



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0020088

(51)⁷ **C08G 64/42**

(13) **B**

-
- | | | | | | |
|------|--|------------|------------|-----------------|------------|
| (21) | 1-2012-01758 | (22) | 18.11.2010 | | |
| (86) | PCT/JP2010/070560 | 18.11.2010 | (87) | WO2011/062220A1 | 26.05.2011 |
| (30) | 2009-265760 | 20.11.2009 | JP | | |
| (45) | 26.11.2018 | 368 | (43) | 25.02.2013 | 299 |
| (73) | MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. (JP)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, Japan | | | | |
| (72) | ISAHAYA Yoshinori (JP), YOSHIDA Shu (JP), KATO Noriyuki (JP),
FURUHASHI Hiroki (JP) | | | | |
| (74) | Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD) | | | | |
-

(54) **NHỰA POLYCACBONAT THƠM ĐƯỢC POLYME HÓA CAO VÀ QUY TRÌNH SẢN XUẤT NHỰA POLYCACBONAT THƠM ĐƯỢC POLYME HÓA CAO**

(57) Sáng chế đề cập đến phương pháp được cải tiến để polyme hóa cao nhựa polycacbonat thơm, quy trình này có thể làm tăng trọng lượng phân tử của nhựa polycacbonat thơm một cách thỏa đáng, trong khi đó vẫn giữ được đặc tính tốt của nhựa này. Cụ thể, polycacbonat thơm được liên kết với hợp chất diol béo có điểm sôi là 240°C hoặc cao hơn (tốt hơn là với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 mol trên mỗi mol của tổng lượng của nhóm cuối của polycacbonat thơm) bằng phản ứng chuyển hóa este với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm (tốt hơn là ở áp suất giảm nằm trong khoảng từ 13 kPaA (100 torr) đến 0,01 kPaA (0,01 torr), nhờ đó làm tăng trọng lượng của phân tử thu được. Theo phương pháp này, trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của polycacbonat thơm sau phản ứng chuyển hóa este tăng khoảng 5000 hoặc lớn hơn so với trọng lượng phân tử của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao được sản xuất theo phương pháp này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến phương pháp polyme hóa cao nhựa polycacbonat thơm. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất nhựa polycacbonat có chất lượng cao và độ polyme hóa cao, trong đó trọng lượng phân tử xấp xỉ từ 30000 đến 100000, bằng cách kéo dài mạch bằng cách liên kết các nhóm cuối được ngắt mạch của polycacbonat thơm với hợp chất diol béo.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Vì polycacbonat có đặc tính chịu nhiệt, chịu va đập và đặc tính truyền qua tốt, trong những năm gần đây nó đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Nhiều nghiên cứu khác nhau đã được tiến hành với các quy trình sản xuất polycacbonat. Trong số chúng, polycacbonat có nguồn gốc từ các hợp chất dihydroxy thơm như 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, dưới đây gọi là "bisphenol A", được sản xuất trong công nghiệp bằng cả hai quy trình polyme hóa bề mặt và polyme hóa nóng chảy.

Theo phương pháp polyme hóa bề mặt, polycacbonat được tạo ra từ bisphenol A và phosgen, nhưng phosgen độc hại khi sử dụng. Ngoài ra, còn những vấn đề khác như sự ăn mòn thiết bị gây ra do các sản phẩm phụ như hydro clorua và natri clorua và các hợp chất chứa clo như metylen clorua được sử dụng làm dung môi với lượng lớn, và khó loại bỏ các tạp chất như natri clorua hoặc metylen clorua còn dư mà có thể gây ảnh hưởng đến các đặc tính của polyme.

Trong khi đó, như một phương pháp sản xuất polyhydrocacbonat từ hợp chất dihydroxy thơm và diarylcacbonat, phương pháp polyme hóa nóng chảy đã được biết đến từ rất lâu, trong đó, ví dụ, bisphenol A và diphenylcacbonat được polyme hóa thông qua phản ứng chuyển hóa este trong điều kiện nóng chảy khi loại bỏ các hợp chất monohydroxy thơm dưới dạng sản

phẩm phụ. Không giống với phương pháp polyme hóa bề mặt, phương pháp polyme hóa nóng chảy có ưu điểm như không sử dụng dung môi. Tuy nhiên, có những vấn đề quan trọng như sau: Khi phản ứng polyme hóa xảy ra, độ nhớt của polyme trong hệ thống tăng mạnh, gây khó khăn cho việc tách loại một cách có hiệu quả các hợp chất monohydroxy thơm dưới dạng sản phẩm phụ ra khỏi hệ thống phản ứng, làm giảm mạnh tốc độ phản ứng, khó làm tăng độ polyme hóa.

Để giải quyết vấn đề nêu trên, nhiều nỗ lực đã được thực hiện để tách các hợp chất monohydroxy thơm ra khỏi polyme trong điều kiện độ nhớt cao. Ví dụ, Tài liệu sáng chế 1 (JP S50-19600) bộc lộ bình phản ứng polyme hóa kiểu trục vít có lỗ thông. Ngoài ra, Tài liệu sáng chế 2 (JP H02-153923) bộc lộ phương pháp sử dụng thiết bị bay hơi kiểu màng mỏng kết hợp với thiết bị polyme hóa nằm ngang.

Tài liệu sáng chế 3 (US 5521275) bộc lộ phương pháp phân bố lại trọng lượng phân tử polycacbonat thơm với sự có mặt của chất xúc tác sử dụng máy đùn có vòng đệm polyme và lỗ thông trong điều kiện áp suất giảm.

Tuy nhiên, các phương pháp nêu trong các tài liệu trên đây không thể làm tăng trọng lượng phân tử của polycacbonat đủ. Các phương pháp nêu trên làm tăng trọng lượng phân tử sử dụng chất xúc tác với lượng lớn hoặc sử dụng các điều kiện nghiêm ngặt như điều kiện nghiền cắt cao có thể gây ra ảnh hưởng đáng kể đến polyme như sự suy giảm màu sắc hoặc tốc độ của phản ứng tạo liên kết ngang.

Đã biết rằng độ polyme hóa của polycacbonat có thể tăng bằng cách bổ sung chất tăng cường polyme hóa trong hệ phản ứng của phản ứng polyme hóa nóng chảy. Việc tăng trọng lượng phân tử trong thời gian lưu ngắn và nhiệt độ phản ứng thấp có thể làm tăng khối lượng sản xuất polycacbonat mà có thể dễ dàng thiết kế các bình phản ứng đơn giản và giá thành hạ.

Tài liệu sáng chế 4 (EP 0595608) bộc lộ phương pháp phản ứng của một vài diarylcacbonat khi việc phân bố lại mà, tuy nhiên, không mang lại sự tăng đáng kể về trọng lượng phân tử. Tài liệu sáng chế 5 (US 5696222) bộc lộ

phương pháp sản xuất polycacbonat được polyme hóa cao bằng cách bổ sung hợp chất thúc đẩy quá trình polyme hóa cụ thể như các hợp chất aryeste của axit cacbonic và axit dicarboxylic bao gồm bis (2-metoxyphenyl) cacbonat, bis (2-etoxyphenyl) cacbonat, bis (2-clophenyl) cacbonat, bis (2-metoxyphenyl) terephthalat và bis (2-metoxyphenyl) adipat.

Tài liệu sáng chế 6 (JP 4112979) bộc lộ phương pháp phản ứng của một vài cacbonat của salixylic với polycacbonat thơm để làm tăng trọng lượng phân tử của chúng.

Tài liệu sáng chế 7 (JP 2008-514754) bộc lộ phương pháp đưa oligome polycacbonat và bis-salixylic cacbonat hoặc các chất tương tự vào máy đùn để làm tăng trọng lượng phân tử.

Tài liệu sáng chế 8 (JP 4286914) bộc lộ phương pháp làm tăng số lượng nhóm hydroxyl cuối bằng các hợp chất chứa hydro hoạt tính như hợp chất dihydroxy và sau đó tiến hành phản ứng liên hợp của polycacbonat thơm có số lượng nhóm hydroxy cuối tăng đó sử dụng dẫn xuất este của axit salixylic.

Tuy nhiên, phương pháp được bộc lộ trong tài liệu nêu trên đòi hỏi nhiều nhóm hydroxy trong hợp chất polycacbonat, điều này sẽ dẫn đến sự phức tạp trong các quá trình xử lý vì nó cần cả hai quy trình phản ứng với hợp chất chứa hydro hoạt tính và quy trình phản ứng với dẫn xuất este của axit salixylic. Ngoài ra, theo phương pháp này, polycacbonat có nhiều nhóm hydroxyl cuối có độ bền nhiệt thấp và có rủi ro do sự suy giảm các tính chất vật lý. Như được chỉ ra trong các tài liệu 1 và 2, việc làm tăng số lượng nhóm hydroxyl bằng các hợp chất chứa hydro hoạt tính có thể gây ra phản ứng tách liên hợp một phần mạch kèm theo do sự mở rộng phân bố trọng lượng phân tử. Hơn nữa, lượng tương đối lớn của chất xúc tác là cần thiết để thu được tốc độ phản ứng đủ nhanh, điều này có thể gây ra sự suy giảm các tính chất vật lý ở thời điểm chuẩn bị phản ứng.

Tài liệu sáng chế 9 (JP H06-94501) bộc lộ quy trình sản xuất polycacbonat phân tử lớn bằng cách gắn 1,4-xyclohexanediol. Tuy nhiên, theo phương pháp được bộc lộ trong tài liệu này, 1,4-xyclohexanediol được đưa vào

hệ phản ứng đa ngưng tụ cùng với hợp chất dihydroxy ngay từ thời điểm bắt đầu tiến hành phản ứng và do đó, 1,4-xyclohexanediol có thể sẽ được phản ứng trước do phản ứng tạo thành liên kết polycarbonat để tạo ra oligome, và sau đó hợp chất dihydroxy thơm sẽ phản ứng để tham gia vào phản ứng polyme hóa cao đó. Vì lý do này, có nhược điểm là ở chỗ thời gian phản ứng tương đối dài, điều này gây ra sự suy giảm các đặc điểm bề ngoài như màu sắc và sắc thái.

