



(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)



1-0025956

(51)⁷ C08G 64/18

(13) B

(21) 1-2013-03987

(22) 18/05/2012

(86) PCT/JP2012/062853 18/05/2012

(87) WO 2012/157766 A1 22/11/2012

(30) 2011-112933 19/05/2011 JP; 2011-112087 19/05/2011 JP

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/02/2014 311A

(73) Mitsubishi Gas Chemical Company, INC. (JP)

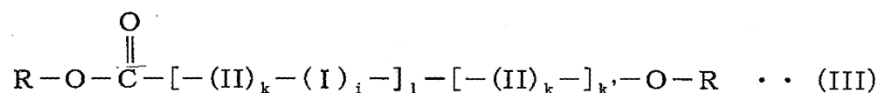
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, Japan

(72) ISAHAYA Yoshinori (JP); HIRASHIMA, Atsushi (JP); HARADA, Hidefumi (JP); ITO, Maki (JP); HAYAKAWA, Jun-ya (JP); ISOBE, Takehiko (JP); TOKUTAKE, Taichi (JP); SHINKAI, Yousuke (JP).

(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) COPOLYME POLYCARBONAT CÓ ĐỘ CHẢY LOÃNG CAO, QUY TRÌNH SẢN XUẤT NHỰA POLYCARBONAT THƠM ĐƯỢC POLYME HÓA CAO VÀ CHẾ PHẨM NHỰA POLYCARBONAT

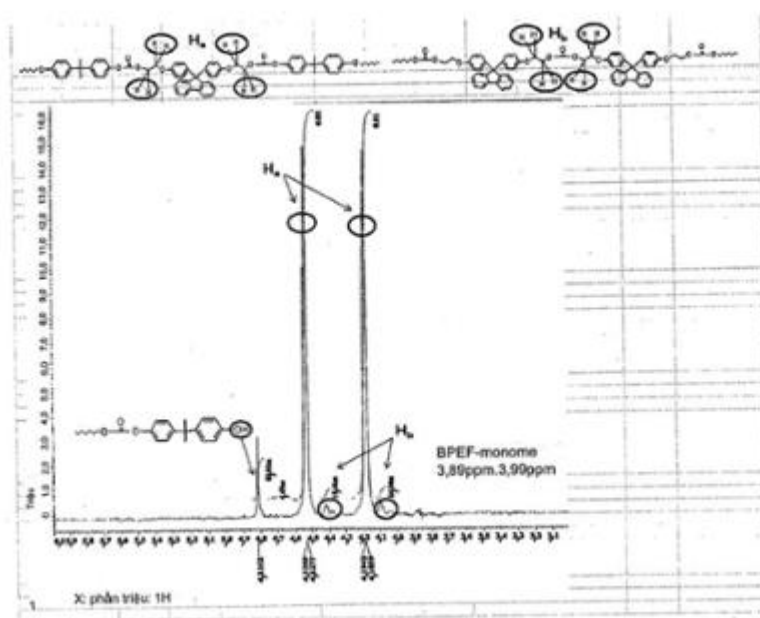
(57) Sáng chế đề cập đến copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao và trọng lượng phân tử cao mà được tạo bởi đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo và đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất dihydroxy thơm, có cấu trúc có công thức (III):



có hàm lượng đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo là 1-30% mol, có trị số Q (280°C, tải trọng 160kg) nằm trong khoảng từ 0,02 đến 1,0 ml/s, và có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 30000 đến 100000,

hợp chất polycarbonat thơm mà được tạo bởi đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất dihydroxy thơm mà là thích hợp cho tiền chất polyme để sản xuất copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao và

phương pháp cải tiến để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao mà bao gồm cho polycarbonat thơm phản ứng với hợp chất diol béo và loại bỏ cacbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ khỏi hệ phản ứng.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến copolyme polycarbonat có cấu trúc cụ thể mà có độ chảy loãng cao mặc dù có trọng lượng phân tử lớn.

Sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất nhựa polycarbonat được polyme hóa cao. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến quy trình sản xuất nhựa polycarbonat được polyme hóa cao bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycarbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có cấu trúc cụ thể trong khi loại bỏ sản phẩm phụ là cacbonat vòng để được polyme hóa cao.

Sáng chế cũng đề cập đến hợp chất polycarbonat thơm. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến hợp chất polycarbonat thơm có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch thấp mà có thể được sử dụng một cách thích hợp cho quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó hợp chất polycarbonat thơm nêu trên được cho phản ứng với hợp chất diol béo có cấu trúc cụ thể, và đề cập đến vật liệu tiền polyme chứa hợp chất polycarbonat thơm nêu trên.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Do polycarbonat vượt trội về độ bền nhiệt, độ bền va chạm và độ trong suốt, polycarbonat đã được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực trong những năm gần đây. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện đối với các quy trình sản xuất polycarbonat. Trong số đó, polycarbonat thu được từ các hợp chất dihydroxy thơm như 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, sau đây gọi là "bisphenol A", đã được công nghiệp hóa theo cả quy trình trùng hợp phân cách lẫn trùng hợp nóng chảy.

Theo quy trình trùng hợp phân cách, polycarbonat được sản xuất từ bisphenol A và phosgen, nhưng phosgen được sử dụng là độc. Ngoài ra, quy

trình này còn có nhược điểm như sự ăn mòn thiết bị gây ra bởi các sản phẩm phụ như hydro clorua và natri clorua và các hợp chất chứa clo như etylen clorua được sử dụng làm dung môi với lượng lớn, và các khó khăn trong việc loại bỏ các tạp chất như natri clorua hoặc etylen clorua dư mà có thể ảnh hưởng đến tính chất của polyme.

Trong khi đó, như một phương pháp sản xuất polycarbonat từ hợp chất dihydroxy thơm và các diarylcacbonat, phương pháp trùng hợp nóng chảy đã được biết đến từ lâu, trong đó, ví dụ, bisphenol A và diphenylcacbonat được trùng hợp bằng phản ứng chuyển hóa este dưới các điều kiện nóng chảy trong khi loại bỏ sản phẩm phụ là các hợp chất monohydroxy thơm. Không giống như phương pháp trùng hợp phân cách, phương pháp trùng hợp nóng chảy có các ưu điểm như không sử dụng dung môi. Tuy nhiên, phương pháp này có nhược điểm sau: Khi tiến hành quá trình trùng hợp, độ nhớt của polyme trong hệ thống tăng nhanh nên khó loại bỏ sản phẩm phụ là các hợp chất monohydroxy thơm một cách hiệu quả ra khỏi hệ thống, dẫn đến tốc độ phản ứng giảm nhanh dẫn đến khó tăng độ trùng hợp.

Để giải quyết vấn đề nêu trên, nhiều nỗ lực đã được nghiên cứu để chiết các hợp chất monohydroxy thơm từ polyme dưới các điều kiện có độ nhớt cao. Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số S50-19600) bộc lộ bình trùng hợp kiểu chân vịt có lỗ thông. Tài liệu sáng chế 2 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H02-153923) bộc lộ phương pháp sử dụng thiết bị bay hơi màng mỏng kết hợp với thiết bị trùng hợp nằm ngang.

Tài liệu sáng chế 3 (Patent Hoa Kỳ số 5,521,275) bộc lộ phương pháp phân phối lại trọng lượng phân tử của polycarbonat thơm với sự có mặt của chất xúc tác bằng cách sử dụng máy ép đùn có nắp polyme và lỗ thông dưới áp suất giảm.

Tuy nhiên, các phương pháp được bộc lộ trong các tài liệu nêu trên không thể làm tăng trọng lượng phân tử của polycarbonat một cách đầy đủ. Các phương pháp nêu trên làm tăng trọng lượng phân tử bằng cách sử dụng chất xúc tác với lượng lớn hoặc bằng cách sử dụng các điều kiện nghiêm ngặt như áp

dụng việc nghiền cắt cao có thể gây ra các vấn đề mà có ảnh hưởng đáng kể đến polyme như sự tổn hại về màu sắc hoặc tiến trình của phản ứng liên kết ngang.

