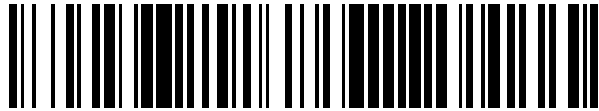


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 347**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2010 E 10799802 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2455425**

54 Título: **Composición de resina de policarbonato**

30 Prioridad:

13.07.2009 JP 2009164989

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

02.06.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KATO NORIYUKI;
FURUHASHI HIROKI;
YOSHIDA SHU;
KANEKO KAZUAKI y
KAMEYAMA KEIICHI**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 464 347 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

Composición de resina de policarbonato

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato preparada combinando una resina de policarbonato derivada de un compuesto de hidroxilo recomendado y una resina de policarbonato derivada de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, que es excelente en conformabilidad, resistencia mecánica y baja birrefringencia.

10

Técnica anterior

Las resinas de policarbonato formadas de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (nombre común: bisfenol A) se han usado en diversas aplicaciones de material óptico tales como sustratos de CD o DVD, películas ópticas, láminas ópticas, una amplia variedad de lentes o prismas ya que son excelentes en transparencia, resistencia al calor, propiedades de baja absorción de agua, resistencia química, características mecánicas y estabilidad dimensional. Sin embargo, las resinas formadas de bisfenol A tienen gran birrefringencia y son difíciles de usar en los campos técnicos que requieren baja birrefringencia.

15

20

Por tanto, en los campos técnicos que requieren baja birrefringencia, se han usado resinas acrílicas, poliolefinas no cristalinas o resinas de policarbonato que tienen una estructura específica. Sin embargo, las resinas acrílicas presentan propiedades de alta absorción de agua, baja estabilidad dimensional o propiedades de baja resistencia química; y las poliolefinas no cristalinas presentan baja resistencia al impacto, propiedades de baja resistencia química o alto precio. Además, algunos de los productos moldeados formados de resinas acrílicas o poliolefinas no cristalinas no muestran baja birrefringencia suficiente, y por tanto, no pueden usarse tales resinas en el campo técnico que requiere birrefringencia más baja.

25

Los ejemplos de la resina de policarbonato que tiene una estructura específica incluyen resinas de copolimerización de policarbonato derivadas de 9,9-bis(3-metil-4-hidroxifenil)fluoreno y triciclo[5.2.1.0.2.6]decanodimetanol (véase el documento de patente 1). Aunque los productos moldeados por inyección formados de las resinas son excelentes en baja birrefringencia, presentan baja resistencia al impacto.

30

Los ejemplos de la resina de policarbonato que tiene una estructura específica también incluyen resinas de copolimerización de policarbonato derivadas de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y un compuesto de hidroxilo recomendado (véase el documento de patente 2); se ha propuesto una composición de resina de policarbonato que contiene una resina de copolimerización de policarbonato derivada de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y un compuesto de hidroxilo recomendado y una resina de policarbonato derivada de bisfenol A en una cantidad (véase el documento de patente 3); y también se han propuesto las aplicaciones de las mismas (véase el documento de patente 4). Aunque estas resinas de policarbonato tienen birrefringencia más baja en comparación con el policarbonato formado de bisfenol A, presentan baja resistencia mecánica.

35

40

Por tanto, se requieren resinas de policarbonato de baja birrefringencia excelentes en resistencia mecánica.

Documentos de la técnica anterior

45

Documentos de patentes

[Documento de patente 1] JP-A-2000-169573

50

[Documento de patente 2] JP-A-2004-067990

[Documento de patente 3] JP-A-2004-359900

55

[Documento de patente 4] JP-A-2005-025149

Descripción de la invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

60

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas descritos anteriormente y proporcionar una resina de policarbonato transparente que tenga alta resistencia mecánica y baja birrefringencia.

Medios de resolver los problemas

65

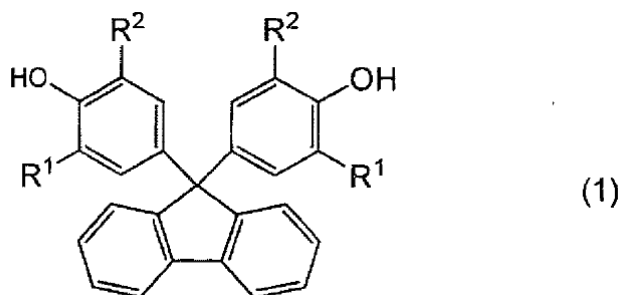
Los presentes inventores llevaron a cabo estudios con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente y, como resultado, encontraron que los problemas podrían resolverse mediante una composición de resina de

policarbonato preparada combinando

5 una resina de policarbonato (A) preparada formando enlaces carbonato en un 25-45% en moles de compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) y un 75-55% en moles de compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (2) con un diéster carbonato, y

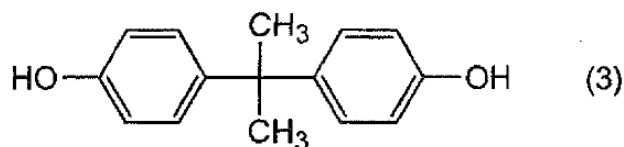
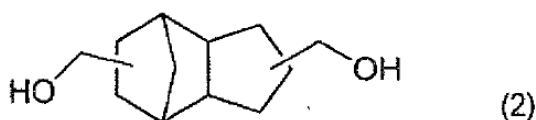
una resina de policarbonato (B) preparada formando enlaces carbonato en un compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (3) con un diéster carbonato o fosgeno

10 en una razón del 45-85% en peso de $(100x(A))/((A)+(B))$; y luego se realizó la presente invención.



