargas inorgánicas.

El policarbonato obtenido puede combinarse con polímeros, tales como poliolefinas, poliestirenos, poliésteres, polisulfonatos, poliamidas, y poli(éteres de fenileno). El policarbonato puede usarse particularmente de manera eficaz en combinación con poli(éteres de fenileno) que tienen un grupo OH, grupo COOH, o grupo NH_2 en las terminaciones de las moléculas, polieternitrilos, compuestos de polisiloxano modificados en las terminaciones de las moléculas, polipropilenos modificados, y poliestirenos modificados.

Según la presente invención, un policarbonato de alto peso molecular que tiene un tono de color excelente puede producirse mediante transesterificación incluso cuando se usa un aparato compuesto de acero inoxidable económico dado que la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido se ha tratado tal como se describe anteriormente.

La presente invención se describe con más detalle en referencia a los ejemplos en lo siguiente. Sin embargo, no debe interpretarse que estos ejemplos limitan el alcance de la invención.

Ejemplo 1

En un autoclave que se fabricó en SUS 316, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 1 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción (un líquido) se colocaron 22, 8 g (0,1 mol) de bisfenol A, 23,5 g (0,11 mol) de carbonato de difenilo, 2,5 X 10^{-5} mol de hidróxido de tetrametilamonio de alta pureza (un producto de NIPPON TOKUSHU KAGAKU Co., Ltd.), y 2,5 X 10^{-7} mol de acetato de calcio, se purgó el autoclave con nitrógeno 5 veces.

Se calentó la mezcla obtenida hasta 180ºC, se permitió avanzar la reacción en una atmósfera de argón durante 30 minutos. Se aumentó entonces la temperatura hasta 210ºC y se permitió avanzar la reacción durante 30 minutos mientras que se disminuía gradualmente la presión hasta 100 mmHg. Posteriormente se aumentó la temperatura hasta 240ºC, y se permitió avanzar la reacción mientras se disminuía gradualmente la presión hasta 10 mmHg. Se permitió avanzar la reacción durante 30 minutos adicionales tras haberse aumentado la temperatura hasta 270ºC y se disminuyó la presión hasta 2 mmHg. Se permitió avanzar la reacción durante 30 minutos adicionales a una presión de 0,3 mmHg y entonces se finalizó.

Se extrajo un condensado viscoso transparente del autoclave.

Se colocó una disolución al 8% en peso del policarbonato obtenido en cloruro de metileno en una celda de cuarzo de una altura de 57 mm y se midió el YI (índice amarillo - "yellow index") de esta disolución utilizando un colorímetro (un producto de SUGA SHKENKI Co., Ltd,; SM-3). El policarbonato obtenido se disolvió en cloruro de metileno para preparar otra disolución y se midió el peso molecular promedio en viscosidad. Se midió la viscosidad intrínseca [η] de la disolución de cloruro de metileno preparada a 20ºC y se obtuvo el peso molecular promedio en viscosidad (M_v) según la ecuación siguiente:

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} M_v^{0,83}$$

Se muestran los resultados en la tabla 1.

Ejemplo 2

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 1 utilizando un autoclave que se fabricó en SUS 304, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 1 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

Ejemplo 3 y ejemplos comparativos de 1 a 3

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 1 utilizando un autoclave que se fabricó en SUS 316, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 1 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 1.

TABLA 1

	Tratamiento	Material	Mv*	YI
Ejemplo 1	Tras el mismo tratamiento que el del ejemplo comparativo 1, tratado mediante calentamiento a 420°C durante 1 hora	SUS 316	21.000	3,1
Ejemplo 2	Tras el mismo tratamiento que el del ejemplo comparativo 2, tratado mediante calentamiento a 420°C durante 1 hora	SUS 304	20.500	2,9
Ejemplo 3	Tras el mismo tratamiento que el del ejemplo comparativo 3, tratado mediante calentamiento a 420°C durante 1 hora	SUS 316	22.200	2,4
Ejemplo comparativo 1	Pulido mediante abrillantado (aspereza superficial**: 3,2 S)	SUS 316	4.800	7,6
Ejemplo comparativo 2	Tratado mediante lavado con un ácido: disolución de HNO_3 1,5N a 80°C durante 24 horas	SUS 316	4.700	5,0
Ejemplo comparativo 3	Tratado mediante electropulido: disolución mixta del ácido fosfórico y anhidro crómico	SUS 316	7.700	4,7

* Peso molecular promedio en viscosidad

** Medido según el método de la Norma Industrial Japonesa B061-1970

Ejemplo 4

En un autoclave que se fabricó en SUS 316, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 2 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción (un líquido) se colocaron 22,8 g (0,1 mol) de bisfenol A, 23,5 g (0,11 mol) de carbonato de difenilo, 2,5 x 10^{-4} mol de hidróxido de tetrametilamonio de alta pureza (un producto de NIPPON TOKUSHU KAGAKU Co., Ltd.), y 2,5 x 10^{-6} mol de acetato de calcio, y se purgó el autoclave con nitrógeno 5 veces.

Se calentó la mezcla obtenida hasta 180ºC, se permitió avanzar la reacción en una atmósfera de argón durante 30 minutos. Se aumento entonces la temperatura hasta 210ºC y se permitió avanzar a la reacción durante 30 minutos mientras que se disminuía gradualmente la presión hasta 100 mmHg. Posteriormente se aumento la temperatura hasta 240ºC, y se permitió avanzar la reacción mientras se disminuía gradualmente la presión hasta 10 mmHg. Se permitió avanzar la reacción durante 30 minutos adicionales tras haberse aumentado la temperatura hasta 270ºC y se disminuyó la presión hasta 2 mmHg. Se permitió avanzar la reacción durante 30 minutos adicionales a una presión de 0,3 mmHg y entonces se finalizó.