Đã biết rằng, có thể tăng độ trùng hợp của polycacbonat bằng cách bổ sung chất thúc đẩy trùng hợp vào hệ phản ứng trùng hợp nóng chảy. Việc tăng trọng lượng phân tử dưới thời gian lưu của phản ứng ngắn và nhiệt độ phản ứng thấp cho phép tăng sản lượng polycacbonat mà làm cho dễ dàng thiết kế các bình phản ứng đơn giản và rẻ.

Tài liệu sáng chế 4 (Patent châu Âu số 0595608) bộc lộ phương pháp phản ứng các diarylcacbonat ở thời điểm phân phối lại mà, tuy nhiên, không tăng trọng lượng phân tử một cách đáng kể. Tài liệu sáng chế 5 (Patent Hoa Kỳ số 5,696,222) bộc lộ phương pháp sản xuất polycacbonat được polyme hóa cao bằng cách bổ sung loại chất thúc đẩy trùng hợp nhất định như các hợp chất aryleste của axit cacbonic và axit dicarboxylic bao gồm bis (2-metoxypheyl) cacbonat, bis (2-etoxypheyl) cacbonat, bis (2-clophenyl) cacbonat, bis (2-metoxypheyl) terephthalat và bis (2-metoxypheyl) adipat.

Tài liệu sáng chế 5 nêu trên đề xuất rằng liên kết este tạo ra bằng cách sử dụng các este làm chất thúc đẩy trùng hợp, tạo thành copolyme polyestecacbonat, thay vì tạo thành polyme đồng nhất, mà có độ ổn định thủy phân thấp.

Tài liệu sáng chế 6 (Patent Nhật Bản số 4,112,979) bộc lộ phương pháp phản ứng một số salixylic cacbonat với polycacbonat thơm để làm tăng trọng lượng phân tử của nó.

Tài liệu sáng chế 7 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2008-514754) bộc lộ phương pháp đưa oligome polycacbonat và bis-salixylic cacbonat hoặc chất tương tự vào máy ép đùn để tăng trọng lượng phân tử.

Tài liệu sáng chế 8 (Patent Nhật Bản số 4286914) bộc lộ phương pháp làm tăng lượng nhóm hydroxy cuối mạch bằng hợp chất hydro hoạt tính như hợp chất dihydroxy và sau đó tiến hành phản ứng kết hợp polycacbonat thơm có lượng nhóm hydroxy cuối mạch đã được gia tăng bằng cách sử dụng dẫn xuất

este của axit salixylic.

Tuy nhiên, phương pháp được bộc lộ trong tài liệu nêu trên đòi hỏi lượng nhóm hydroxy cuối mạch của polycarbonat tham gia vào các quy trình vì nó cần cả quy trình phản ứng với hợp chất hydro hoạt tính lẫn quy trình phản ứng với dẫn xuất este của axit salixylic. Ngoài ra, theo phương pháp này, polycarbonat có nhiều nhóm hydroxy cuối mạch có độ bền nhiệt thấp và có nguy cơ bị ảnh hưởng đến các tính chất vật lý. Như được thể hiện trong các Tài liệu 1-2, việc sử dụng lượng các nhóm hydroxy thông qua các hợp chất hydro hoạt tính có thể kích ứng phản ứng kết hợp mạch một phần kèm theo việc mở rộng sự phân bố trọng lượng phân tử. Hơn nữa, lượng chất xúc tác tương đối lớn là cần thiết để đạt được tốc độ phản ứng đủ cao, điều này có thể mang lại các tổn hại về tính chất vật lý tại thời điểm của các quy trình định hình.