(En la fórmula, R¹ y R² representan un átomo de hidrógeno o metilo respectivamente.)

15



Efecto de la invención

20 Según la invención, es posible obtener una composición de resina de policarbonato excelente en baja birrefringencia y resistencia mecánica. La composición de resina de policarbonato es muy útil ya que puede usarse en diversas aplicaciones incluyendo no sólo lámina protectora transparente de una placa de polarización sino también una amplia variedad de lentes, lentes de captación, prismas, láminas ópticas, películas ópticas, placas de guía luminosa y similares.

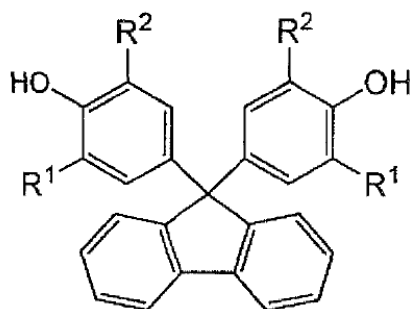
25

Modo para llevar a cabo la invención

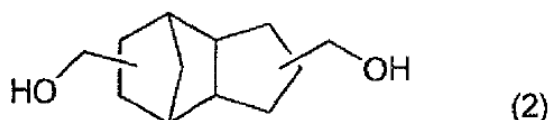
La presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato preparada combinando un policarbonato recomendado (A) y un policarbonato recomendado (B) en una razón recomendada.

30

La resina de policarbonato (A) es una resina de policarbonato que se prepara formando enlaces carbonato en un 25-45% en moles de compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) y un 75-55% en moles de compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (2) con un diéster carbonato.



En la fórmula, R¹ y R² representan un átomo de hidrógeno o metilo respectivamente.



5

Los ejemplos del compuesto representado por la fórmula (1) incluyen 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno, 9,9-bis(4-hidroxí-3-metilfenil)fluoreno, 9,9-bis(4-hidroxí-3-etilfenil)fluoreno y 9,9-bis(4-hidroxí-2,6-dimetilfenil)fluoreno. Entre ellos, se usa preferiblemente 9,9-bis(4-hidroxí-3-metilfenil)fluoreno.

10

El compuesto representado por la fórmula (2) es concretamente triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanodimetanol.

15

Los compuestos de dihidroxilo que constituyen el policarbonato (A) son el compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) y el compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (2). La razón del compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) es de desde el 25 hasta el 45% en moles, y la razón del compuesto representado por la fórmula (2) es de desde el 75 hasta el 55% en moles. La composición de resina en la que la razón del compuesto representado por la fórmula (1) es menos del 5% en moles puede tener un bajo punto de transición vítrea y una resistencia al calor disminuida, lo que no es preferible. La composición de resina en la que la razón del compuesto representado por la fórmula (1) es mayor del 95% en moles puede tener un alto punto de transición vítrea y fluidez disminuida durante el moldeo, lo que no es preferible.

20

25

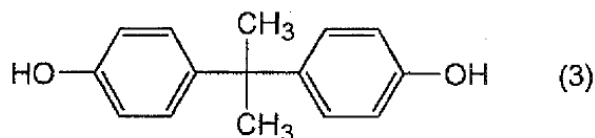
La resina de policarbonato (A) puede prepararse mediante polimerización de un compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) y un compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (2) en presencia de un diéster carbonato y un catalizador según cualquier método de policondensación en estado fundido conocido. El método de producción se describirá en detalle más adelante. La resina de policarbonato (A) puede tener una estructura de copolimerización al azar, de bloque o alternativa.

30

Ha de observarse que la resina de policarbonato (A) sólo contiene las unidades derivadas del compuesto de hidroxilo representado por la fórmula (1), el compuesto de hidroxilo representado por la fórmula (2) y un diéster carbonato, y no contiene esencialmente ninguna unidad derivada de ningún otro monómero distinto de ellos.

35

La resina de policarbonato (B) es una resina de policarbonato preparada formando enlaces carbonato en el compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (3) o 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (nombre común: bisfenol A), con un diéster carbonato o fosgeno.



40

La resina de policarbonato (B) es preferiblemente, pero no se limita a, un homopolímero formado de bisfenol A. Cualquier bisfenol distinto de bisfenol A puede copolimerizarse con un bisfenol A en una cantidad pequeña en la medida en que las propiedades no disminuyan.

La resina de policarbonato (B) puede prepararse mediante polimerización de un compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (3) según cualquier método de policondensación en estado fundido o de fosgeno

conocido (método de polimerización interfacial). El método de producción se describirá en detalle más adelante.