Se extrajo un condensado viscoso transparente del autoclave.

Se moldeó el policarbonato obtenido mediante una prensa a 280ºC, y se midió el YI de este producto utilizando un colorímetro (un producto de SUGA SHIKENKI Co., Ltd.; SM-3) según el método de la Norma Industrial Japonesa K7103-77. Se midió el peso molecular promedio en viscosidad (M_v) de este policarbonato según el mismo método que el que se utilizó en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 2.

Ejemplo 5

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 4 utilizando un autoclave que se fabricó en SUS 304, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 2 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 2.

Ejemplo 6 y ejemplos comparativos de 4 a 7

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 4 utilizando un autoclave que se fabricó en SUS 316, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 2 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción. Se muestran los resultados en la tabla 2.

TABLA 2

	Tratamiento	Material	Mv*	YI
Ejemplo 4	Tratado mediante lavado con benzaldehído a 150°C durante 2 horas	SUS 316	20.800	2,4
Ejemplo 5	Tratado mediante lavado con ácido benzoico a 150°C durante 2 horas	SUS 304	17.200	2,7
Ejemplo 6	Tratado mediante lavado con 2,4-pentadiona a 135°C durante 2 horas	SUS 316	17.800	2,2
Ejemplo comparativo 4	Pulido por pulido mediante abrillantado (aspereza superficial**: 3,2 S)	SUS 316	4.800	6,2
Ejemplo comparativo 5	Tratado mediante lavado con un ácido: disolución de HNO_3 1,5N a 80°C durante 24 horas	SUS 316	4.700	3,2
Ejemplo comparativo 6	Tratado mediante lavado con un álcali: disolución de NaOH al 10% en peso a temperatura ambiente durante 1 hora	SUS 316	9.100	4,0

Ejemplo comparativo 7	Tratado mediante lavado con tolueno a 100°C durante 4 horas	SUS 316	7.700	3,8

* Peso molecular promedio en viscosidad

** Medido según el método de la Norma Industrial Japonesa B01-601 1970

Ejemplo 7

Se lavó con agua y se secó un autoclave que se fabricó en SUS 310, tenía un volumen interior de 100 ml, y estaba equipado con un agitador. Se llenó entonces el autoclave con 1-heptanol y se calentó mientras se agitaba. Cuando la temperatura alcanzó 175ºC, se mantuvo el autoclave a esta temperatura durante 1 hora. Se abrió entonces el autoclave, después de haberse retirado el contenido, se secó con una corriente de argón mientras se le permitía enfriarse el autoclave.

Se produjo un policarbonato utilizando este autoclave según los mismos procedimientos que los utilizados en el ejemplo 1. Se moldeó el carbonato obtenido mediante una prensa a 280ºC, y se examinó el estado del producto mediante observación visual. Se midió el YI de este producto utilizando un colorímetro (un producto de SUGA SHIKENKI Co., Ltd.; SM-3) según el método de la Norma Industrial Japonesa K7103-77. Se midió el peso molecular promedio en viscosidad (M_v) de este policarbonato según el mismo método que el utilizado en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 3.

Ejemplos 8 a 11

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 7 utilizando un autoclave que se fabricó en SUS 316, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 3 según los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 7. Se muestran los resultados en la tabla 3.

Ejemplos comparativos de 8 a 11

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 7 utilizando un autoclave que se fabricó en SUS 316, tenía un volumen interior de 100 ml, estaba equipado con un agitador, y se había tratado tal como se muestra en la tabla 3 en la parte que estaría en contacto con la mezcla de reacción según los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 7. Se muestran los resultados en la tabla 3. Se evaluó el tono de color del polímero obtenido mediante observación visual. Se muestran conjuntamente los resultados obtenidos en el ejemplo comparativo 1 a modo de referencia (se evaluó el tono de color del polímero mediante observación visual).

TABLA 3

	Tratamiento*	Material	Mv*	YI
Ejemplo 7	Tratado mediante lavado con 1-heptanol a 175°C durante 1 hora	SUS 310	20.500	2,5 (incoloro)
Ejemplo 8	Tratado mediante lavado con alcohol bencílico a 150°C durante 1 hora	SUS 316	20.000	2,6 (incoloro)
Ejemplo 9	Tratado mediante lavado con 1-nonanol a 200°C durante 1 hora	SUS 316	20.300	2,5 (incoloro)
Ejemplo 10	Tratado mediante lavado con 1-tetradecanol a 260°C durante 1 hora.	SUS 316	20.000	2,2 (incoloro)
Ejemplo 11	Tratado mediante lavado con 1-dodecanol / n-dodecano (1/1 en peso)	SUS 316	20.100	2,5 (incoloro)

	a 220°C durante 1 hora			
Ejemplo comparativo 8	Tratado mediante lavado con un ácido: disolución de HNO_3 1,5N a 80°C durante 14 horas	SUS 316	4.700	(naranja rojizo claro)
Ejemplo comparativo 9	Tratado mediante lavado con un álcali: disolución de NaOH al 10% en peso a temperatura ambiente durante 1 hora	SUS 316	9.100	(naranja rojizo claro)
Ejemplo comparativo 10	Tratado mediante lavado con tolueno a 100°C durante 4 horas, repetido 5 veces	SUS 316	5.000	(naranja rojizo claro)
Ejemplo comparativo 11	Tratado mediante lavado con fenol a 150°C durante 5 horas, repetido 8 veces	SUS 316	20.600	(naranja claro)
Ejemplo comparativo 1	Pulido mediante abrillantado (aspereza superficial**: 3,2 S)	SUS 316	4.800	(naranja rojizo claro)

* Disolventes para el lavado: todos los disolventes industriales convencionales

** Peso molecular promedio en viscosidad

Ejemplo 12

Se utilizó una placa fina (10 mm X 10 mm X 0,25 mm) de SUS 316 como pieza de prueba y se trató mediante calentamiento en un horno eléctrico a la temperatura superficial de 450ºC durante 1 hora.