Tài liệu sáng chế 10 (JP 2009-102536) bộc lộ quy trình sản xuất polycarbonat bằng cách copolyme hóa diol và etediol đặc trưng. Tuy nhiên, do polycarbonat được bộc lộ trong tài liệu này có khung isosorbit làm cấu trúc chính, tác dụng chống va đập tốt đòi hỏi cần có đối với các polycarbonat sẽ không được đảm bảo.

Như được đề cập trên đây, các phương pháp thông thường để sản xuất polycarbonat được polyme hóa cao vẫn tồn tại nhiều vấn đề, và vẫn cần nghiên cứu thêm các phương pháp sản xuất được cải thiện mà có thể làm tăng một cách thỏa đáng trọng lượng phân tử của nhựa polycarbonat thơm trong khi đó vẫn duy trì được chất lượng tốt như chất lượng của polycarbonat ban đầu.

Tài liệu tình trạng kỹ thuật

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: JP S50-19600

Tài liệu sáng chế 2: JP H02-153923

Tài liệu sáng chế 3: US 5521275

Tài liệu sáng chế 4: EP 0595608

Tài liệu sáng chế 5: US 5696222

Tài liệu sáng chế 6: JP 4112979

Tài liệu sáng chế 7: JP2008-514754

Tài liệu sáng chế 8: JP 4286914

Tài liệu sáng chế 9: JP H06-94501

Tài liệu sáng chế 10: JP 2009-102536

Tài liệu khác

Tài liệu 1: "Polycarbonate Handbook", công bố bởi Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., trang 344,

Tài liệu 2: "Polycarbonate Resin" công bố bởi Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. "Plastic Material", trang 144

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế

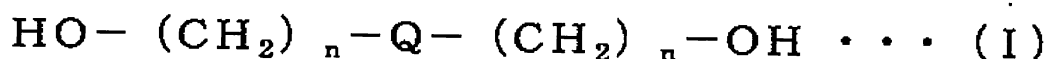
Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế là cung cấp phương pháp sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao được cải thiện mà có thể làm tăng trọng lượng phân tử của nhựa polycarbonat thơm một cách thỏa đáng, trong khi vẫn duy trì được chất lượng tốt.

Các phương tiện giải quyết vấn đề của sáng chế

Là kết quả của những nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề nêu trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao có thể được tạo ra bằng quy trình đơn giản bằng cách tiến hành phản ứng chuyển hóa este giữa nhựa polycarbonat thơm được ngắt mạch và hợp chất diol béo đặc trưng với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm, và do đó hoàn thành sáng chế.

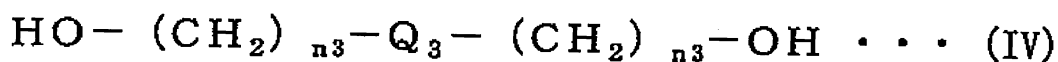
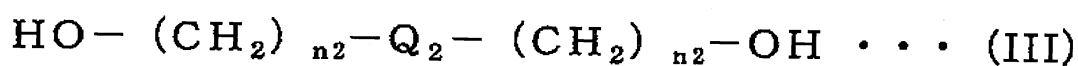
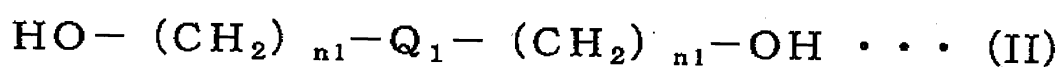
Do đó, sáng chế đề xuất quy trình sản xuất như sau:

1. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao, quy trình này bao gồm quy trình polyme hóa cao, trong đó polycarbonat thơm được liên kết với hợp chất diol béo có điểm sôi 240°C hoặc cao hơn thông qua phản ứng chuyển hóa este với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm để làm tăng trọng lượng phân tử.
2. Quy trình theo mục 1, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất có công thức chung (I) sau đây:



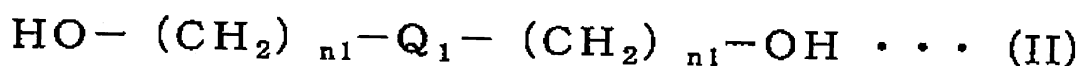
trong đó Q là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa các vòng thơm và "n" là số nguyên từ 0 đến 10 hoặc "n" bằng 1 đến 10 trong trường hợp Q không chứa nhóm hydrocacbon béo.

3. Quy trình theo mục 2, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất bất kỳ có các công thức (II)-(IV) sau:



trong đó Q₁ trong công thức (II) nêu trên là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm, n₁ trong công thức (II) nêu trên là số nguyên từ 1 đến 10, Q₂ trong công thức (III) nêu trên là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 6 đến 40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng, n₂ trong công thức (III) nêu trên là số nguyên từ 1 đến 10, Q₃ trong công thức (IV) nêu trên là nhóm hydrocacbon vòng có 6 đến 40 nguyên tử cacbon và n₃ trong công thức (IV) nêu trên là số nguyên từ 0 đến 10.

4. Quy trình theo mục 3, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất có công thức chung (II) sau:



trong đó Q₁ là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm và n₁ là số nguyên từ 1 đến 10.

5. Quy trình theo mục 4, trong đó hợp chất diol béo được chọn từ nhóm bao gồm 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan,

9,9'-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene, floren glycol và floren dietanol.

6. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 5, trong đó hợp chất diol béo được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 mol trên mỗi mol của tổng số nhóm cuối của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este nêu trên.

7. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 6, trong đó polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao ít nhất được ngắt mạch một phần.

8. Quy trình theo mục 7, trong đó polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este là tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch, thu được bằng phản ứng của hợp chất dihydroxy thơm với dieste cacbonat.

9. Quy trình theo mục 7 hoặc 8, trong đó polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao có nồng độ các nhóm hydroxy cuối là 1500 ppm hoặc nhỏ hơn.

10. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 9, trong đó trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao sau phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao tăng được khoảng 5000 hoặc lớn hơn so với trọng lượng phân tử trung bình khối của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este.

11. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 10, trong đó trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao là từ 5000 đến 60000.

12. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 11, trong đó phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 240°C đến 320°C trong điều kiện áp suất giảm.

13. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 12, trong đó phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao được tiến hành ở áp suất giảm nằm trong khoảng từ 13kPaA (100 torr) đến 0,01 kPaA (0,01 torr).

14. Quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 13, quy trình này bao gồm quy trình sản xuất tiền chất polyme trong đó tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch được tạo ra bằng phản ứng của hợp chất dihydroxy thom với dieste cacbonat và quy trình polyme hóa cao trong đó tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch này được liên kết với hợp chất diol béo có điểm sôi là 240°C hoặc cao hơn thông qua phản ứng chuyển hóa este với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm để làm tăng trọng lượng phân tử.

15. Nhựa polycacbonat thom được polyme hóa cao thu được bằng quy trình theo mục bất kỳ trong số các mục từ 1 đến 14.

16. Nhựa polycacbonat thom được polyme hóa cao theo mục 15, trong đó nhựa này có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) từ 30000 đến 100000.

Sáng chế đề xuất phương pháp sản xuất nhựa polycacbonat thom được polyme hóa cao bằng quy trình đơn giản trong đó polycacbonat thom được ngắt mạch ở cuối mạch được cho phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo, là hợp chất có các nguyên tử hydro hoạt hóa đặc hiệu, với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm, quy trình theo sáng chế có thể thu được polyme trọng lượng phân tử cao có đặc tính tốt bằng cách polyme hóa nóng chảy trong điều kiện êm dịu trong thời gian ngắn. Liên quan đến polycacbonat thom được cho phản ứng chuyển hóa este (hoặc phản ứng kéo dài mạch hoặc phản ứng polyme hóa cao), nhựa polycacbonat thom thu được bằng phương pháp polyme hóa bề mặt thông thường hoặc nhựa polycacbonat thom thu được bằng cách polyme hóa nóng chảy có thể được sử dụng. Khi polycacbonat thom được sử dụng được polyme hóa và quy trình đúc cũng có thể được sử dụng.

Theo sáng chế được đề cập trên đây, thời gian cần thiết để polyme hóa cao polycacbonat có thể được rút ngắn và quy trình này có thể được tiến hành trong điều kiện êm dịu như nhiệt độ phản ứng thấp và phản ứng polyme hóa cao với tốc độ nhanh, mà có thể tránh được các điều kiện nhiệt độ cao và điều kiện nghiền cắt cao so với các phương pháp thông thường. Do đó, hiện tượng đổi

màu, liên kết ngang, gel hóa hoặc hiện tượng tương tự không xảy ra ở polyme này, điều này có thể dẫn đến việc thu được nhựa polycacbonat thơm có màu sắc và chất lượng tuyệt vời. Ngoài ra, vì bản thân hợp chất diol béo được sử dụng làm tác nhân tạo liên kết, quy trình polyme hóa cao có thể đạt được bằng quy trình đơn giản hơn, trong đó quá trình phản ứng với dẫn xuất của axit salixylic là không cần thiết so với phương pháp thông thường sử dụng tác nhân tạo liên kết như dẫn xuất của axit salixylic, và do đó phương pháp theo sáng chế là phương pháp hiệu quả về mặt kinh tế.

Mặc dù nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao thu được bằng quy trình theo sáng chế là copolyme polycacbonat chứa đơn vị cấu trúc là hợp chất diol béo, nó có các đặc tính có thể so sánh được với polycacbonat đồng nhất thông thường như bisphenol A, và quan trọng hơn là, nó được polyme hóa cao bằng quá trình polyme hóa nóng chảy mà không gặp phải khó khăn.

Trong khi đó, phương pháp polyme hóa bề mặt sử dụng phosgen hoặc các dung môi hữu cơ khác được tránh khỏi vì vấn đề môi trường, phương pháp polyme hóa nóng chảy theo sáng chế có thể thu được polycacbonat có các đặc tính có thể so sánh được với polycacbonat được polyme hóa cao như bisphenol A thu được bằng phương pháp polyme hóa bề mặt, điều này có ý nghĩa khá quan trọng.