Một số phương pháp sản xuất polycarbonat bằng cách bổ sung các hợp chất diol trong hệ phản ứng được đề xuất. Ví dụ, tài liệu sáng chế 9 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H06-94501) bộc lộ quy trình sản xuất polycarbonat phân tử lớn bằng cách bổ sung 1,4-xyclohexandiol. Tuy nhiên, theo phương pháp được bộc lộ trong tài liệu này, 1,4-xyclohexandiol cùng với hợp chất dihydroxy thom được đưa vào hệ phản ứng trùng ngưng từ lúc bắt đầu và do đó, 1,4-xyclohexandiol sẽ được tiêu thụ trước tiên bởi phản ứng tạo thành polycarbonat để tạo thành oligome, và sau đó hợp chất dihydroxy thom sẽ được phản ứng với để tham gia phản ứng trùng hợp cao. Vì lý do này, có một nhược điểm là thời gian phản ứng sẽ trở nên tương đối dài, điều này có thể gây ra sự tổn hại về các dấu hiệu bên ngoài như màu hặc màu sắc.

Tài liệu sáng chế 10 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-102536) bộc lộ quy trình sản xuất polycarbonat bằng cách đồng trùng hợp diol béo và etediol cụ thể. Tuy nhiên, vì polycarbonat được bộc lộ trong đó có khung isosorbit dưới dạng cấu trúc chính, độ bền va chạm tốt cần thiết cho các polycarbonat thom sẽ không thể hiện được.

Phương pháp bổ sung hợp chất cacbonat vòng vào hệ phản ứng (Tài liệu sáng chế 11; Patent Nhật Bản số 3271353) và phương pháp bổ sung diol có

các nhóm hydroxyl có độ bazơ cao hơn độ bazơ của các nhóm hydroxyl của hợp chất dihydroxy (Tài liệu sáng chế 12; Patent Nhật Bản số 3301453, tài liệu sáng chế 13; Patent Nhật Bản số 3317555) cũng được đề xuất. Tuy nhiên, không phương pháp nào trong số các phương pháp này thành công trong việc tạo ra nhựa polycarbonat được polyme hóa cao có hiệu suất đạt yêu cầu.

Như nêu trên, các phương pháp sản xuất polycarbonat được polyme hóa cao thơm thông thường có nhiều vấn đề, và vẫn có nhu cầu phát triển phương pháp cải tiến mà cho phép tăng trọng lượng phân tử của nhựa polycarbonat thơm một cách thỏa mãn trong khi vẫn giữ được tính chất tốt mà polycarbonat đã có từ ban đầu.

Polycarbonat cũng có nhược điểm là có độ chảy loãng thấp, và khó khăn trong việc đúc các hợp phần chính xác hoặc các bộ phận mỏng bằng cách đúc phun ép. Để cải thiện độ chảy loãng, đòi hỏi tăng nhiệt độ đúc và/hoặc nhiệt độ khuôn đúc, điều này có thể gây ra các vấn đề như kéo dài chu trình đúc, tăng chi phí đúc và tiêu hao polycarbonat trong quá trình đúc.

Các ví dụ về các phương pháp cải thiện độ chảy loãng bao gồm giảm trọng lượng phân tử trung bình của polycarbonat. Tuy nhiên, polycarbonat thu được bằng cách này giảm đáng kể độ bền va chạm và độ bền chịu nứt ứng suất, cũng như độ bền trong dung môi.

Được đề xuất nhằm cải thiện độ chảy loãng bằng cách mở rộng sự phân bố trọng lượng phân tử bằng cách trộn các polycarbonat có trọng lượng phân tử khác nhau (Tài liệu sáng chế 14; Patent Hoa Kỳ số 3,166,606, tài liệu sáng chế 15; Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số S56-45945).