Se examinó la superficie de la pieza de prueba tratada mediante análisis de XPS y se obtuvo la razón de las intensidades de los picos D_2/D_1 en el espectro obtenido. Se obtuvo con más detalle la razón D_2/D_1 a partir de la intensidad del pico más pequeño D_1 en el intervalo de 529,5 a 530,5 eV y de la intensidad del pico más grande D_2 en el intervalo de 531,0 a 532,0 eV en el espectro obtenido y se encontró que fue de 0,55. Se obtuvo la intensidad de un pico como la altura del pico a partir de la línea de referencia del diagrama del espectro. Se muestra en la figura 1 el diagrama del espectro obtenido mediante análisis de XPS de la superficie. Se muestran los resultados en la tabla 4.

Se unió una pieza de prueba (5 mm X 300 mm X 0,25 mm) de SUS 316 que se había tratado en la superficie en las mismas condiciones como aquellas descritas anteriormente, a la paleta de un agitador de un autoclave que estaba fabricado en níquel, tenía un volumen interior de 100 ml, y estaba equipado con el agitador. Se colocaron dentro del autoclave 22,8 g (0,1 mol) de bisfenol A, 23,5 g (0,11 mol) de carbonato de difenilo, $2{,}5 \times 10^{-5}$ mol de hidróxido de tetrametilamonio de alta pureza (un producto de NIPPON TOKUSHU KAGAKU Co., Ltd.), y $1{,}0 \times 10^{-6}$ mol de tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio (un producto de HOKKO KAGAKU KOGYO Co., Ltd.), y al autoclave se purgó 5 veces con nitrógeno.

Se calentó hasta 180ºC la mezcla obtenida, y se permitió proceder a la reacción en una atmósfera de argón durante 30 minutos. Se aumentó entonces la temperatura hasta 210ºC y se permitió proceder a la reacción mientras que se disminuía gradualmente la presión hasta 100 mmHg. Se aumentó seguidamente la temperatura hasta 240ºC, y se per-

mitió proceder a la reacción mientras se disminuía gradualmente la presión hasta 10 mmHg. Se permitió proceder a la reacción adicionalmente durante 30 minutos tras haberse aumentado la temperatura hasta 270ºC y haberse disminuido la presión hasta 2 mmHg. Se permitió proceder a la reacción durante 30 minutos adicionales a la presión de 0,3 mmHg y entonces se finalizó.

Un condensado viscoso transparente permaneció en el autoclave. Se moldeó el polímero obtenido mediante una prensa a 280ºC, y se midió el YI de este producto utilizando un colorímetro (un producto de SUGA SHIKENKI Co., Ltd.; SM-3) según el método de la norma industrial japonesa K7103-77. Se midió el peso molecular promedio en viscosidad (M_v) de este policarbonato según el mismo método tal como el que se utilizó en el ejemplo 1. El YI fue de 1,6, y el polímero era incoloro y transparente. El M_v fue de 18.400. Se muestran los resultados en la tabla 4.

Ejemplos de 13 y 14

Se utilizaron placas finas (10 mm X 10 mm X 0,25 mm) de SUS 316 y SUS 310 como piezas de prueba y se trataron mediante calentamiento durante 1 hora en un horno eléctrico a la temperatura superficial de 300ºC. Se examinó la superficie de las piezas de prueba obtenidas mediante análisis de XPS de la misma manera que aquella en el ejemplo 12, y se obtuvo D_2/D_1.

Se produjo y evaluó un policarbonato utilizando las piezas de prueba (5 mm X 300 mm X 0,25 mm) de SUS 316 y SUS 310 que se habían tratado sobre la superficie en las mismas condiciones tales como las descritas anteriormente, según los mismos procedimientos tales como aquellos que se llevaron a cabo en el ejemplo 12.

Se muestran los resultados en la tabla 4, y se muestran en la figura 2 (ejemplo 13) y figura 3 (ejemplo 14) los diagramas de los espectros del análisis de XPS.

Ejemplos comparativos de 12 a 15

Se utilizó una placa fina (10 mm X 10 mm X 0,25 mm) de SUS 316 como pieza de prueba y se trató en las condiciones mostradas en la tabla 4. Se examinó la superficie de la pieza de prueba obtenida mediante análisis de XPS de la misma manera que aquella en el ejemplo 12, y se obtuvo el D_2/D_1.