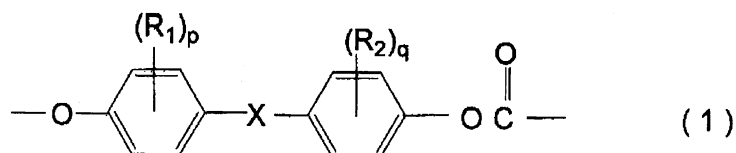
Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao bao gồm quy trình polyme hóa cao, trong đó polycacbonat thơm được liên kết với hợp chất diol béo thông qua phản ứng chuyển hóa este với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm để làm tăng trọng lượng phân tử.

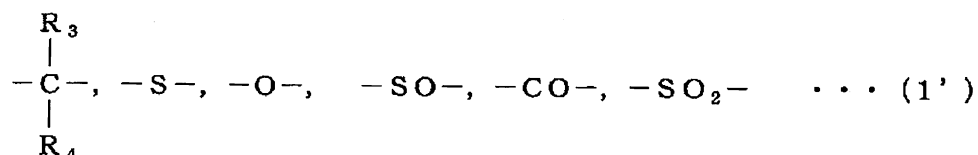
1) Polycacbonat thơm

Polycacbonat thơm được polyme hóa cao trong quy trình theo sáng chế là, nói theo cách khác, nhựa polycacbonat trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao theo sáng chế, dưới đây "phản ứng polyme hóa cao",

là một polyme đa trùng ngưng có cấu trúc được thể hiện bởi công thức chung (1) dưới đây dưới dạng đơn vị lặp.



Trong công thức chung (1) nêu trên, mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử hydro, nguyên tử halogen, nhóm alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryloxy có 6 đến 20 nguyên tử cacbon. "p" và "q" độc lập là số nguyên từ 0 đến 4. X là nhóm hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai có công thức chung (1') sau:



Trong công thức (1') nêu trên, mỗi nhóm R_3 và R_4 độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl có 6 đến 10 nguyên tử cacbon. R_3 và R_4 có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng béo.

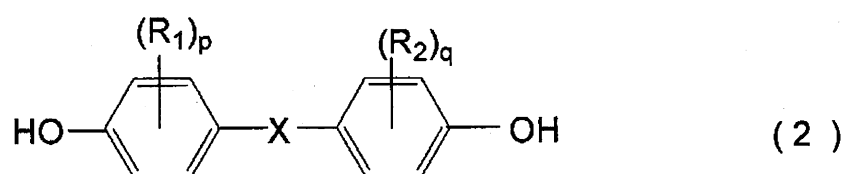
Polycarbonat thơm được đề cập trên đây trước phản ứng polyme hóa cao có thể được tổng hợp bằng cách polyme hóa bề mặt hoặc bằng cách polyme hóa nóng chảy, nó cũng có thể được tổng hợp bằng cách polyme hóa pha rắn hoặc polyme hóa màng mỏng. Cũng có thể là polycarbonat tái sinh được thu hồi

từ các sản phẩm đã được sử dụng như các sản phẩm được đúc trên đĩa (disk molded products). Các polycacbonat có thể được trộn với nhau để sử dụng làm polyme trước phản ứng polyme hóa cao. Ví dụ, nhựa polycacbonat thu được bằng cách polyme hóa bề mặt có thể được trộn với nhựa polycacbonat thu được bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy. Hoặc nhựa polycacbonat thu được bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy hoặc polyme hóa bề mặt có thể được trộn với polycacbonat được tái sinh thu hồi được từ các sản phẩm được đúc trên đĩa và sản phẩm tương tự.

Polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao theo sáng chế cũng có thể được mô tả dưới dạng sản phẩm đa trùng ngưng chứa đơn vị sản phẩm phản ứng của hợp chất dihydroxy thơm với hợp chất tạo thành liên kết cacbonat làm đơn vị lặp chính.

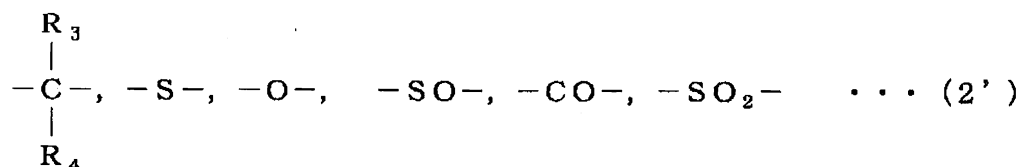
Do đó, polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao có thể dễ dàng thu được bằng phương pháp chuyển hóa este đã biết, trong đó hợp chất dihydroxy thơm mà bắt nguồn từ cấu trúc tương ứng được phản ứng với dieste cacbonat với sự có mặt của chất xúc tác bazơ, hoặc bằng phương pháp polyme hóa bề mặt đã biết, trong đó hợp chất dihydroxy thơm được phản ứng với phosgen hoặc các chất tương tự với sự có mặt của chất kết dính có tính axit.

Các ví dụ về các hợp chất dihydroxy thơm được sử dụng bao gồm hợp chất có công thức chung sau (2):



Trong công thức chung (2) nêu trên, mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử hydro, nguyên tử halogen, nhóm alkyl có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 20 nguyên tử

cacbon, nhóm aryl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6 đến 20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryloxy có 6 đến 20 nguyên tử cacbon. Mỗi "p" và "q" độc lập là số nguyên từ 0 đến 4. X là nhóm hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai có công thức chung (2') sau:



Trong công thức chung (2') nêu trên, mỗi R_3 và R_4 độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1 đến 10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl có 6 đến 10 nguyên tử cacbon. R_3 và R_4 có thể được liên kết với nhau để tạo ra vòng béo.

Các ví dụ về các hợp chất dihydroxy thơm bao gồm

bis(4-hydroxyphenyl)metan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan,
 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan,
 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)octan, bis(4-hydroxyphenyl)phenylmetan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyletan, bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmetan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-metnylphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)propan,
 2,2-bis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-phenylphenyl)propan,
 2,2-bis(3-xyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl)propan,
 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)xyclopentan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)xyclohexan,

2,2-bis(4-hydroxy-3-metoxypheyl)propan,
 4,4'-dihydroxydiphenylete
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetylphenylete,
 4,4'-dihydroxyphenylsulfua,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfua,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxit,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfoxit,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfon và
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfon.

Trong số các hợp chất nêu trên, tốt hơn là sử dụng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan do hợp chất này bền, dùng làm monome, hợp chất này có hàm lượng tạp chất thấp, dễ kiểm, v.v..

Nếu cần, nhựa polycacbonat thơm theo sáng chế có thể thu được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều monome khác nhau được đề cập trên đây (các hợp chất dihydroxy thơm) với mục đích kiểm soát các tính chất quang hoạt như kiểm soát nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, cải thiện độ lỏng, cải thiện chỉ số khúc xạ và làm giảm sự khúc xạ kép.

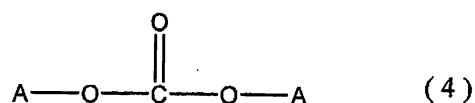
Phương pháp cơ bản của quy trình sản xuất polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao sẽ được mô tả dưới đây.

Trong phương pháp polyme hóa bề mặt, các ví dụ về các hợp chất tạo liên kết cacbonat bao gồm các carbonyl halogenua như phosgen và haloformat.

Trong trường hợp sử dụng phosgen làm hợp chất tạo liên kết cacbonat, phản ứng này thường được tiến hành với sự có mặt của chất kết dính axit và dung môi. Các ví dụ về các chất kết dính axit bao gồm các hydroxit của kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit và các amin như pyridin. Các ví dụ về dung môi bao gồm hydrocacbon được halogen hóa như metylen clorua và clobenzen. Ngoài ra, chất xúc tác như các amin bậc 4 hoặc muối amoni bậc 4 có

thể được sử dụng để đẩy nhanh tốc độ phản ứng. Nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 0°C đến 40°C và thời gian phản ứng thường nằm trong khoảng từ một vài phút đến 5 giờ.

Trong trường hợp polyme hóa nóng chảy, dieste cacbonat được sử dụng làm hợp chất tạo liên kết cacbonat. Các ví dụ về các dieste cacbonat bao gồm hợp chất có công thức chung (4) nêu trên:



Trong công thức chung (4) nêu trên, "A" là nhóm hydrocacbon hóa trị một, mạch thẳng, phân nhánh hoặc dạng vòng có 1 đến 10 nguyên tử cacbon mà có thể được thế. Hai "A" nêu trên có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Các ví dụ về dieste cacbonat bao gồm các dieste cacbonat thơm như diphenyl cacbonat, ditolyl cacbonat, bis(2-clophenyl)cacbonat, m-cresyl cacbonat, dinaphtyl cacbonat và bis(4-phenylphenyl)cacbonat. Các dieste cacbonat như dimetyl cacbonat, dietyl cacbonat, dibutyl cacbonat và dicyclohexyl cacbonat có thể được sử dụng nếu cần. Trong số chúng, tốt hơn là sử dụng diphenyl cacbonat từ quan điểm khả năng phản ứng, độ bền chống lại sự biến màu của nhựa được tạo ra. Tốt hơn, nếu sử dụng dieste cacbonat với lượng nằm trong khoảng từ 0,95 đến 1,30 mol, tốt hơn nữa là với lượng nằm trong khoảng từ 0,98 đến 1,20 mol, trên mỗi mol của tổng số hợp chất dihydroxy thơm.

Phương pháp polyme hóa nóng chảy sử dụng dieste cacbonat làm hợp chất tạo thành liên kết cacbonat được tiến hành bằng cách khuấy thành phần dihydroxy thơm với dieste cacbonat ở tốc độ được ấn định trước cùng với việc gia nhiệt, trong điều kiện môi trường khí trơ và sau đó cất loại các rượu hoặc phenol được tạo ra.

Trong khi nhiệt độ phản ứng phụ thuộc vào điểm sôi của rượu hoặc phenol được tạo ra, nhiệt độ này thường nằm trong khoảng từ 120°C đến 350°C. Phản ứng được tiến hành trong điều kiện áp suất giảm từ khi bắt đầu và được kết thúc bằng cách chưng cất rượu hoặc phenol tạo ra. Các hợp chất có tính bazơ hoặc chất xúc tác chuyển hóa este thường có thể được dùng để làm tăng tốc độ phản ứng.

Polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao theo sáng chế tốt hơn là thu được bằng phản ứng chuyển hóa este giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat. Polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao theo sáng chế tốt hơn nữa là tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch thu được bằng phản ứng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat.

Liên quan đến các nhóm cuối của polycacbonat được ngắt mạch ở cuối mạch được đề cập trên đây, hàm lượng của các các nhóm cuối được ngắt mạch xuất phát từ hợp chất monohydroxy thơm dựa trên tổng lượng của các nhóm cuối tốt hơn là 60% mol hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 70% hoặc lớn hơn, tốt nhất là 80% hoặc lớn hơn. Trong trường hợp này, hiệu quả đặc hiệu của sáng chế có thể được thể hiện một cách đáng kể.

Hàm lượng của các nhóm cuối được ngắt mạch dựa trên tổng số các nhóm cuối của polyme có thể được phân tích bằng phép phân tích $^1\text{H-NMR}$ các polyme này. Có thể phân tích bằng cách đo hàm lượng của các nhóm hydroxyl cuối bằng phương pháp đo phổ sử dụng phức Ti. Hàm lượng của các nhóm hydroxyl cuối đo được bằng phương pháp này tốt hơn là 1500 ppm hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là 1000 ppm hoặc nhỏ hơn. Trong trường hợp này, hiệu quả của phản ứng polyme hóa cao được tăng cường sẽ mang lại kết quả mong muốn.

Phản ứng liên kết (hoặc phản ứng polyme hóa cao) trong quy trình polyme hóa cao theo sáng chế là sử dụng phản ứng chuyển hóa este giữa các nhóm cuối được ngắt mạch và hợp chất diol béo được đưa vào. Do đó, khi hàm lượng của các nhóm hydroxy cuối nhỏ hơn giá trị nằm trong khoảng được đề cập trên đây hoặc hàm lượng của các nhóm cuối được ngắt mạch nhỏ hơn giá trị nằm trong khoảng được đề cập trên đây, hiệu quả làm tăng trọng lượng phân tử

bằng phản ứng liên kết (phản ứng polyme hóa cao) có thể không đạt được một cách đầy đủ.

Các ví dụ về các nhóm cuối được ngắt mạch bao gồm nhóm cuối phenyl, nhóm cuối cresyl, nhóm cuối o-tolyl, nhóm cuối p-tolyl terminal, nhóm cuối p-t-butylphenyl, nhóm cuối biphenyl, nhóm cuối o-metoxycarbonylphenyl và nhóm cuối p-cumylphenyl.

Trong số các hợp chất nêu trên, nhóm cuối có nguồn gốc từ hợp chất monohydroxy thơm có điểm sôi thấp mà có thể dễ dàng được tách loại ra khỏi hệ phản ứng của phản ứng liên kết được mô tả dưới đây là được ưu tiên. Nhóm cuối phenyl hoặc nhóm cuối p-tert-butylphenyl là được ưu tiên hơn.

Trong trường hợp polyme hóa bề mặt, nhóm cuối được ngắt mạch có thể được gắn vào bằng cách sử dụng tác nhân ngắt mạch khi tạo ra polycacbonat thơm. Các ví dụ về các tác nhân ngắt mạch bao gồm p-tert-butyl phenol, phenol, p-cumylphenol và phenol được thế alkyl mạch dài. Lượng tác nhân ngắt mạch có thể được xác định một cách thích hợp theo hàm lượng được dự định của các nhóm cuối của polycacbonat thơm, có nghĩa là trọng lượng phân tử mong muốn của polycacbonat thơm, thiết bị phản ứng được sử dụng, điều kiện phản ứng hoặc các điều kiện tương tự.

Trong trường hợp polyme hóa nóng chảy, các nhóm cuối được ngắt mạch có thể được gắn vào sử dụng dieste cacbonat như diphenyl cacbonat với lượng dư so với lượng hợp chất dihydroxy thơm khi tạo ra polycacbonat thơm. Trong khi phụ thuộc vào thiết bị phản ứng được sử dụng và các điều kiện phản ứng, dieste cacbonat tốt hơn là được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 1,00 đến 1,30 mol, tốt hơn nữa là từ 1,02 đến 1,20 mol trên mỗi mol của hợp chất dihydroxy thơm, nhờ đó có thể thu được polycacbonat thơm thỏa mãn giá trị hàm lượng nêu trên của các nhóm cuối được ngắt mạch.

Theo sáng chế, tốt hơn nếu sử dụng tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch thu được bằng phản ứng chuyển hóa este giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat dùng làm polycacbonat thơm trước phản ứng polyme

hóa cao.

Ngoài ra, khi sản xuất polycacbonat thơm có đơn vị lặp được thể hiện bằng công thức (1) được đề cập trên đây, hợp chất axit dicarboxylic có thể được sử dụng cùng với hợp chất dihydroxy thơm được đề cập trên đây để tạo ra polyestercacbonat.

Các ví dụ về các hợp chất axit dicarboxylic được ưu tiên bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit naphtalendicarboxylic và axit 1,4-xyclohexan dicarboxylic. Ngoài ra, tốt hơn nếu các hợp chất axit dicarboxylic có thể được phản ứng ở dạng hợp chất axit clohydric hoặc este. Hơn nữa, trong quy trình sản xuất nhựa polyestecacbonat, axit dicarboxylic tốt hơn là được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,5 đến 45% mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 40% mol, dựa trên 100% mol của tổng thành phần dihydroxy được đề cập trên đây và thành phần axit dicarboxylic.

Về trọng lượng phân tử polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao được sử dụng trong quy trình polyme hóa cao theo sáng chế, tốt hơn nếu trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của tiền chất polyme là nằm trong khoảng từ 5000 đến 60000, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 10000 đến 50000, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 10000 đến 40000.

Khi sử dụng tiền chất polyme có trọng lượng phân tử thấp nằm ngoài khoảng nêu trên, sự ảnh hưởng của quá trình copolyme hóa lên các tính chất của polyme có thể là nghiêm trọng. Mặc dù có thể tạo ra sự biến đổi các đặc tính của polyme, nhưng tốt hơn là không nên liên quan đến hiệu quả của quá trình polyme hóa cao của polycacbonat thơm.

Khi sử dụng tiền chất polyme có trọng lượng phân tử cao hơn khoảng được đề cập trên đây, hàm lượng của các nhóm cuối hoạt tính có thể bị suy giảm, điều này có thể gây ra sự không đảm bảo về hiệu quả polyme hóa cao. Ngoài ra, vì tiền chất polyme là polyme có độ nhớt cao, nên cần thiết phải tiến hành phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao, điều kiện nghiền cắt cao và trong thời gian dài, các điều kiện này là không được ưu tiên để thu được nhựa polycacbonat thơm có

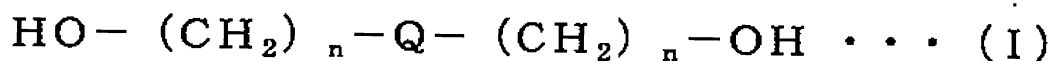
chất lượng cao.

2) Hợp chất diol béo

Theo sáng chế, polycarbonat được ngắt mạch ở cuối mạch được đề cập trên đây được phản ứng với hợp chất diol béo dưới dạng tác nhân tạo liên kết với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm, nhờ đó quá trình polyme hóa cao có thể đạt được một cách nhanh chóng trong điều kiện êm dịu. Đó là, nhóm cuối được ngắt mạch xuất phát từ hợp chất hydroxy thơm trong polycarbonat trước phản ứng polyme hóa cao được thay thế bằng nhóm hydroxy rượu, nhờ đó kích thích được phản ứng tạo liên kết trong số các phân tử polycarbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao để làm tăng trọng lượng phân tử của phân tử thu được.

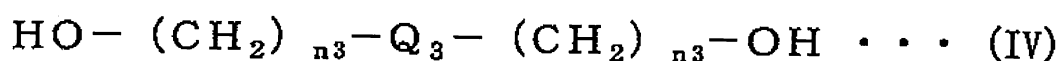
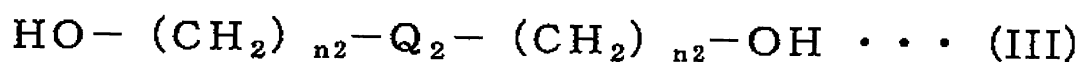
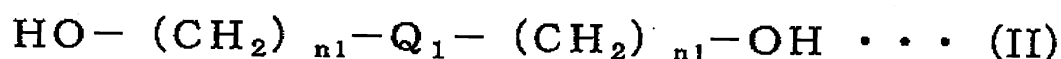
Hợp chất diol béo được sử dụng trong quy trình polyme hóa cao theo sáng chế đòi hỏi cần có điểm sôi cao hơn điểm sôi của hợp chất monohydroxy thơm mà được tạo ra kèm theo phản ứng polyme hóa cao từ polycarbonat thơm được ngắt mạch ở cuối mạch được phản ứng polyme hóa cao và được cất loại. Ngoài ra, vì cần phải duy trì nhiệt độ và áp suất như được đề cập trên đây, tốt hơn nếu sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi tương đối cao cho phản ứng tạo liên kết theo sáng chế. Chính xác hơn, tốt hơn nếu sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi 240°C hoặc cao hơn, tốt hơn nữa là 250°C hoặc cao hơn. Trong khi đó giới hạn trên của điểm sôi này là không bị giới hạn một cách cụ thể, sẽ đảm bảo nếu có điểm sôi là 500°C hoặc thấp hơn.

Thuật ngữ "hợp chất diol béo" theo sáng chế có nghĩa là hợp chất có nhóm hydrocacbon béo dạng mạch hoặc dạng vòng như nhóm alkylen hoặc nhóm xycloalkylen liên kết với các nhóm hydroxy (-OH) cuối. Các ví dụ về hợp chất diol béo bao gồm hợp chất có các nhóm hydroxy rượu hóa trị hai có công thức (I) sau.