Según la invención, la razón de combinación en peso de las resinas de policarbonato (A) y (B) $(100x(A))/((A)+(B))$ es de desde el 45 hasta el 85% en peso. Preferiblemente, la razón es de desde el 50 hasta el 80% en peso. La composición de resina en la que la razón de combinación es menos del 45% en peso puede no tener baja birrefringencia, lo que no es preferible. La composición de resina en la que la razón de combinación es mayor del 85% en peso puede tener baja resistencia mecánica, lo que no es preferible.

La composición de resina de policarbonato de la invención puede contener diversos tipos de las resinas de policarbonato (A) y (B) respectivamente. En tal caso, los valores de (A) y (B) en la fórmula de $(100x(A))/((A)+(B))$ significan los pesos totales de los diversos tipos de las resinas de policarbonato (A) y (B) respectivamente.

El peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno de la resina de policarbonato (A) es de desde 20.000 hasta 300.000 o preferiblemente de desde 35.000 hasta 150.000. La composición de resina combinada que contiene la resina de policarbonato (A) cuyo PM es menor de 20.000 puede ser frágil, lo que no es preferible. La composición de resina de policarbonato que contiene la resina de policarbonato (A) cuyo PM es mayor de 300.000 tiene una alta viscosidad en estado fundido, lo que puede requerir condiciones más rigurosas no deseadas para combinarse. Además, una composición de resina de este tipo puede someterse a un moldeo por inyección en condiciones más rigurosas, lo que puede producir patrones de plata no deseados en los productos moldeados.

El peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno de la resina de policarbonato (B) es de desde 15.000 hasta 250.000 o preferiblemente de desde 20.000 hasta 110.000. La composición de resina combinada que contiene la resina de policarbonato (B) cuyo PM es menor de 15.000 puede ser frágil, lo que no es preferible. La composición de resina de policarbonato que contiene la resina de policarbonato (B) cuyo PM es mayor de 250.000 tiene una alta viscosidad en estado fundido, lo que puede requerir condiciones más rigurosas para combinarse. Además, una composición de resina de este tipo puede someterse a un moldeo por inyección en condiciones más rigurosas, lo que puede producir patrones de plata no deseados en los productos moldeados.

La diferencia (Δ PM) de peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno entre las resinas de policarbonato (A) y (B) es preferiblemente de desde 0 hasta 120.000 o más preferiblemente de desde 0 hasta 80.000. Las resinas de policarbonato (A) y (B), cuya Δ PM es mayor de 12.000, pueden mostrar una diferencia notablemente grande en viscosidad entre ellas, y pueden ser difícilmente compatibles. Por tanto, la composición de resina, que contiene tales resinas de policarbonato, puede mostrar transparencia disminuida, lo que no es preferible.

El peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno de la composición de resina de la presente invención preparada combinando las resinas de policarbonato (A) y (B) es preferiblemente de desde 10.000 hasta 80.000 o más preferiblemente de desde 25.000 hasta 60.000. La composición de resina que tiene el peso molecular que se encuentra dentro del alcance descrito anteriormente puede tener buena conformabilidad, lo que es preferible.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición de resina de policarbonato de la invención es preferiblemente de desde 95 hasta 180 grados Celsius o más preferiblemente de desde 105 hasta 170 grados Celsius. La composición, que tiene una T_g inferior a 95 grados Celsius, sólo puede usarse en un intervalo de temperaturas estrecho, lo que no es preferible. La composición, que tiene una T_g superior a 180 grados Celsius, puede tener que someterse a un procedimiento de moldeo en condiciones más rigurosas, lo que no es preferible.

A continuación, se describirán en detalle ejemplos del método para preparar la resina de policarbonato (A).

La resina de policarbonato (A) puede prepararse mediante polimerización de compuestos de dihidroxilo representados por las fórmulas (1) y (2) en presencia de un diéster carbonato y un catalizador según cualquier método de policondensación en estado fundido conocido.

Como diéster carbonato, se facilitan a modo de ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, bis(clorofenil)carbonato, carbonato de m-cresilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dicitlohexilo y similares. Entre ellos, es preferible el carbonato de difenilo. El diéster carbonato se usa preferiblemente en una razón de desde 0,98 hasta 1,20 moles o más preferiblemente en una razón de desde 0,99 hasta 1,10 moles, con respecto a 1 mol del total de los compuestos de dihidroxilo.

Como catalizador de compuesto básico, se facilitan a modo de ejemplo especialmente compuestos de metales alcalinos, de metales alcalinotérreos, compuestos que contienen nitrógeno y similares.

Los ejemplos específicos de los mismos incluyen sales de ácidos orgánicos, sales de ácidos inorgánicos, óxidos, hidróxidos, hidruros y alcóxidos de compuestos de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos; e hidróxidos de amonio cuaternario y las sales de los mismos y aminas. Pueden usarse por sí solos respectivamente o en combinación de los mismos.

Como compuesto de metales alcalinos, se usan hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio,

5 hidróxido de litio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de cesio, hidrogenocarbonato de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de cesio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de cesio, estearato de litio, borohidruro de sodio, borofenilato 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, sales de disodio, dipotasio, dicesio y dilitio de bisfenol A, sales de sodio, potasio, cesio y litio de fenol, o similares.