Se produjo y evaluó un policarbonato utilizando una pieza de prueba (5 mm X 300 mm X 0,25 mm) de SUS 316 que se había tratado sobre la superficie en las mismas condiciones que aquellas que se describieron anteriormente, según los mismos procedimientos tales como aquellos que se llevaron a cabo en el ejemplo 12. Se muestran los resultados en la tabla 4, y se muestran en la figura 4 (ejemplo comparativo 12), figura 5 (ejemplo comparativo 13), y figura 6 (ejemplo comparativo 14) los diagramas de espectros del análisis de XPS. Se evaluó el tono color del polímero obtenido mediante observación visual aunque el moldeado del polímero no fue posible.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 4

	Tratamiento*	Material	M_v*	YI	D_2/D_1
Ejemplo 12	Tratado mediante calentamiento a 450°C durante 1 hora	SUS 316	18.400	1,6 (incoloro, transparente)	0,55
Ejemplo 13	Tratado mediante calentamiento a 300°C durante 1 hora	SUS 316	16.200	1,6 (incoloro, transparente)	0,58
Ejemplo 14	Tratado mediante calentamiento a 300°C durante 1 hora	SUS 310	18.000	1,6 (incoloro, transparente)	0,80
Ejemplo comparativo 12	Tratado mediante electropulido	SUS 316	4.800	(naranja rojizo claro)	3,64
Ejemplo comparativo 13	Tratado mediante calentamiento a 150°C durante 1	SUS 316	7.200	(naranja rojizo claro)	1,55

	hora				
Ejemplo comparativo 14	Tratado mediante lavado con fenol a 150°C durante 2 horas, repetido 4 veces	SUS 316	13.200	3,2 (naranja claro)	2,00
Ejemplo comparativo 15	Tratado mediante lavado con fenol a 150°C durante 2 horas, repetido 2 veces	SUS 316	8.600	(marrón rojizo)	

*Peso molecular promedio en viscosidad

Pudieron obtenerse tal como se muestra claramente en la tabla 4, los policarbonatos que tienen peso molecular suficiente y un tono de color excelente en los ejemplos de 12 a 14 en los que la razón de intensidades D_2/D_1 era de 1,2 o menor. En comparación fue insuficiente en todos los casos la calidad de los policarbonatos obtenidos en los ejemplos comparativos. Por tanto, puede entenderse que el estado de la superficie que se representa mediante D_2/D_1 tiene un efecto crítico sobre la calidad del policarbonato obtenido.

Ejemplo 15

Se examinó mediante análisis de XPS la superficie de la pieza de prueba de SUS 316 la cual fue tratada en el ejemplo 12. Se separó la forma de onda del espectro en (a) un pico de M_xO_y que tiene el máximo del pico a 530,1±0,2 eV, (b) un pico de MOOH que tiene un máximo del pico a 531,4±0,2 eV, (c) un pico de C=O y C-OH que tiene el máximo del pico a 532,3±0,2, y (d) un pico de H_2O que tiene el máximo del pico a 533,6±0,2 eV según el método descrito anteriormente. Se obtuvo entonces la razón según área: pico (b) / pico (a) + pico (b). Se llevó a cabo el ajuste de la curva según el método de mínimos cuadrados con referencia a una distribución mixta de la distribución gauss y de la distribución de Lorentz con una anchura del valor medio de 1,5 a 1,8 eV. (Con respecto al pico (d), se utilizó una anchura del valor medio de 1,5 a 2,0 eV.). Se corrigió el espectro con referencia al pico asignado a C(1s), el cual se puso a 284,6 eV.

Se muestra en la figura 7 el resultado de la separación de la forma de onda del espectro obtenido mediante el análisis de XPS de la superficie. El área del pico (b) con respecto a la suma de las áreas del pico (a) y el pico (b) fue del 20%.

Ejemplo comparativo 16

Se examinó la superficie de la pieza de prueba de SUS 316 que fue tratada mediante electropulido en el ejemplo comparativo 12, mediante el análisis de XPS según los mismos procedimientos tales como aquellos llevados a cabo en el ejemplo 15.

Se muestra en la figura 8 el resultado de la separación de la forma de onda del espectro obtenido mediante el análisis de XPS de la superficie. El área del pico (b) con respecto a la suma de las áreas del pico (a) y el pico (b) fue del 45,9%.

Ejemplo comparativo 17

Se examinó mediante análisis de XPS la superficie de la pieza de prueba de SUS 316 la cual fue tratada mediante lavado con fenol en el ejemplo comparativo 14 según los mismos procedimientos que los llevados a cabo en el ejemplo 15.

Se muestra en la figura 9 el resultado de la separación de la forma de onda del espectro obtenido mediante el análisis de XPS de la superficie. El área del pico (b) con respecto a la suma de las áreas del pico (a) y el pico (b) fue del 43,7%. Este resultado muestra que la mayoría de la superficie estaba todavía cubierta por FeOOH. Se encuentra un pico a 532,4 eV el cual se considera que proviene de un fenol unido o que permanece sobre la superficie. Esto puede considerarse para mostrar que se mejoran en cierto grado el tono de color y el peso molecular mediante el lavado con fenol porque se forman cierta clase de capas de fenol sobre la superficie de acero inoxidable.

Se muestra en los siguientes ejemplos de referencia el efecto de varios tipos de óxidos de hierro en la producción de un policarbonato mediante transesterificación.

Ejemplo de referencia 1

Se colocaron dentro de un autoclave que estaba prefabricado en níquel, tenía un volumen interior de 100 ml, y estaba equipado con un agitador 22,8 g (0,1 mol) de bisfenol A, 23,5 g (0,11 mol) de carbonato de difenilo, $2{,}5X10^{-6}$ mol de hidróxido de tetrametilamonio de alta pureza (un producto de NIPPON TOKUSHU KAGAKU Co., Ltd.), $1{,}0X10^{-6}$ mol de tetrafenilborato de tetrafenilamonio (un producto de HOKKO KAGAKU KOGYO Co., Ltd.) y como hierro FeOOH en una cantidad de 30 ppm, y se purgó el autoclave 5 veces con nitrógeno.