Trong công thức chung (I) nêu trên, Q là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm hydrocacbon có 6 đến 30 nguyên tử cacbon. Nhóm hydrocacbon này có thể là mạch thẳng, mạch nhánh hoặc mạch vòng. Nó cũng có thể chứa các cấu trúc vòng như (các) vòng thơm và (các) vòng dị vòng. "n" là số nguyên từ 0 đến 10, tốt hơn là từ 1 đến 4. Trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo, "n" là số nguyên từ 1 đến 10, tốt hơn là từ 1 đến 4.

Các ví dụ về các hợp chất diol béo được ưu tiên hơn được sử dụng theo sáng chế bao gồm các hợp chất có nhóm hydrocacbon alcolic hóa trị hai có công thức chung bất kỳ từ (II) đến (IV) sau:



Trong công thức (II) nêu trên, "Q₁" là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm, tốt hơn nếu nhóm hydrocacbon có 6 đến 30 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm. "n₁" là số nguyên từ 1 đến 10, tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 4. Các ví dụ về các vòng thơm bao gồm nhóm phenyl, nhóm biphenyl, nhóm florenyl và nhóm naphtyl.

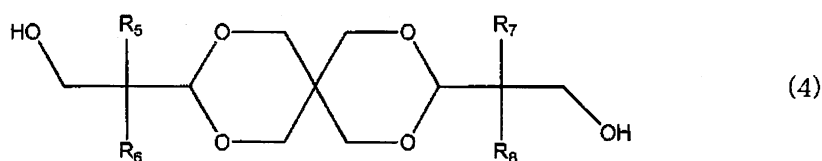
Trong công thức chung (III) nêu trên, "Q₂" là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 6 đến 40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng, tốt hơn là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 6 đến 30 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng. "n₂" là số nguyên từ 1 đến 10, tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 4.

Trong công thức chung (IV) nêu trên, "Q₃" là nhóm hydrocacbon vòng có 6 đến 40 nguyên tử cacbon như nhóm xycloalkylen, tốt hơn là nhóm hydrocacbon vòng có 6 đến 30 nguyên tử cacbon. "n₃" là số nguyên từ 0 đến 10, tốt hơn là số nguyên từ 1 đến 4. Các ví dụ về nhóm xycloalkylen bao gồm nhóm

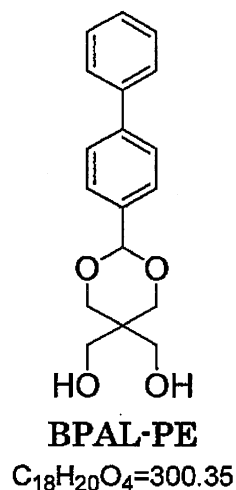
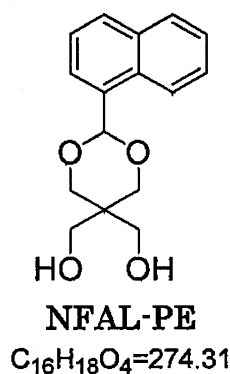
cyclohexyl, nhóm bixyclodecanyl và nhóm trixyclodecanyl.

Trong số các hợp chất có công thức chung bất kỳ từ (II) đến (IV) được đề cập trên đây, hợp chất có công thức chung (II) là được ưu tiên nhất.

Các ví dụ về các hợp chất diol béo mà có thể được sử dụng theo sáng chế bao gồm các diol béo mạch thẳng như 1,10-decandiol, 1,12-dodecandiol, 1,18-octadecandiol, 1,20-eicosandiol và 1,22-docosandiol; các diol béo chứa (các) cấu trúc vòng như 1,4-cyclohexandiol, 1,4-cyclohexan dimetanol, (5.2.1.0^{2.6})decan dimetanol ba vòng, decalin-2,6-dimetanol, pentacyclopentadecalin dimetanol, isosorbit và isomanit; các spiroglycol như hợp chất có công thức chung (4), trong đó mỗi R₅, R₆, R₇ và R₈ độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl hóa trị một có 1 đến 10 nguyên tử cacbon;



các diol béo chứa (các) vòng thơm như naphtalen dimetanol, biphenyl dimetanol, 1,4-bis(2-hydroxyetoxy)phenyl, 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan, 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene, 9,9-bis(hydroxymetyl)florene, 9,9-bis(hydroxyetyl)florene, floren glycol, floren dietanol, "NFAL-PE" có công thức chung sau và "BPAL-PE" có công thức chung sau.

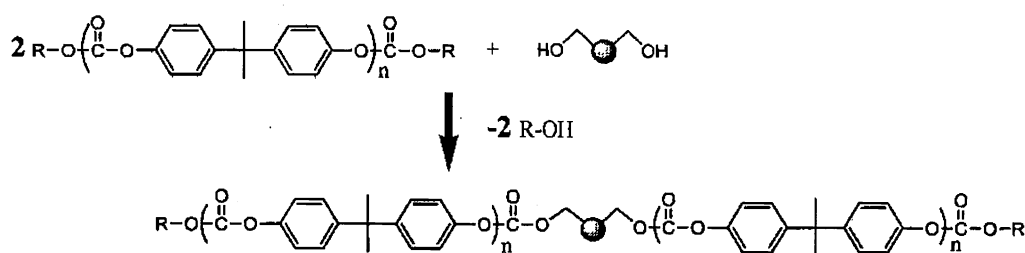


Trong số chúng, decalin-2,6-dimetanol, pentaxyclopentadecalin dimetanol, 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan, 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene, floren glycol và floren dietanol là được ưu tiên nhất.

Chúng có thể được sử dụng một cách độc lập riêng rẽ hoặc hai hoặc nhiều nhóm có thể được sử dụng kết hợp.

Liên quan đến hợp chất diol béo được sử dụng trong thực tế, các dạng của các hợp chất có sẵn có thể được biến đổi phụ thuộc vào các điều kiện phản ứng hoặc các điều kiện tương tự.

Sơ đồ phản ứng thực tế của phản ứng tạo liên kết và polyme hóa cao bởi hợp chất diol béo được minh họa dưới đây:



Trong sơ đồ phản ứng nêu trên, hợp chất monohydroxy thơm mà được thể hiện bằng "R-OH" được tách ra khi xảy ra phản ứng trong điều kiện áp suất giảm. Nhờ đó, trọng lượng phân tử của polyme có thể được làm tăng.

Lượng hợp chất diol béo được sử dụng theo sáng chế tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,0 mol, ngoài ra tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 mol, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,4 mol trên mỗi mol của tổng số nhóm cuối của polycarbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao.

Khi lượng hợp chất diol béo được sử dụng là quá lớn, vượt quá khoảng nêu trên, phản ứng liên hợp trong đó hợp chất diol béo được gắn vào mạch chính của nhựa polycarbonat thơm khi xuất hiện thành phần copolyme hóa, điều này có thể gây ảnh hưởng nghiêm trọng lên quá trình copolyme hóa, ảnh hưởng đến các đặc tính của polyme do sự gia tăng tỷ lệ copolyme hóa. Tuy nhiên, điều này có thể tạo ra sự biến đổi các đặc tính của polyme, điều mà sẽ không được ưu tiên xảy ra khi xét về hiệu quả polyme hóa cao của polycarbonat thơm.

Khi lượng hợp chất diol béo được sử dụng là quá nhỏ, nằm ngoài khoảng nêu trên, quá trình polyme hóa cao có thể không hiệu quả, điều này là không được ưu tiên.

Theo sáng chế, "tổng lượng của các nhóm cuối của polycarbonat" hoặc "tổng lượng các nhóm cuối của polyme" có thể được xác định bằng cách tính toán như sau:

Trong trường hợp polycarbonat không có mạch nhánh hoặc polyme mạch thẳng, ví dụ, số lượng của các nhóm cuối trên mỗi phân tử là 2. Do đó, khi lượng polycarbonat không có mạch nhánh là 0,5 mol, tổng lượng của các nhóm cuối sẽ là 1 mol.

Trong trường hợp polycarbonat có mạch nhánh, các nhóm cuối của mạch nhánh cũng được bao gồm trong tổng số lượng các nhóm cuối đó. Tổng số lượng của các cuối bao gồm các nhóm cuối của mạch phân nhánh có thể được xác định bằng phép phân tích NMR hoặc bằng cách tính toán từ trọng

lượng phân tử và/hoặc bằng số lượng các tách nhân tạo mạch nhánh gắn vào hoặc phương pháp tương tự.

Mong muốn rằng hàm lượng tạp chất như clo, nitro, các kim loại kiềm và các kim loại nặng trong hợp chất diol béo là thấp. Các ví dụ về các kim loại kiềm bao gồm natri, kali và các muối hoặc các dẫn xuất của chúng. Các ví dụ về các kim loại nặng bao gồm sắt, niken và crom.

Liên quan đến hàm lượng của tạp chất, hàm lượng của clo tốt hơn là 1000 ppm hoặc nhỏ hơn, hàm lượng của nitro tốt hơn là 100 ppm hoặc nhỏ hơn và hàm lượng của các kim loại kiềm tốt hơn là 10 ppm hoặc nhỏ hơn. Liên quan đến các kim loại nặng, hàm lượng của sắt tốt hơn là 3 ppm hoặc nhỏ hơn, hàm lượng của niken tốt hơn là 2 ppm hoặc nhỏ hơn và hàm lượng của crom tốt hơn là 1 ppm hoặc nhỏ hơn.

3) Phản ứng polyme hóa cao

Phản ứng polyme hóa cao trong quy trình polyme hóa cao theo sáng chế là phản ứng chuyển hóa este. Dùng làm chất xúc tác được sử dụng cho phản ứng chuyển hóa este mà là phản ứng polyme hóa cao theo sáng chế, chất xúc tác bazơ và chất xúc tác chuyển hóa este thường được dùng làm chất xúc tác để sản xuất polycarbonat có thể được sử dụng.

Các ví dụ về các chất xúc tác bazơ bao gồm các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp chất kim loại kiềm thổ và các hợp chất chứa nitơ.

Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp chất kim loại kiềm thổ bao gồm các muối của axit hữu cơ, các muối vô cơ, oxit, hydroxit, hydrua, alkoxit, các amoni hydroxit bậc 4 và các muối của chúng và các amin của các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ. Các hợp chất này cũng có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều hợp chất trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp với nhau.