10 Como compuesto de metales alcalinotérreos, se usan específicamente, 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, fenilfosfato de magnesio o similares.

15 Como compuesto que contiene nitrógeno, se usan específicamente, hidróxidos de amonio cuaternario que tienen un grupo alquilo o arilo tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de trimetilbencilamonio, aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina y trifetilamina, aminas secundarias tales como dietilamina y dibutilamina, aminas primarias tales como propilamina y butilamina, imidazoles tales como 2-metilimidazol y 2-fenilimidazol y bencimidazol, bases y sales básicas tales como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrafenilamonio o similares.

20 Como catalizador de transesterificación, se usan preferiblemente sales de zinc, estaño, zirconio o plomo, y pueden usarse por sí solas respectivamente o en combinación de las mismas.

25 Específicamente, se usan 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 zirconio, oxiacetato de zirconio, tetrabutóxido de zirconio, acetato de plomo (II), acetato de plomo (IV) o similares.

30 Estos catalizadores pueden usarse respectivamente de manera preferible en una razón de desde 10^{-9} hasta 10^{-3} moles o más preferiblemente en una razón de desde 10^{-7} hasta 10^{-4} moles, con respecto a 1 mol de los compuestos de dihidroxilo totales.

35 Según la invención, en un método de policondensación en estado fundido, se usan los materiales de partida y el catalizador descritos anteriormente, y se lleva a cabo la policondensación en estado fundido mediante reacción de interesterificación de los mismos con calor y a una presión ordinaria o reducida mientras se eliminan los subproductos. La reacción se lleva a cabo habitualmente en dos o más etapas de múltiples fases.

40 Específicamente, la reacción en el primer fase se lleva a cabo a una temperatura de desde 120 hasta 260 grados Celsius o preferiblemente a una temperatura de desde 180 hasta 240 grados Celsius, durante desde 0,1 hasta 5 horas o preferiblemente durante desde 0,5 hasta 3 horas. A continuación, se lleva a cabo de manera continua la reacción de los compuestos de dihidroxilo con un diéster carbonato mientras, durante desde 0,3 hasta 10 horas, se eleva gradualmente la temperatura hasta una temperatura final de desde 200 hasta 250 grados Celsius y se reduce gradualmente la presión hasta una presión final igual o inferior a 1 Torr. Una reacción de este tipo puede llevarse a cabo en un método continuo o discontinuo. El dispositivo de reacción que va a usarse puede ser cualquiera de tipo vertical equipado con un impulsor de agitación de ancla, impulsor de agitación MAXBLEND, impulsor de agitación de cinta helicoidal o similares, cualquiera de tipo horizontal equipado con un impulsor de agitación de paletas, impulsor de agitación de rejilla, impulsor de agitación de vidrio o similares, o cualquiera de tipo prensa extrusora equipado con un husillo. Y pueden usarse en combinación teniendo en cuenta la viscosidad del producto polimerizado.

55 Tras la finalización de la reacción de polimerización, se elimina o se desactiva el catalizador con el fin de mantener la estabilidad térmica y la estabilidad de hidrólisis de la resina de policarbonato así obtenida. Habitualmente, se aplica de manera adecuada un método para desactivar un catalizador mediante la adición de una sustancia ácida conocida. Los ejemplos preferibles de la sustancia ácida incluyen ésteres que incluyen benzoato de butilo y benzoato de dodecilo, ácidos sulfónicos aromáticos que incluyen ácido p-toluenosulfónico y ácido dodecylbencenosulfónico, ésteres de ácido sulfónico aromático que incluyen p-tolueno-sulfonato de butilo, p-toluenosulfonato de hexilo, p-toluenosulfonato de octilo, p-toluenosulfonato de fenilo y p-toluenosulfonato de fenetilo, ácidos fosfóricos que incluyen ácido fosforoso, ácido fosfórico y ácido fosfónico, fosfitos que incluyen fosfito de trifenilo, fosfito de monofenilo, fosfito de difenilo, fosfito de monoetilo, fosfito de dietilo, fosfito de di-n-propilo, fosfito de di-n-butilo, fosfito de mono-n-butilo, fosfito de di-n-hexilo, fosfito de dioctilo y fosfito de monoctilo, fosfatos que incluyen fosfato de trifenilo, fosfato de difenilo, fosfato de monofenilo, fosfato de monoetilo, fosfato de dietilo, fosfato de monobutilo, fosfato de dibutilo, fosfato de dioctilo y fosfato de monoctilo, ácido fosfónicos que incluyen ácido difenilfosfónico, ácido dioctilfosfónico y ácido dibutilfosfónico, fosfonatos que incluyen fosfonato de dietilfenilo, fosfinas que incluyen trifenilfosfina y bis(difenil-fosfino)etano, ácidos bóricos que incluyen ácido bórico y ácido fenilbórico, sales de ácido sulfónico aromático que incluyen sal de tetrabutilfosfonio del ácido

dodecibencenosulfónico, haluros orgánicos que incluyen cloruro de benzoílo y cloruro de p-tolueno-sulfonilo, sulfatos de alquilo que incluyen sulfato de dimetilo y haluros orgánicos que incluyen cloruro de bencilo.