Se calentó hasta 180ºC la mezcla obtenida, se permitió proceder a la reacción en una atmósfera de argón durante 30 minutos. Se aumentó entonces la temperatura hasta 210ºC y se permitió proceder a la reacción durante 30 minutos mientras que se disminuía gradualmente la presión hasta 100 mmHg. Se aumentó seguidamente la temperatura hasta 240ºC, y se permitió proceder a la reacción mientras se disminuía gradualmente la presión hasta 10 mmHg. Se permitió proceder a la reacción durante 30 minutos adicionales tras haberse aumentado la temperatura hasta 270ºC y haberse disminuido la presión hasta 2 mmHg. Se permitió proceder a la reacción durante 30 minutos adicionales a una presión de 0,3 mmHg y entonces se finalizó.

Un condensado viscoso transparente permaneció en el autoclave. Se disolvió este polímero en cloruro de metileno, y tras eliminar los óxidos de hierro mediante filtración se midió el peso molecular promedio en viscosidad según el mismo método tal como aquel que se llevó a cabo en el ejemplo 1. Se muestran los resultados en la tabla 5.

Ejemplos de referencia de 2 a 4

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos tal como aquellos llevados a cabo en el ejemplo de referencia 1 excepto que se le añadió un óxido de hierro mostrado en la tabla 5 en lugar del FeOOH añadido en el ejemplo de referencia 1. Se muestran los resultados en la tabla 5.

Ejemplo de referencia 5

Se llevaron a cabo los mismos procedimientos tal como aquellos llevados a cabo en el ejemplo de referencia 1 excepto que no se añadió el FeOOH. Se muestran los resultados en la tabla 5.

TABLA 5

	Óxido de hierro	M_v*
Ejemplo de referencia 1	FeOOH	6.900
Ejemplo de referencia 2	Fe_2O_3	17.400
Ejemplo de referencia 3	Fe_3O_4	21.100
Ejemplo de referencia 4	FeO	24.900
Ejemplo de referencia 5	ninguno	19.200

*Peso molecular promedio en viscosidad

Se entiende tal como se muestra claramente en la tabla 5 que el aumento del peso molecular de un policarbonato se suprime considerablemente mediante la presencia de FeOOH en comparación con la presencia de otros óxidos de hierro.

Aplicabilidad industrial

Según la presente invención, puede obtenerse fácilmente en la producción de un policarbonato mediante transesterificación, un policarbonato de peso molecular alto que tiene un tono de color excelente mediante transesterificación incluso cuando se utiliza un aparato prefabricados en acero inoxidable de bajo coste porque se ha tratado la superficie de la parte del aparato que está en contacto con un líquido tal como se describió anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación, **caracterizado** por usar un reactor compuesto por acero inoxidable que se había tratado mediante pulido, mediante abrillantado o electropulido o mediante lavado con un ácido, y tratado después mediante calentamiento a una temperatura de 400 a 500ºC durante 10 minutos o más al menos en la parte que está en contacto con los reactivos.

2. Procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación, **caracterizado** por usar un reactor compuesto por acero inoxidable que se había tratado, al menos en la parte que está en contacto con los reactivos, mediante lavado a una temperatura de 100ºC o superior durante 1 hora o más con un compuesto que contiene un grupo carbonilo representado por la fórmula general (I):

$$R^1 - CO - R^2 \qquad (I)$$

en la que uno de R^1 y R^2 representa un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono que contiene un grupo carbonilo, o un grupo arilo que contiene un grupo carbonilo, y el otro de R^1 y R^2 representa un grupo alquilo o un grupo arilo.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el compuesto es al menos uno seleccionado de benzaldehído, ácido benzoico y 2,4-pentanodiona.

4. Procedimiento para producir un policarbonato mediante transesterificación, **caracterizado** por usar un reactor compuesto por acero inoxidable que se había tratado, al menos en la parte que está en contacto con los reactivos, mediante lavado a una temperatura de 100ºC o superior durante 1 hora o más con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo representado por la fórmula general (II):

$$R^3 - A - OH \qquad (II)$$

en la que R^3 representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo, y A representa un grupo alquileno que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquenileno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el compuesto es al menos uno seleccionado de 1-hexanol, 1-heptanol, 2-octanol, 1-nonanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol y alcohol bencílico.

6. Procedimiento para tratar la superficie de un aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación que está compuesto por acero inoxidable, al menos en la parte que está en contacto con los reactivos, procedimiento que comprende tratar la superficie de la parte del aparato que está en contacto con los reactivos mediante calentamiento en una atmósfera normal, en el que la temperatura de la superficie calentada se ajusta a de 300 a 600ºC durante 0,5 a 2 horas de modo que un espectro obtenido mediante análisis de XPS de la superficie de la parte que está en contacto con los reactivos muestra una D_2/D_1 de 1,2 o inferior, siendo D_1 la intensidad del pico más pequeño en un intervalo de 529,5 a 530,5 eV, y siendo D_2 la intensidad del pico más grande en un intervalo de 531,0 a 532,0 eV.

7. Procedimiento para tratar la superficie de un aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación compuesto por acero inoxidable, al menos en la parte que está en contacto con los reactivos, procedimiento que comprende tratar la superficie de la parte del aparato que está en contacto con los reactivos mediante calentamiento en una atmósfera normal, en el que la temperatura de la superficie calentada se ajusta a de 300 a 600ºC durante 0,5 a 2 horas, de modo que la separación con forma de onda del espectro de XPS de la superficie de la parte que está en contacto con los reactivos muestra que la razón de la intensidad del pico de MOOH / (la suma de las intensidades del pico de M_xO_y y el pico de MOOH) es 0,3 o inferior (M = Fe, Cr, Ni).

8. Aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación compuesto por acero inoxidable, al menos en la parte que está en contacto con los reactivos, y que se trata mediante calentamiento de su superficie que está en contacto con los reactivos en una atmósfera normal, en el que la temperatura de la superficie calentada se ajusta a de 300 a 600ºC durante aproximadamente 0,5 a 2 horas, de modo que un espectro obtenido mediante análisis de XPS (espectroscopia fotoelectrónica de rayos X) de la superficie de la parte que está en contacto con los reactivos muestra una D_2/D_1 de 1,2 o inferior, siendo D_1 la intensidad del pico más pequeño en un intervalo de 529,5 a 530,5 eV, y siendo D_2 la intensidad del pico más grande en un intervalo de 531,0 a 532,0 eV.

9. Aparato para producir un policarbonato mediante transesterificación compuesto por acero inoxidable, al menos en la parte que está en contacto con los reactivos, y que se trata mediante calentamiento de su superficie que está en contacto con los reactivos en una atmósfera normal, en la que la temperatura de la superficie calentada se ajusta a de 300 a 600ºC durante aproximadamente de 0,5 a 2 horas, de modo que la separación con forma de onda del espectro de XPS de la superficie de la parte que está en contacto con los reactivos muestra que la razón de la intensidad del pico de MOOH / (la suma de las intensidades del pico de M_xO_y y el pico de MOOH) es 0,3 o inferior (M = Fe, Cr, Ni).