Các ví dụ về các hợp chất kim loại kiềm bao gồm natri hydroxit, kali hydroxit, xesi hydroxit, lithi hydroxit, natri hydro cacbonat, natri cacbonat, kali cacbonat, xesi cacbonat, lithi cacbonat, natri axetat, kali axetat, xesi axetat, lithi

axetat, natri stearat, kali stearat, xesi stearat, lithi stearat, natri bo hydrua, natri phenylborat, natri benzoat, kali benzoat, xesi benzoat, lithi benzoat, dinatri hydrophosphat, dikali hydrophosphat, dilithi hydrophosphat, dinatri phenylphosphat, muối dinatri của bisphenol A, muối dikali của bisphenol A, muối dixeli của bisphenol A và muối dilithi của bisphenol A, muối natri của phenol, muối kali của phenol, muối xesi phenol, muối lithi phenol.

Các ví dụ về các hợp chất kim loại kiềm thổ bao gồm magie hydroxit, canxi hydroxit, stronti hydroxit, bari hydroxit, magie hydro cacbonat, canxi hydro cacbonat, stronti hydro cacbonat, bari hydro cacbonat, magie cacbonat, canxi cacbonat, stronti cacbonat, bari cacbonat, magie axetat, canxi axetat, stronti axetat, bari axetat, magie stearat, canxi stearat, canxi benzoat và magie phenylphosphat.

Các ví dụ về các hợp chất chứa nitơ bao gồm bazơ như các amoni hydroxit bậc 4 chứa nhóm alkyl và/hoặc nhóm aryl như tetrametyl amoni hydroxit, tetraetyl amoni hydroxit, tetrapropyl amoni hydroxit, tetrabutyl amoni hydroxit và trimetylbenzyl amoni hydroxit; các amin bậc 4 như trietylamin, dimetylbenzylamin và triphenylamin; các amin bậc hai như dietylamin và dibutylamin; các amin bậc một như propylamin và butylamin; các imidazol như 2-metylimidazol, 2-phenylimidazol và benzoimidazol; và bazơ hoặc muối bazơ như amoniac, tetrametyl amoni borohydrua, tetrabutyl amoni borohydrua, tetrabutyl amoni tetraphenylborat và tetraphenyl amoni tetraphenylborat, hoặc các muối bazơ của chúng.

Liên quan đến chất xúc tác chuyển hóa este, các muối của kẽm, thiếc, ziricon hoặc chì có thể được ưu tiên sử dụng. Chúng có thể được sử dụng riêng rẽ một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp với nhau.

Các ví dụ về chất xúc tác chuyển hóa este bao gồm kẽm axetat, kẽm benzoat, kẽm 2-etylhexanoat, thiếc clorua (II), thiếc clorua (IV), thiếc axetat (II), thiếc axetat (IV), dibutyltin dilaorat, dibutyl thiếc oxit, dibutyl thiếc dimetoxit, ziricon axetylaxetonat, ziricon oxyaxetat, ziricon tetrabutoxit, chì axetat (II) và

chì axetat (IV).

Các chất xúc tác nêu trên có thể được sử dụng với lượng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1×10^{-9} đến 1×10^{-3} mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1×10^{-7} đến 1×10^{-5} mol trên mỗi mol của tổng số các hợp chất dihydroxy.

Nhiệt độ phản ứng của phản ứng polyme hóa cao hoặc phản ứng tạo liên kết (hoặc phản ứng kết nối) bằng hợp chất diol béo được đề cập trên đây tốt hơn là nằm trong khoảng từ 240°C đến 320°C , tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 260°C đến 310°C , tốt nhất là nằm trong khoảng từ 270°C đến 300°C .

Độ suy giảm áp suất tốt hơn là nằm trong khoảng từ 13 kPaA (100 torr) hoặc nhỏ hơn, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1,3 kPaA (10 torr) hoặc nhỏ hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,67 kPaA đến 0,013 kPaA (từ 5 torr đến 0,1 torr). Khi phản ứng polyme hóa cao được tiến hành ở áp suất thường, có thể xảy ra sự suy giảm trọng lượng phân tử polyme.

Bằng việc sử dụng hợp chất diol béo, sự gia tăng trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycarbonat thơm sau phản ứng polyme hóa cao có thể được gia tăng tốt hơn là khoảng 5000 hoặc lớn hơn, tốt hơn nữa là 10000 hoặc lớn hơn, ngoài ra tốt hơn nữa là 15000 hoặc lớn hơn so với trọng lượng phân tử của polycarbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao.

Trong khi trọng lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được bằng quy trình theo sáng chế là không bị giới hạn một cách cụ thể, tốt hơn là từ 30000 đến 100000, tốt hơn nữa là từ 30000 đến 80000.

Loại thiết bị phản ứng hoặc vật liệu bình phản ứng là không bị giới hạn cụ thể và thiết bị bất kỳ đã biết cũng có thể được sử dụng. Phương pháp polyme hóa liên tục hoặc polyme hóa theo mẻ có thể được sử dụng. Thiết bị phản ứng được dùng để tiến hành phản ứng nêu trên có thể là thiết bị phản ứng kiểu đứng được trang bị cánh khuấy mỏ neo, bộ cánh quay Maxblend, cánh khuấy dạng dải xoắn hoặc các thiết bị tương tự, hoặc có thể là thiết bị phản ứng kiểu nằm được trang bị cánh khuấy, cánh khuấy đan xen nhau, cánh khuấy dạng mắt kính hoặc

các dạng tương tự, hoặc có thể là máy đùn được lắp trực vít. Ngoài ra, mong muốn là sử dụng thiết bị phản ứng mà trong đó các thiết bị đề cập trên đây được kết hợp với nhau một cách thích hợp khi xem xét đến vấn đề độ nhớt của polyme. Mong muốn hơn nữa là sử dụng thiết bị phản ứng có trực vít có hiệu quả khuấy tốt ở trạng thái nằm ngang và thiết bị có thể đáp ứng được trong điều kiện áp suất giảm.

Tốt hơn là sử dụng máy ép đùn hai trục hoặc thiết bị phản ứng nằm ngang có vòng đệm polyme và lỗ thông.

Liên quan đến vật liệu chế tạo thiết bị, tốt hơn là sử dụng vật liệu không gây ảnh hưởng đến tông màu của polyme như thép không gỉ được chọn từ SUS310, SUS316, SUS304 hoặc các dạng tương tự, niken và sắt nitrit. Ngoài ra, công đoạn xử lý đánh bóng, xử lý đánh bóng tĩnh điện và/hoặc mạ kim loại như lớp mạ crom có thể được mạ lên mặt trong của thiết bị mà là nơi tiếp xúc với polyme.

Theo sáng chế, chất làm bất hoạt chất xúc tác có thể được bổ sung vào polyme được polyme hóa cao trong quá trình polyme hóa cao được đề cập trên đây. Nói chung, tốt hơn là sử dụng phương pháp bổ sung các chất có tính axit vào để làm bất hoạt chất xúc tác. Các ví dụ về các chất có tính axit này bao gồm axit sulfonic thơm như axit p-toluensulfonic, các este của axit sulfonic thơm như butyl p-toluensulfonat, các halogen hữu cơ như clorua axit stearic, clorua axit butyric, benzoyl clorua và clorua axit toluensulfonic, alkyl sulfat như dimetyl sulfat và các halogen hữu cơ như benzyl clorua.

Sau khi làm bất hoạt chất xúc tác, quá trình xử lý mà trong đó tách loại các hợp chất điểm sôi thấp trong polyme bằng cách khử khí trong điều kiện áp suất giảm nằm trong khoảng từ 0,013 đến 0,13 kPaA (từ 0,1 torr đến 1 torr) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 350°C. Đối với quá trình này, thiết bị phản ứng kiểu nằm được trang bị cánh khuấy tốt để làm mới bề mặt như cánh khuấy dạng guồng, cánh khuấy đan xen nhau và cánh khuấy dạng mắt kính hoặc thiết bị bay hơi kiểu màng mỏng có thể được ưu tiên sử dụng.

Theo sáng chế, các chất phụ gia khác nhau như chất làm bền nhiệt, chất chống oxy hóa, chất màu, chất làm tăng cường màu, chất độn, chất hấp thụ tia cực tím, chất làm trơn, chất giải phóng khuôn, chất tạo mầm tinh thể, chất làm dẻo hóa, chất tăng cường độ lỏng và chất khử tĩnh điện có thể được bổ sung vào polyme.

Các chất phụ gia này có thể được trộn với nhựa polycacbonat bằng phương pháp thông thường. Ví dụ, phương pháp mà trong đó các thành phần được trộn phân tán bằng thiết bị trộn nhanh như thiết bị trộn quay, thiết bị trộn Henschel, thiết bị trộn dạng băng chuyền và thiết bị siêu trộn, và sau đó hỗn hợp được làm nóng chảy và trộn bằng máy đùn, thiết bị trộn Banbury, máy trộn cán hoặc các thiết bị tương tự có thể được sử dụng một cách thích hợp.

Polycacbonat được bộc lộ trong sáng chế có thể được sử dụng để sản xuất nhiều sản phẩm hoặc tấm hoặc sản phẩm dạng màng được đúc khác nhau, thu được bằng cách đúc phun, đúc thổi, đúc ép đùn, đúc phun áp lực, đúc quay, đúc ép hoặc các phương pháp đúc tương tự. Trong trường hợp sử dụng polycacbonat với các mục đích này, polycacbonat được tạo ra bằng quy trình theo sáng chế có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc có thể được sử dụng bằng cách trộn với các polyme khác. Phụ thuộc vào mục đích sử dụng, cũng có thể sử dụng kèm theo quy trình phủ cứng, dát mỏng hoặc quy trình tương tự.