5 Tras la desactivación del catalizador, puede añadirse una etapa para eliminar los compuestos de bajo punto de ebullición en el polímero con vaporización a una presión de 0,1 a 1 mm Hg a una temperatura de 200 a 350 grados Celsius. Para su fin, se usa de manera adecuada un aparato horizontal equipado con un impulsor de agitación con excelente capacidad de renovación de superficie tal como un impulsor de paletas, impulsor de la estructura reticular, impulsor con forma de lente, etc. o un vaporizador de película fina.

10 A continuación, se describirá en detalle el método para preparar la resina de policarbonato (B).

15 Un ejemplo del método para preparar la resina de policarbonato (B) es un método en el que un compuesto de dihidroxilo y un diéster carbonato se someten a una policondensación en estado fundido en presencia de un catalizador de compuesto básico. Este método se lleva a cabo basándose casi en el método de producción de la resina de policarbonato (A). Sin embargo, en el método de producción de la resina de policarbonato (B) es preferible que no se use catalizador de interesterificación de tipo metal de transición.

20 Otro ejemplo del método para preparar la resina de policarbonato (B) es un método en el que un compuesto de dihidroxilo se somete a una polimerización interfacial con fosgeno en presencia de disolvente, un agente de detención de extremos y un agente de unión a ácido. En el método, generalmente, se disuelven el compuesto de dihidroxilo y el agente de detención de extremos en una disolución acuosa del agente de unión a ácido, y se lleva a cabo la reacción en presencia de disolvente orgánico.

25 Como agente de unión a ácido, se usan preferiblemente, por ejemplo, piridina o hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Y como disolvente, se usan preferiblemente, por ejemplo, cloruro de metileno, cloroformo, clorobenceno, xileno o similares. Además, para promover la polimerización, se usan como catalizador, aminas terciarias tales como trietilamina o sales de amonio cuaternario tales como bromuro de tetra-n-butilamonio.

30 Como agente de detención de extremos que se usa para ajustar el grado de polimerización, se usan compuestos de hidroxilo monofuncionales tales como fenol, p-terc-butilfenol, p-cumilfenol y fenoles que tienen un grupo alquilo largo.

35 Además, si se desea, puede añadirse una cantidad pequeña de un antioxidante tal como sulfito de sodio e hidrosulfito de sodio.

40 La reacción se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de desde 0 hasta 150 grados Celsius o preferiblemente a una temperatura de desde 5 hasta 40 grados Celsius. El tiempo de reacción depende de la temperatura de reacción y el tiempo de reacción es habitualmente de desde 0,5 min hasta 10 horas o preferiblemente de desde 1 min hasta 2 horas. Y es preferible que el valor del pH del sistema de reacción se mantenga igual a o mayor de 10 durante la reacción.

El método para producir la composición de resina de policarbonato de la invención no está limitado y puede producirse según uno cualquiera de

45 [1] un método en el que se combinan sólidos de resinas de policarbonato (A) y (B) y luego se amasan en una máquina de amasado;

50 [2] un método en el que se añade un sólido de la resina de policarbonato (B) a la resina de policarbonato (A) en un estado fundido y luego se amasa;

[3] un método en el que se añade un sólido de la resina de policarbonato (A) a la resina de policarbonato (B) en un estado fundido y luego se amasa; y

55 [4] un método en el que se combinan resinas de policarbonato (A) y (B) en un estado fundido y luego se amasan. El amasado puede realizarse en un procedimiento continuo o de forma discontinua. Cuando el amasado se realiza en un procedimiento continuo, se aplica de manera adecuada una prensa extrusora. Cuando el amasado se realiza de forma discontinua, se aplica de manera adecuada un instrumento Labopastomill o una amasadora. Cuando se usa cualquier resina de policarbonato producida mediante un procedimiento de policondensación en estado fundido, es preferible realizar el amasado tras la desactivación de un catalizador en lo que se refiere a evitar la transesterificación durante el amasado. Puede amasarse un desactivador de catalizador junto con las resinas que van a combinarse o puede amasarse tras la combinación. En tal caso, debe mantenerse el intervalo en el que la resistencia química de la composición de resina no resulta afectada por el cambio aleatorio debido a la reacción de transesterificación.

65 Como otro procedimiento para producir la composición de resina de policarbonato de la presente invención, también puede aplicarse un procedimiento que comprende disolver las resinas de policarbonato (A) y (B) en un disolvente y

verterlas en un molde y luego vaporizar el disolvente. Como disolvente, se usan cloruro de metileno, cloroformo y cresol. Según el procedimiento, es posible disolver y añadir cualquier aditivo al mismo tiempo.

Si es necesario, puede añadirse un antioxidante, un agente de desmoldeo, un absorbedor ultravioleta, un agente mejorador de la fluidez, un agente de refuerzo, un agente de núcleo cristalino, un colorante, un agente antiestático y un agente antibacteriano a la composición de resina de policarbonato de la presente invención. Estos aditivos pueden añadirse a cada una de las resinas (A) y (B) o bien a una de las mismas antes de la combinación y el amasado o bien pueden añadirse y amasarse al mismo tiempo durante la combinación y el amasado o bien pueden amasarse tras la combinación.