Figura 1

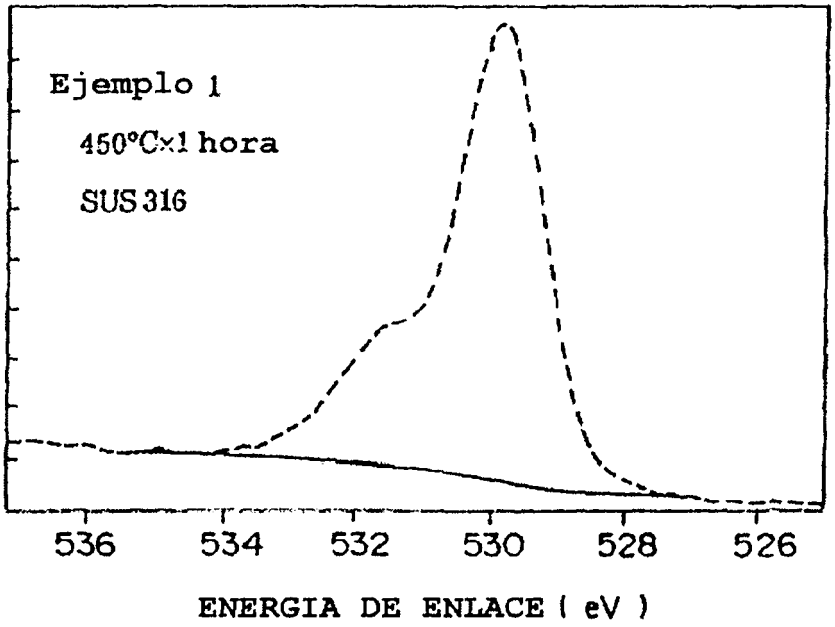


Figura 2

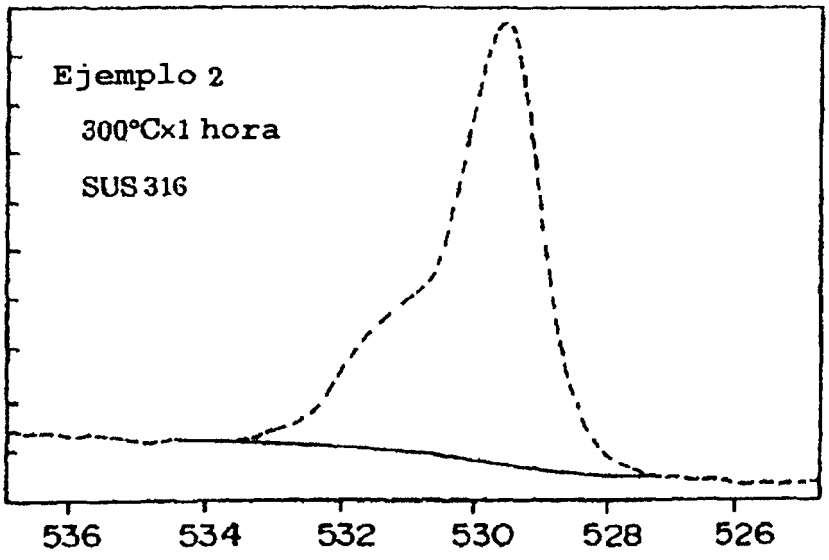


Figura 3

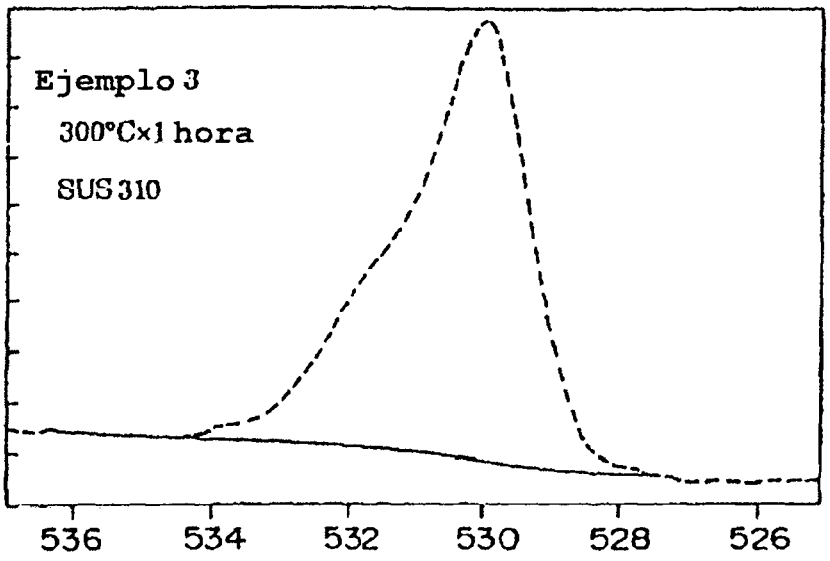


Figura 4

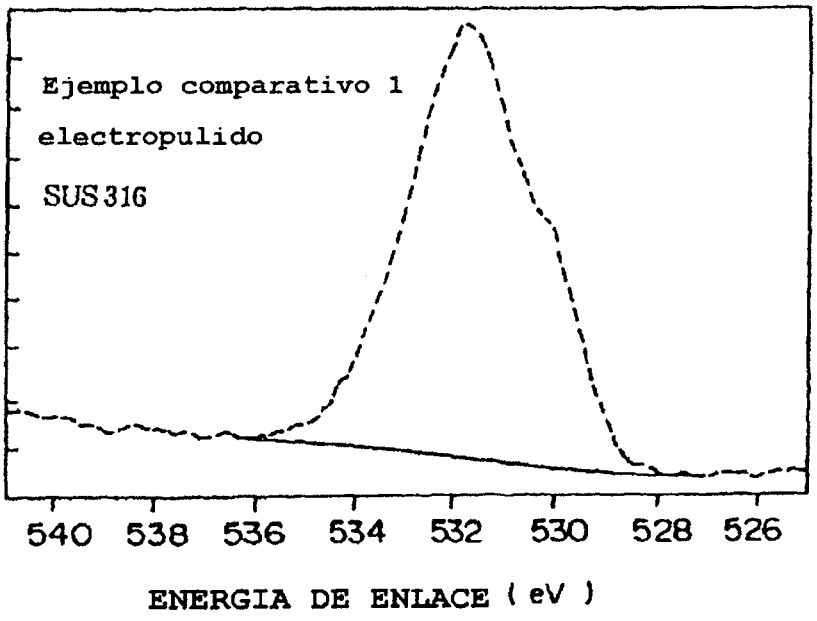


Figura 5

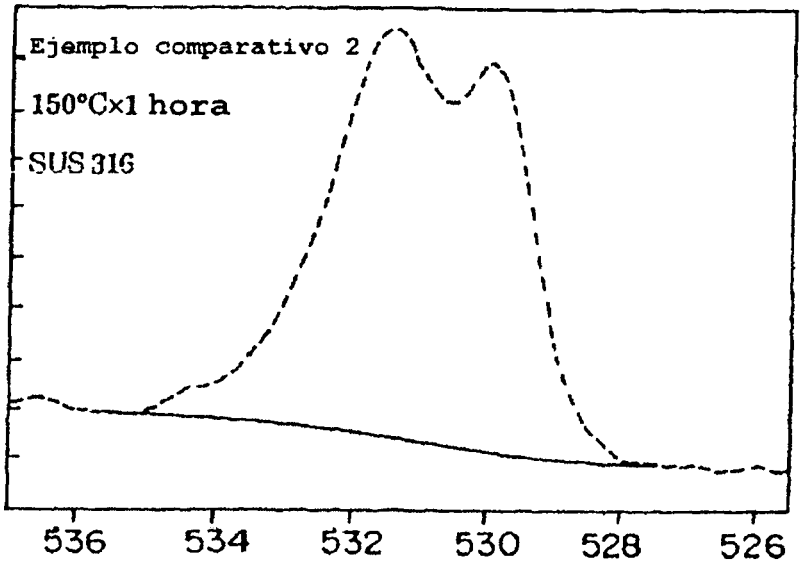


Figura 6

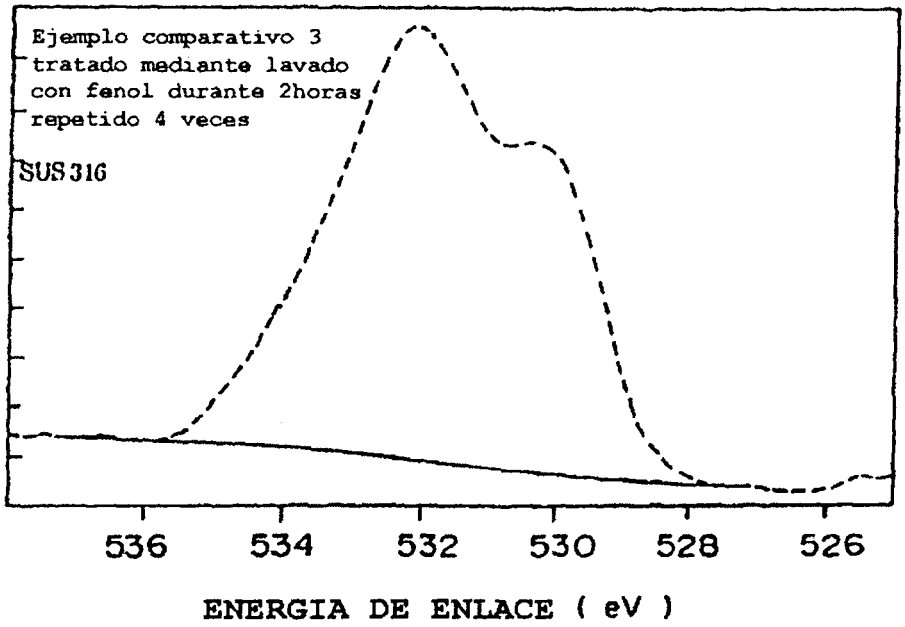


Figura 7