Các ví dụ về các sản phẩm được đúc bao gồm các vật ghi quang học như đĩa nén, đĩa DVD, đĩa mini và đĩa từ quang, thiết bị truyền thông quang học như sợi quang, các bộ phận quang học như thấu kính đèn chiếu của ô tô và thấu kính máy ảnh, các bộ phận của thiết bị quang học như chụp đèn và chụp đèn chiếu sáng, các sản phẩm thay thế cho cửa kính cửa sổ của phương tiện vận chuyển như tàu hỏa và ô tô, các sản phẩm thay thế cho cửa kính cửa sổ của nhà, các bộ phận của cửa sổ trời như mái che và mái nhà kính, thấu kính hoặc khung của kính bảo vệ, kính râm và kính đeo mắt khác, bao gói hoặc khung của các thiết bị tự động văn phòng như máy copy, máy fax và máy tính cá nhân, vỏ của thiết bị điện dân dụng như tivi và lò vi sóng, các bộ phận của thiết bị điện như phích cắm và khay IC, các thiết bị bảo vệ như mũ bảo hiểm, dụng cụ bảo vệ và

mặt nạ bảo vệ, đồ dạng tấm như các sản phẩm khay và dụng cụ y tế như vỏ thăm tách và răng giả.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây bằng cách tham khảo các ví dụ.

Dữ liệu của các ví dụ dưới đây được đo bằng cách sử dụng các phương pháp và/hoặc thiết bị sau đây:

- 1) Trọng lượng phân tử trung bình khối dưới dạng polystyren (M_w): được đo bằng GPC, sử dụng tetrahydrofuran làm dung môi rửa giải, đường cong phân tích được chuẩn bị sử dụng polystyren chuẩn có trọng lượng phân tử đã biết (sự phân bố trọng lượng phân tử = 1). Dựa trên đường cong phân tích này, M_w được tính từ thời gian lưu của GPC.
- 2) Nhiệt độ chuyển hóa thủy tinh (T_g): được đo bằng phương pháp đo nhiệt lượng quét vi phân (DSC).
- 3) Lượng tổng của các nhóm cuối của polyme: 0,25g mẫu polyme được hòa tan trong 5ml cloroform đã được đơteri hóa và sau đó lượng các nhóm cuối được đo ở 23°C bằng cách sử dụng phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1H -NMR, tên thương mại: "LA-500", được sản xuất bởi JASCO Corporation. Kết quả được chỉ ra dưới dạng số mol trên tấn polyme.
- 4) Hàm lượng của các nhóm hydroxy cuối (ppm): được đo bằng phổ UV/khả kiến (546 nm) của hợp chất phức được tạo ra từ polyme và titan tetraclorea trong dung dịch metylen clorua.
- 5) Màu sắc của polyme (trị số YI): 4g mẫu polyme được hòa tan trong 25ml metylen clorua và sau đó trị số YI được đo bằng cách sử dụng sắc kế phổ được sản xuất bởi NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO.,LTD, tên thương mại: "SE-2000".

Ví dụ 1-2

Polycarbonat thơm được điều chế từ bisphenol A và diphenyl cacbonat

bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy sử dụng 1,1 mol diphenyl cacbonat trên mỗi mol bisphenol A với sự có mặt của natri hydro cacbonat (NaHCO_3) dùng làm chất xúc tác.

Chính xác hơn, 10,00 kg (43,8 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,56 kg (49,3 mol) diphenyl cacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dùng làm chất xúc tác được nạp vào trong thiết bị phản ứng SUS316 dung tích 50 lít được trang bị máy khuấy và bộ cất được gắn với bộ gia nhiệt môi trường nhiệt, và nhiệt độ được nâng lên đến 180°C trong môi trường khí nitơ. Sau khi được làm nóng chảy, bình phản ứng được khuấy trong 30 phút.

Sau đó, áp suất được làm giảm xuống 20 kPaA (150 torr), và khi đó, nhiệt độ được nâng lên 200°C với tốc độ $60^\circ\text{C} / \text{giờ}$. Duy trì nhiệt độ trong 40 phút, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành.

Sau đó, nhiệt độ được nâng lên 225°C với tốc độ $75^\circ\text{C} / \text{giờ}$ và nhiệt độ này được duy trì trong 15 phút. Tiếp theo, nhiệt độ được nâng lên 260°C với tốc độ $65^\circ\text{C} / \text{giờ}$ và áp suất được làm giảm xuống 0,13 kPaA (1 torr) hoặc nhỏ hơn trong 1 giờ để thu được 10 kg tiền chất polyme của polycacbonat thơm dạng hạt có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) 31000, lượng tổng của các nhóm cuối là 256 mol và hàm lượng của các nhóm hydroxy cuối là 400 ppm.

200g tiền chất polyme của polycacbonat thơm dạng hạt thu được và hợp chất diol béo và lượng được sử dụng được chỉ ra trong Bảng 1 được nạp vào trong thiết bị nhào trộn SUS316 dung tích 1000 ml được lắp vỏ gia nhiệt bằng dầu. Về chất xúc tác cho phản ứng polyme hóa cao, chất xúc tác polyme (NaHCO_3) mà được sử dụng trong quy trình điều chế polycacbonat thơm trước phản ứng tạo liên kết, được sử dụng liên tục một cách trực tiếp.

Hỗn hợp được khuấy và trộn trong 30 phút ở nhiệt độ 290°C của vỏ trong điều kiện áp suất giảm 0,04 kPaA (0,3 torr). Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm mát để được tách loại. Do đó, polycacbonat thơm thu được được chiết để đo trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng. Các tính chất của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 1.

Các ví dụ 3-7

Theo phương pháp tương tự với phương pháp được sử dụng trong Ví dụ 1, việc điều chế polycarbonat thơm từ bisphenol A và diphenyl cacbonat được tiến hành bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy sử dụng 1,1 mol diphenyl cacbonat trên mỗi mol bisphenol A bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy với sự có mặt của 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat (NaHCO_3) làm chất xúc tác, thu được tiền chất polyme của polycarbonat thơm dạng hạt có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) 31000, lượng tổng của các nhóm cuối là 256 mol và hàm lượng của các nhóm hydroxy cuối là 400 ppm.

30g tiền chất polyme của polycarbonat thơm dạng hạt thu được được nạp vào trong bình cầu bốn cổ dung tích 300ml được trang bị máy khuấy và bộ cất được đặt trong bể dầu. Chất xúc tác polyme (NaHCO_3) mà được sử dụng trong quy trình điều chế polycarbonat thơm trước phản ứng tạo liên kết được sử dụng liên tục một cách trực tiếp dùng làm chất xúc tác cho phản ứng polyme hóa cao.

Bước gia nhiệt và nóng chảy được tiến hành ở nhiệt độ của bể dầu là 290°C trong chân không. Do đó, hợp chất diol béo và lượng được sử dụng được chỉ ra trong Bảng 1 được nạp vào trong đó, và được trộn bằng cách khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ của bể dầu là 290°C trong điều kiện áp suất giảm 0,04 kPaA (0,3 torr). Phenol được cất ra khỏi hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm mát để được tách loại. Polycarbonat thơm thu được được chiết để đo trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 1.

Các ví dụ 8-9

Quy trình điều chế polycarbonat thơm từ bisphenol A và phosgen được tiến hành bằng phương pháp polyme hóa bề mặt sử dụng p-tert-butylphenol làm tác nhân ngắt mạch để thu được bông tuyết tiền chất polyme polycarbonat thơm có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) 32000, lượng tổng của các nhóm cuối là 253 mol và hàm lượng của các nhóm hydroxy cuối là 200 ppm.

200g bông tuyết tiền chất polyme polycacbonat thơm thu được, hợp chất diol béo và lượng được sử dụng được chỉ ra trong Bảng 1 và 1 $\mu\text{mol/mol}$ chất xúc tác (NaHCO_3), được nạp vào trong thiết bị nhào trộn SUS316 dung tích 1000 ml được lắp vỏ gia nhiệt bằng dầu. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol dựa trên lượng của đơn vị bisphenol A.

Việc trộn bằng cách khuấy được tiến hành trong 30 phút ở nhiệt độ của bể dầu là 290°C trong điều kiện áp suất giảm 0,04 kPaA (0,3 torr). P-tert-butylphenol được cất ra khỏi hệ phản ứng, được ngưng tụ trong ống làm mát để được tách loại. Polycacbonat thơm thu được được chiết để đo trọng lượng phân tử trung bình trọng lượng. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 1.

Ví dụ so sánh 1

45,6g (0,20 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 23,3g (0,202 mol) diphenylcacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat làm chất xúc tác, những lượng này được tính dưới dạng số mol dựa trên lượng của đơn vị bisphenol A, được nạp vào trong bình cầu bốn cổ dung tích 300cc được trang bị máy khuấy và thiết bị cất. Việc khuấy được tiến hành trong 30 phút bằng cách gia nhiệt ở 180°C trong môi trường khí nitơ.

Tiếp theo, áp suất được làm giảm xuống 20 kPaA (150 torr), và khi đó, nhiệt độ được nâng lên 200°C với tốc độ $60^\circ\text{C}/\text{giờ}$. Duy trì nhiệt độ này trong 40 phút, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành.

Sau đó, nhiệt độ được nâng lên 225°C với tốc độ $75^\circ\text{C}/\text{giờ}$ và nhiệt độ được duy trì trong 10 phút. Tiếp theo, nhiệt độ được nâng lên 290°C với tốc độ $65^\circ\text{C}/\text{giờ}$ và áp suất giảm xuống 0,13 kPaA (1 torr) hoặc nhỏ hơn trong 1 giờ. Quy trình polyme hóa được tiến hành bằng cách phản ứng trong điều kiện khuấy trong tổng cộng 6 giờ. Trong nửa sau của quy trình polyme hóa, khó để chiết phenol do sự gia tăng độ nhớt, điều này là do tốc độ tăng trọng lượng là quá thấp. Mất 6 giờ để làm tăng trọng lượng phân tử đến một mức có thể so sánh được, điều này lâu đến mức polyme bị biến màu nghiêm trọng. Các đặc tính của

polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 2

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc tránh sử dụng các hợp chất diol béo. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 3

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc tiến hành quy trình polyme hóa cao trong điều kiện áp suất thường. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 4

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 8 ngoại trừ việc tránh sử dụng các hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 5

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 8 ngoại trừ việc tiến hành quy trình polyme hóa cao trong điều kiện áp suất thường. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 6

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc sử dụng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan là hợp chất diol có điểm sôi 420°C, dưới đây "BPA", dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 7

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 8 ngoại trừ việc sử dụng BPA, một hợp chất

diol thơm, dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 8

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc sử dụng 1,1g 1,4-dibutanol mà hợp chất này là diol béo có điểm sôi thấp có điểm sôi là 228°C, dưới đây "BD", dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 9

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc sử dụng 1,3g neopentyl glycol là hợp chất diol béo có điểm sôi thấp là 211°C, dưới đây được đề cập dưới dạng "NPG", dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Ví dụ so sánh 10

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 8 ngoại trừ việc sử dụng 1,3g NPG dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 2.