Sin embargo, es preferible que la composición de resina de policarbonato de la invención no contenga sustancialmente ninguna resina de policarbonato distinta de las resinas de policarbonato (A) y (B).

La composición de resina de policarbonato de la presente invención tiene baja birrefringencia y es muy útil ya que puede usarse en diversas aplicaciones incluyendo no sólo lámina protectora transparente de una placa de polarización sino también una amplia variedad de lentes, lentes de captación, prismas, láminas ópticas, películas ópticas, placas de guía luminosa y similares. Se requiere habitualmente que los materiales que van a usarse para un elemento óptico de este tipo tengan birrefringencia no mayor de 700 nm y que tengan resistencia mecánica a la flexión no menor de 60 MPa en lo que se refiere a idoneidad y durabilidad de elaboración. La composición de resina de policarbonato de la presente invención puede satisfacer estas propiedades.

Ejemplos

La presente invención se ilustrará con mayor detalle con referencia a varios ejemplos expuestos a continuación, y que no se pretende que limiten el alcance de la presente invención. Las evaluaciones de las composiciones de resina de policarbonato obtenidas se llevaron a cabo según los siguientes métodos o el siguiente aparato.

1) Peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno Usando CPG, se preparó una curva patrón con muestras patrón de poliestireno cuyo peso molecular (la distribución del peso molecular = 1) se conocía usando cloroformo como disolvente de desarrollo. Basándose en la curva patrón, se calculó el valor a partir de los tiempos de retención

2) Temperatura de transición vítrea (T_g): Usando un calorímetro diferencial de barrido (SSC-5200 fabricado por Seiko Instruments), se llevaron a cabo mediciones de DSC a la velocidad de 10 grados Celsius/min.

3) Módulo elástico de flexión: Una vez secado el gránulo de la resina de policarbonato a 120 grados Celsius durante 24 horas, se preparó la probeta sometiendo el gránulo a un conformado por inyección con una máquina de inyección "SG-150" fabricada por Sumitomo Heavy Industries, Ltd., a una temperatura de cilindro de 255 grados Celsius, y se sometió a una medición según la norma ASTM-D0790.

4) Índice birrefringente: Se midió la birrefringencia (retardo) según el siguiente método.

4-1) Preparación de la película por colada

Se disolvió cada una de las resinas obtenidas según los siguientes ejemplos en diclorometano para dar una disolución que tenía un 5% en peso de concentración y la disolución se coló sobre una placa de colada cuya horizontalidad se confirmó. Se vaporizó el diclorometano mientras que la cantidad de vaporización se ajustó cubriendo ocasionalmente la placa de colada y se obtuvo una película de resina que tenía un espesor de 100 micrómetros.

4-2) Estiramiento de la película

Se cortó la película en una pieza de 5 cm x 5 cm, y se estiró a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea (T_g) en 10 grados Celsius a una razón de estiramiento de un tiempo y medio.

4-3) Medición de la birrefringencia

Se midió la birrefringencia (retardo) de la película estirada obtenida a una longitud de onda de 633 nm usando un elipsómetro, fabricado por k.k., Mizojiri Kogaku Kogyo.

[Ejemplo 1]

En un recipiente de reactor de 50 l equipado con un instrumento de agitación y un aparato de destilación, se colocaron 8,14 kg (21,5 moles (33,6% en moles)) de 9,9-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)fluoreno, 8,32 g (42,4 moles (66,4% en moles)) de triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanodimetanol, 13,81 g (64,5 moles) de carbonato de difenilo y 5x10⁻⁵ g (6x10⁻⁷ moles) de hidrogenocarbonato de sodio, y se calentaron hasta 215 grados Celsius a 760 Torr bajo una

atmósfera de gas de nitrógeno durante una hora en agitación.

Después de eso, se redujo la presión hasta 150 Torr durante 15 minutos y luego se llevó a cabo la reacción de interesterificación a 215 grados Celsius a 150 Torr durante 20 minutos. Además, se elevó la temperatura hasta 240
5 grados Celsius a 37,5 grados Celsius/h y luego se mantuvo a 240 grados Celsius durante 10 minutos a 150 Torr. Después de eso, se redujo la presión hasta 120 Torr durante 10 minutos y luego se mantuvo a 240 grados Celsius a 120 Torr durante 70 minutos. Después de eso, se redujo la presión hasta 100 Torr durante 10 minutos y luego se mantuvo a 240 grados Celsius a 100 Torr durante 10 minutos. Se redujo la presión hasta 1 Torr o menos durante 40
10 minutos y luego se llevó a cabo la polimerización a 240 grados Celsius a una presión igual a o de menos de 1 Torr durante 25 minutos en agitación. Tras la terminación de la reacción, se sopló gas nitrógeno en el recipiente para presurizar y luego se retiró la resina de policarbonato producida mientras estaba sometida a granulación. Se obtuvo una resina de policarbonato que tenía un PM de 62300 y una Tg de 142 grados Celsius.

Se secaron 10,0 kg del policarbonato obtenido a vacío a 100 grados Celsius durante 24 horas, se añadió fosfito de dietilo en una cantidad de 10 veces por mol con respecto a la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio en la resina y monoestearato de glicerina en una cantidad de 300 ppm con respecto a la resina, se mezclaron y se amasaron con ellos usando una prensa extrusora a 260 grados Celsius y luego se granularon. En esta manera, se obtuvieron
15 gránulos (A). El PM del gránulo fue de 62,100.