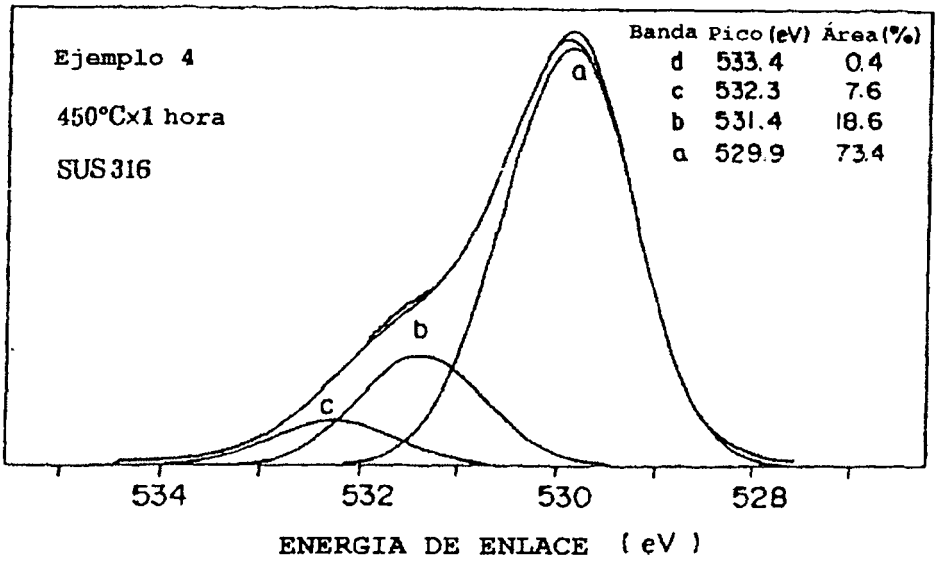


Figura 8

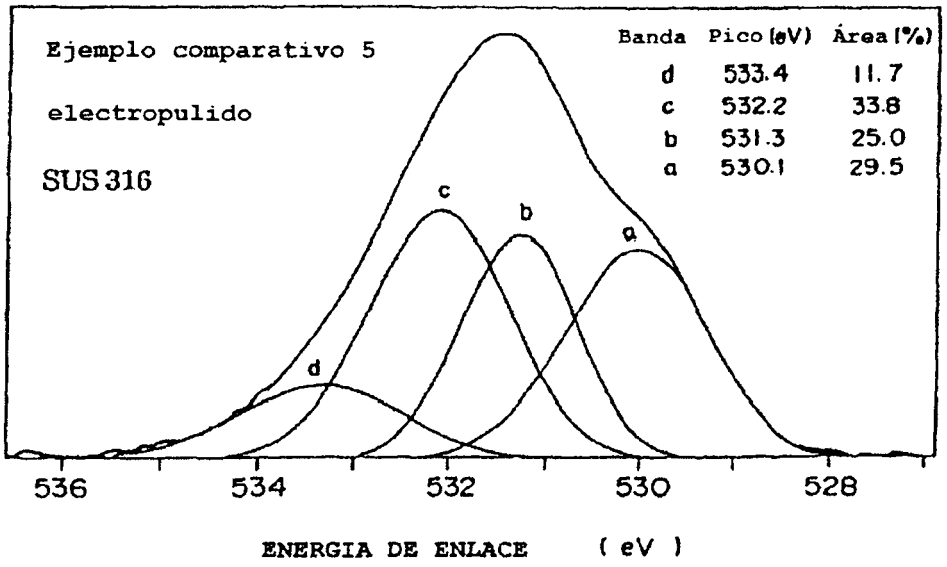
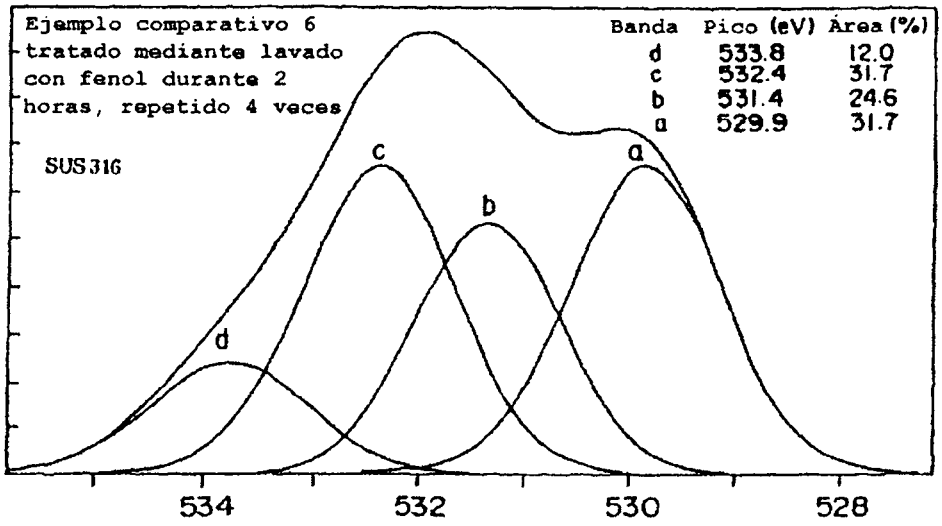


Figura 9


Ejemplo comparativo 6
tratado mediante lavado
con fenol durante 2
horas, repetido 4 veces
SUS316
Banda Pico (eV) Área (%)
d 533.8 12.0
c 532.4 31.7
b 531.4 24.6
a 529.9 31.7
d
c
b
a
534
532
530
528
ENERGIA DE ENLACE (eV)