Các ví dụ 10-11

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 1 ngoại trừ việc sử dụng các hợp chất mà tên của nó và lượng được sử dụng được chỉ ra trong Bảng 3 dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 3.

Các ví dụ 12-13

Phần thực nghiệm được tiến hành theo phương pháp tương tự với phương pháp được nêu trong Ví dụ 3 ngoại trừ việc sử dụng các hợp chất mà tên của nó và lượng được sử dụng được chỉ ra trong Bảng 3 dùng làm hợp chất diol. Các đặc tính của polyme thu được được chỉ ra trong Bảng 3.

Các hợp chất diol được sử dụng ở trên là như sau:

BPEF: 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene có điểm sôi xấp xỉ 625°C

BP-2EO: 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl có điểm sôi xấp xỉ 430°C

BPA-2EO: 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propane có điểm sôi xấp xỉ 480°C

FG: florene glycol có điểm sôi xấp xỉ 370°C

PCPDM: penta-cyclopentadecan dimethanol có điểm sôi xấp xỉ 420°C

CHDM: cyclohexan-1,4-dimethanol có điểm sôi xấp xỉ 280°C

DDM: decalin-2,6-dimethanol có điểm sôi xấp xỉ 341°C

BD: 1,4-butanediol có điểm sôi là 228°C

NPG: neopentyl glycol có điểm sôi là 211°C

FE: florene dimethanol có điểm sôi xấp xỉ 410°C

Bảng 1

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ 4	Ví dụ 5	Ví dụ 6	Ví dụ 7	Ví dụ 8	Ví dụ 9
Diol: Các hợp chất	BPEF	BPA-2EO	BP-2EO	FG	PCPDM	CHDM	DDM	BPEF	BPA-2EO
Diol: Lượng (g)	5,5 g	4,0 g	0,51 g	0,42 g	0,49 g	0,27 g	0,37 g	5,5 g	4,0 g
(mol)*1	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol	0,25 mol
Mw	62000	64000	63000	64000	61000	40000	54000	65000	66000
Tg(°C)	154	155	154	154	153	150	151	154	155
Trị số YI	0,90	0,80	0,80	0,90	1,00	1,50	1,60	0,80	0,90

*1) Số mol trên mỗi mol của lượng tổng của các nhóm cuối của polycacbonat thơm trước phản ứng polyme hóa cao.

BPEF: 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene có điểm sôi xấp xỉ 625°C

BP-2EO: 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl có điểm sôi xấp xỉ 430°C

BPA-2EO: 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan có điểm sôi xấp xỉ 480°C

FG: floren glycol có điểm sôi xấp xỉ 370°C

PCPDM: penta-xyclopentadecan dimetanol có điểm sôi xấp xỉ 420°C

CHDM: xyclohexan-1,4-dimetanol có điểm sôi xấp xỉ 280°C

DDM: decalin-2,6-dimetanol có điểm sôi xấp xỉ 341°C

Bảng 2

	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5	Ví dụ so sánh 6	Ví dụ so sánh 7	Ví dụ so sánh 8	Ví dụ so sánh 9	Ví dụ so sánh 10
Diol: Các hợp chất	-	-	BPEF	-	BPEF	BPA	BPA	BD	NPG	NPG
Diol: Lượng (g) (mol)*1	-	-	5,5 g 0,25 mol	-	5,5 g 0,25 mol	2,9 g 0,25 mol	2,9 g 0,25 mol	1,1 g 0,25 mol	1,3 g 0,25 mol	1,3 g 0,25 mol
M _w	63000	35000	28000	34000	30000	32000	30000	31000	30000	30000
T _g (°C)	154	147	143	147	145	147	145	141	142	142
Trị số YI	2	1,3	2,2	1,2	2,1	1,8	1,6	1,8	1,8	1,7

*1) Số mol trên mỗi mol của lượng tổng của các nhóm cuối của polycarbonat thơm

BD: 1,4-butandiol có điểm sôi là 228°C

NPG: neopentyl glycol có điểm sôi là 211°C

Bảng 3

	Ví dụ 10	Ví dụ 11	Ví dụ 12	Ví dụ 13
Diol: Các hợp chất	BPEF	BPA-2EO	BP-2EO	FE
Diol: Lượng (g) (mol)*1	11,0 g 0,50 mol	6,0 g 0,38 mol	1,01 g 0,50 mol	0,50 g 0,25 mol
Mw	60000	61,000	60000	63,000
Tg(°C)	153	153	152	154
Trị số YI	0,80	0,80	0,90	1,0

*1) Có ý nghĩa giống như trong bảng 1 và 2.

FE: floren dietanol có điểm sôi xấp xỉ 410°C

Như được chỉ ra trong các ví dụ nêu trên, nhựa polycarbonat thu được bằng quy trình theo sáng chế có màu sắc tuyệt vời, có trị số YI thấp. Ngoài ra, các giá trị Tg của nó có thể so sánh được với các giá trị tương ứng của polyme đồng nhất BPA có cùng trọng lượng phân tử. Điều này có nghĩa là, việc sử dụng quy trình của sáng chế, nhựa polycarbonat có các đặc tính có thể so sánh được với polyme đồng nhất BPA được polyme hóa cao mà khó sản xuất được bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy thông thường, có thể thu được một cách đơn giản bằng phương pháp polyme hóa nóng chảy mà đây là phương pháp tuyệt vời theo khía cạnh độ an toàn và khía cạnh môi trường.

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Theo sáng chế, quy trình sản xuất polycarbonat thơm được polyme hóa cao trong điều kiện êm dịu có thời gian xử lý ngắn có thể được đề xuất.

YÊU CẦU BẢO HỘ

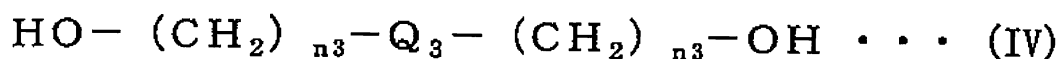
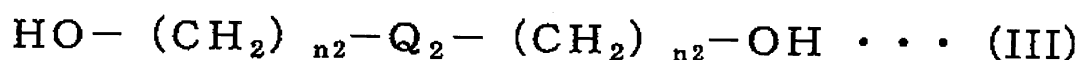
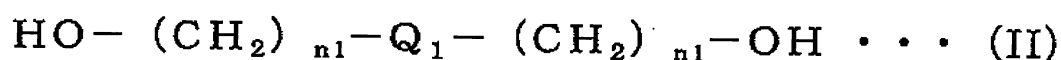
1. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao, quy trình này bao gồm quy trình polyme hóa cao, trong đó polycarbonat thơm được liên kết với hợp chất diol có điểm sôi 240°C hoặc cao hơn có công thức chung (I) sau đây:



trong đó Q là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa các vòng thơm và "n" là số nguyên từ 0 đến 10 hoặc "n" bằng 1 đến 10 trong trường hợp Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo;

bằng cách thực hiện phản ứng chuyển hóa este với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm trong khoảng từ 13kPaA đến 0,01 kPaA ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 240°C đến 320°C để làm tăng trọng lượng phân tử.

2. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp chất diol là hợp chất bất kỳ có các công thức (II) đến (IV) sau:



trong đó Q₁ trong công thức (II) nêu trên là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm, n₁ trong công thức (II) nêu trên là số nguyên từ 1 đến 10, Q₂ trong công thức (III) nêu trên là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng dị vòng, n₂ trong công thức (III) nêu trên là số nguyên từ 1 đến 10, Q₃ trong công thức (IV) nêu trên là nhóm hydrocacbon vòng có 6 đến 40 nguyên tử cacbon và

n_3 trong công thức (IV) nêu trên là số nguyên từ 0 đến 10.

3. Quy trình theo điểm 2, trong đó hợp chất diol là hợp chất có công thức chung (II) sau:



trong đó Q_1 là nhóm hydrocacbon có 6 đến 40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm và n_1 là số nguyên từ 1 đến 10.

4. Quy trình theo điểm 3, trong đó hợp chất diol được chọn từ nhóm bao gồm 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan, 9,9'-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene, floren glycol và floren dietanol.
5. Quy trình theo điểm 1, trong đó hợp chất diol được bổ sung vào với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 mol trên mỗi mol của tổng số nhóm cuối của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este.
6. Quy trình theo điểm 1, trong đó polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao ít nhất được ngắt mạch một phần.
7. Quy trình theo điểm 6, trong đó polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este là tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch thu được bằng phản ứng của hợp chất dihydroxy thơm với dieste cacbonat.
8. Quy trình theo điểm 6, trong đó polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao có hàm lượng của các nhóm hydroxy cuối là 1500 ppm hoặc nhỏ hơn.
9. Quy trình theo điểm 1, trong đó trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao sau phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao tăng khoảng 5000 hoặc lớn hơn so với trọng lượng phân tử trung bình khối của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este.

10. Quy trình theo điểm 1, trong đó trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) của polycacbonat thơm trước phản ứng chuyển hóa este trong quy trình polyme hóa cao là từ 5000 đến 60000.
11. Quy trình theo điểm 1, trong đó quy trình này bao gồm quy trình sản xuất tiền chất polyme trong đó tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch được tạo ra bằng phản ứng của hợp chất dihydroxy thơm với dieste cacbonat và quy trình polyme hóa cao, trong đó tiền chất polyme được ngắt mạch ở cuối mạch này được liên kết với hợp chất diol có điểm sôi 240°C hoặc cao hơn thông qua phản ứng chuyển hóa este với sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este trong điều kiện áp suất giảm để làm tăng trọng lượng phân tử.
12. Nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao thu được bằng quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 11.
13. Nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 12, trong đó đó nhựa này có trọng lượng phân tử trung bình khối (M_w) từ 30000 đến 100000.