Se mezclaron suficientemente 8 kg de los gránulos obtenidos y 2 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000" (fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 47800), mientras se estaban agitando, y se amasaron a 260 grados Celsius en una prensa extrusora; y se obtuvieron 6,8 kg de gránulos granulados y combinados. Los gránulos tenían una Tg de 140 grados Celsius y no se encontró ningún
20 punto de inflexión. A partir del resultado, se confirmó que los componentes combinados se combinaron entre sí completamente. El PM de los mismos fue de 58940. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la birrefringencia de los mismos, y se encontró que la birrefringencia de los mismos era baja, 250 nm, y que la resistencia mecánica a la flexión de los mismos era alta, 79 MPa.

[Ejemplo 2]

Las etapas se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se combinaron y se amasaron 6 kg de los gránulos de resina de policarbonato (A) y 4 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000". El PM de los mismos fue de 55600. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la
30 birrefringencia de los mismos, y se encontró que la birrefringencia de los mismos era baja, 440 nm, y que la resistencia mecánica a la flexión de los mismos era alta, 83 MPa.

[Ejemplo 3]

Las etapas se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se combinaron y se amasaron 5 kg de los gránulos de resina de policarbonato (A) y 5 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000". El PM de los mismos fue de 54000. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la
40 birrefringencia de los mismos, y se encontró que la birrefringencia de los mismos era baja, 670 nm, y que la resistencia mecánica a la flexión de los mismos era alta, 86 MPa.

[Ejemplo 4]

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 6,05 kg (16,0 moles (25,0% en moles)) de 9,9-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)fluoreno, 9,41 kg (47,93 moles (75,0% en moles)) de triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanodimetanol, 13,81 g (64,5 moles) de carbonato de difenilo y 5×10^{-5} g (6×10^{-7} moles) de
50 hidrogenocarbonato de sodio y se obtuvieron gránulos de resina de policarbonato. El PM de la resina de policarbonato fue de 65300 y la Tg de la misma fue de 116 grados Celsius.

Se secaron 10,0 kg del policarbonato obtenido a vacío a 100 grados Celsius durante 24 horas, se añadió fosfito de dietilo en una cantidad de 10 veces por mol con respecto a la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio en la resina, y monoestearato de glicerina en una cantidad de 300 ppm con respecto a la resina, se mezclaron y se amasaron con ellos usando una prensa extrusora a 260 grados Celsius, y luego se granularon. En esta manera, se obtuvieron
55 gránulos (A). El PM del gránulo fue de 64.100.

Se mezclaron suficientemente 5 kg de los gránulos obtenidos y 5 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000" (fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 47800), mientras se estaban agitando, y se amasaron a 260 grados Celsius en una prensa extrusora; y se obtuvieron 6,8 kg de gránulos granulados y combinados. Los gránulos tenían una Tg de 130 grados Celsius, y no se encontró ningún
60 punto de inflexión. A partir del resultado, se confirmó que los componentes combinados se combinaron entre sí completamente. El PM de los mismos fue de 52000. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la birrefringencia de los mismos, y se encontró que la birrefringencia de los mismos era baja, 680 nm, y que la resistencia mecánica a la flexión de los mismos era alta, 78 MPa.

[Ejemplo comparativo 1]

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1. Se añadió la resina obtenida con fosfito de dietilo en una cantidad de 10 veces por mol con respecto a la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio en la resina, y monoestearato de glicerina en una cantidad de 300 ppm con respecto a la resina, y se mezclaron y se amasaron con ellos usando una prensa extrusora a 260 grados Celsius. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la birrefringencia de la resina de policarbonato obtenida, y se encontró que la birrefringencia de la misma era muy baja, 1 nm, pero la resistencia mecánica a la flexión de la misma era baja, 11 MPa.

[Ejemplo comparativo 2]

Las etapas se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se combinaron y se amasaron 9 kg de los gránulos de resina de policarbonato (A) y 1 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000". El PM de los mismos fue de 60600. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la birrefringencia de los mismos, y se encontró que la birrefringencia de los mismos era muy baja, 15 nm, pero la resistencia mecánica a la flexión de los mismos era baja, 15 MPa.

[Ejemplo comparativo 3]

Las etapas se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se combinaron y se amasaron 6 kg de los gránulos de resina de policarbonato (A) y 4 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000". El PM de los mismos fue de 52000. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la birrefringencia de los mismos, y se encontró que la resistencia mecánica a la flexión los mismos era alta, 90 MPa, pero la birrefringencia de los mismos era grande, 1010 nm.

[Tabla 1]

	Polímero (A)	Razón de combinación	Resistencia mecánica a la flexión	Birrefringencia	PM
	(1)/(2) razón en moles	(A)/(B)	MPa	nm	
Ejemplo 1	33,6/66,4	80/20	79	250	58940
Ejemplo 2	33,6/66,4	60/40	83	440	55600
Ejemplo 3	33,6/66,4	50/50	86	670	54000
Ejemplo 4	25/75	50/50	78	680	52000
Ejemplo comparativo 1	33,6/66,4	100/0	11	1	62300
Ejemplo comparativo 2	33,6/66,4	90/10	15	15	60600
Ejemplo comparativo 3	33,6/66,4	40/60	90	1010	52000

[Ejemplo referencial]

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usaron 12,10 kg (32,0 moles (50,0% en moles)) de 9,9-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)fluoreno, 6,28 kg (32,0 moles (50,0% en moles)) de triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanodimetanol, 13,81 g (64,5 moles) de carbonato de difenilo y 5x10⁻⁵ g (6x10⁻⁷ moles) de hidrogenocarbonato de sodio, y se obtuvieron gránulos de resina de policarbonato. El PM de la resina de policarbonato fue de 61300, y la Tg de la misma fue de 133 grados Celsius.

Se secaron 10,0 kg del policarbonato obtenido, a vacío a 100 grados Celsius durante 24 horas, se añadió fosfito de dietilo en una cantidad de 10 veces por mol con respecto a la cantidad de hidrogenocarbonato de sodio en la resina, y monoestearato de glicerina en una cantidad de 300 ppm con respecto a la resina, se mezclaron y se amasaron con ellos usando una prensa extrusora a 260 grados Celsius, y luego se granularon. En esta manera, se obtuvieron gránulos (A). El PM del gránulo fue de 60100.

Se mezclaron suficientemente 5 kg de los gránulos obtenidos y 5 kg de gránulos de una resina de policarbonato formada de bisfenol A, "lupilon S-3000" (fabricada por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM; 47800), mientras se estaban agitando, y se amasaron a 260 grados Celsius en una prensa extrusora; y se obtuvieron 6,8 kg de gránulos granulados y combinados. Los gránulos tenían una Tg de 140 grados Celsius, y no se encontró ningún punto de inflexión. A partir del resultado, se confirmó que los componentes combinados se combinaron entre sí completamente.

El PM de los mismos fue de 53000. Se midieron la resistencia mecánica a la flexión y la birrefringencia de los

5 mismos, y se encontró que la birrefringencia de los mismos era tan pequeña (680 nm) como la de los ejemplos 1-4 pero la resistencia mecánica a la flexión de los mismos era inferior (10 MPa) en comparación con los ejemplos 1-4. Concretamente, se encontró que, en cuanto a la razón en moles del compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) y del compuesto representado por la fórmula (2) en la resina de policarbonato A, la primera es el 25-45% en moles y la segunda es el 75-55% en moles en lo que se refiere a la resistencia mecánica a la flexión.

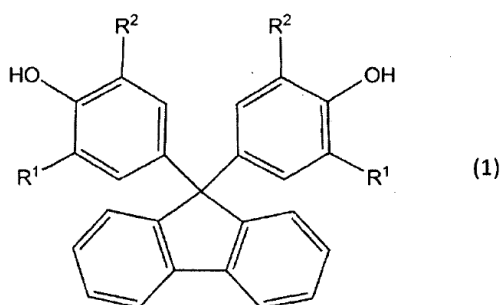
REIVINDICACIONES

1. Composición de resina de policarbonato preparada combinando

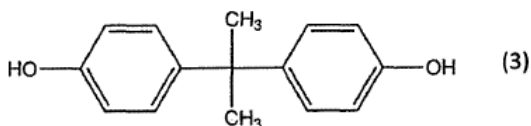
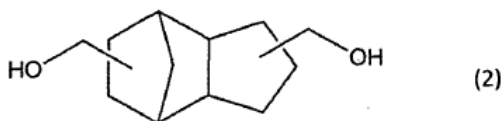
5 una resina de policarbonato (A) preparada formando enlaces carbonato en un 25-45% en moles de compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (1) y un 75-55% en moles de compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (2) con un diéster carbonato, y

10 una resina de policarbonato (B) preparada formando enlaces carbonato en un compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula (3) con un diéster carbonato o fosgeno

en una razón del 45-85% en peso de $(100x(A))/((A)+(B))$.



15 (en la fórmula, R¹ y R² representan un átomo de hidrógeno o metilo respectivamente.)



20 2. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1, en la que R¹ en la fórmula (1) es un átomo de hidrógeno.

25 3. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1 ó 2, preparada combinando las resinas de policarbonato (A) y (B) en una razón del 50-80% en peso de $(100x(A))/((A)+(B))$.

4. Composición de resina de policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el diéster carbonato es carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, bis(clorofenil)carbonato, carbonato de m-cresilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo o carbonato de dicitclohexilo.

30 5. Composición de resina de policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el diéster carbonato es carbonato de difenilo.

35 6. Composición de resina de policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que un peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno de la resina de policarbonato (A) es de desde 20.000 hasta 300.000 y un peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno de la resina de policarbonato (B) es de desde 15.000 hasta 250.000.

40 7. Composición de resina de policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que una diferencia, ΔPM, del peso molecular (PM) promedio en peso convertido en poliestireno entre la resina de policarbonato (A) y la resina de policarbonato (B) es de desde 0 hasta 120.000.

8. Composición de resina de policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, cuyo punto de transición vítrea es de desde 95 hasta 180 grados Celsius.