Theo các phương pháp nêu trên, thu được các chế phẩm nhựa polycarbonat mà là chất lưu phi Newton có gờ khuôn lớn. Tuy nhiên, các chế phẩm nhựa polycarbonat này có độ chảy loãng thấp hơn dưới ứng suất cắt thấp so với các chế phẩm nhựa polycarbonat có mức phân bố trọng lượng phân tử thấp, ngược lại chúng có độ chảy loãng tương đương với các chế phẩm nhựa polycarbonat có mức phân bố trọng lượng phân tử trung bình dưới ứng suất cắt

cao. Các chế phẩm nhựa polycarbonat này chắc chắn có tính chất của chất lưu phi Newton có tỷ số lớn giữa độ chảy loãng dưới ứng suất cắt cao và độ chảy loãng dưới ứng suất cắt thấp, nhưng chính độ chảy loãng là không tốt so với các hợp phần thông thường. Ngoài ra, vì các chế phẩm nhựa polycarbonat có mức phân bố trọng lượng phân tử rộng, độ bền cơ học của các sản phẩm đúc sẽ bị tổn hại do các thành phần có trọng lượng phân tử thấp. Trong trường hợp sử dụng polycarbonat có phạm vi trọng lượng phân tử cực kỳ lớn để thu được polycarbonat có trọng lượng phân tử mong muốn, có thể phải chịu sự tổn hại màu sắc của các sản phẩm được đúc gây bởi sự gia tăng hàm lượng các thành phần có màu thu được từ thời gian lưu tương đối dài.

Tài liệu sáng chế 9 bộc lộ phương pháp sản xuất polycarbonat có trọng lượng phân tử cao bằng cách bổ sung 1,4-xyclohexandiol không gợi ý điều gì về độ bền va chạm hoặc độ chảy loãng mà là các tính chất quan trọng của polycarbonat, trong khi nó lại mô tả độ bền nhiệt và độ bền kéo.

Ngoài các tài liệu nêu trên, các phương pháp tạo độ chảy loãng cao của polycarbonat được đề xuất. Ví dụ về các đề xuất này có trong các tài liệu sáng chế 16-18 mà bộc lộ phương pháp bổ sung oligome trọng lượng phân tử thấp vào polycarbonat hoặc phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách xác định hàm lượng oligome nêu trên và các tài liệu sáng chế 19-20 mà bộc lộ phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách kiểm soát các điều kiện sản xuất.

Các ví dụ về các đề xuất này cũng bao gồm các tài liệu sáng chế 21-27 mà bộc lộ phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách bổ sung các nhựa khác vào polycarbonat hoặc đồng trùng hợp, các tài liệu sáng chế 28-30 mà bộc lộ phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách biến đổi cấu trúc phân tử polyme của polycarbonat, các tài liệu sáng chế 31-33 mà bộc lộ phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách biến đổi cấu trúc cuối cùng của polycarbonat và bổ sung thêm các nhựa và các chất phụ gia khác, các tài liệu sáng chế 34-36 mà bộc lộ phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách nghĩ ra chất phụ gia và các tài liệu sáng chế 37-39 mà bộc lộ tác nhân cải thiện độ chảy loãng cho polycarbonat và phương pháp tạo độ chảy loãng cao bằng cách bằng cách sử

dụng tác nhân cải thiện độ chảy loãng này.

Tuy nhiên, trong khi các phương pháp nêu trên có thể cho phép thu được độ chảy loãng cao, chúng có các vấn đề như tổn hại các tính chất mà polycarbonat vốn có, làm phức tạp hóa quy trình sản xuất bằng cách bổ sung hỗn hợp và hoạt động nhào trộn hoặc tương tự, tổn hại tính đúc được như khả năng giải phóng mà không phải độ chảy loãng, hạn chế mục đích dự tính và khả năng có độ tổ cao. Do đó, không dễ để thu được nhựa polycarbonat có độ chảy loãng cao trong khi vẫn giữ được các tính chất vật lý tốt như độ bền va chạm hoặc độ bền nhiệt mà là các tính chất hữu ích của nhựa polycarbonat thơm.

Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra phương pháp mở rộng mạch mới bằng cách liên kết các nhóm cuối mạch các nhóm chặn cuối mạch của polycarbonat thơm với hợp chất diol béo để đạt được tốc độ trùng hợp cao để thu được nhựa polycarbonat thơm tuyệt vời về chất lượng. Xem tài liệu sáng chế 40 (WO2011/062220). Theo phương pháp này, nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) nằm trong khoảng từ 30000 đến 100000 có thể được tạo ra trong thời gian ngắn bằng cách mở rộng mạch bằng cách liên kết đầu mút của polycarbonat thơm với hợp chất diol béo. Theo phương pháp này, vì polycarbonat có thể được sản xuất bằng phản ứng trùng hợp tốc độ cao, phản ứng phân nhánh và/hoặc liên kết ngang có thể được kìm hãm, và do đó, sự tổn hại cho polyme như thay đổi màu sắc có thể được ngăn ngừa.

Ngoài ra, các tác giả sáng chế đã đề xuất quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm mạch nhánh có độ phân nhánh mong muốn bao gồm quy trình phản ứng chuyển hóa este của tiền polyme polycarbonat thơm mang lại cấu trúc nhánh bằng hợp chất diol béo trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este. Xem tài liệu sáng chế 41 (PCT/JP2012/052988).

Ngoài ra, cần thiết là hợp chất polycarbonat thơm mà là vật liệu khởi đầu hoặc tiền polyme phải được sử dụng một cách thích hợp để sản xuất nhựa polycarbonat được polyme hóa cao bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các tính chất cụ thể như hàm lượng nhất định của các nhóm hydroxy cuối mạch.

Các phương pháp làm giảm hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch của tiền polyme polycarbonat dưới dạng vật liệu khởi đầu để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được bộc lộ trong tài liệu sáng chế 42 trong đó chất xúc tác kết hợp các hợp chất nitơ bazơ và các hợp chất kim loại kiềm hoặc kim loại kiềm thổ được sử dụng, tài liệu sáng chế 43 trong đó hợp chất este cụ thể được bổ sung, tài liệu sáng chế 44 trong đó lượng dư dieste cacbonat thơm được cho tham gia phản ứng, tài liệu sáng chế 45 trong đó các điều kiện của quy trình trung ngưng được chọn hoặc tài liệu sáng chế 46 trong đó các nhóm hydroxy cuối mạch được alkyl-ete hóa.

Như nêu trên, các phương pháp sản xuất polycarbonat được polyme hóa cao thơm thông thường có nhiều vấn đề, và vẫn có nhu cầu phát triển nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao thỏa mãn trong khi vẫn giữ được các tính chất tốt mà polycarbonat vốn có, và phương pháp cải tiến để sản xuất nhựa polycarbonat được polyme hóa cao.

Tài liệu trích dẫn

Tài liệu sáng chế

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số S50-19600

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H02-153923

Tài liệu sáng chế 3: Patent Hoa Kỳ số 5,521,275

Tài liệu sáng chế 4: Patent châu Âu số 0 595 608

Tài liệu sáng chế 5: Patent Hoa Kỳ số 5,696,222

Tài liệu sáng chế 6: Patent Nhật số 4112979

Tài liệu sáng chế 7: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2008-514754

Tài liệu sáng chế 8: Patent Nhật Bản số 4286914

Tài liệu sáng chế 9: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H06-94501

Tài liệu sáng chế 10: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-102536

Tài liệu sáng chế 11: Patent Nhật Bản số 3271353

Tài liệu sáng chế 12: Patent Nhật Bản số 3301453

Tài liệu sáng chế 13: Patent Nhật Bản số 3317555

Tài liệu sáng chế 14: Patent Hoa Kỳ số 3,166,606

Tài liệu sáng chế 15: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số S56-45945

Tài liệu sáng chế 16: Patent Nhật Bản số 3217862

Tài liệu sáng chế 17: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H05-186676

Tài liệu sáng chế 18: Patent Nhật Bản số 3141297

Tài liệu sáng chế 19: Patent Nhật Bản số 3962883

Tài liệu sáng chế 20: Patent Nhật Bản số 3785965

Tài liệu sáng chế 21: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2008-037965

Tài liệu sáng chế 22: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2008-115249

Tài liệu sáng chế 23: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H08-003397

Tài liệu sáng chế 24: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2006-509862

Tài liệu sáng chế 25: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản H06-157891

Tài liệu sáng chế 26: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H06-073280

Tài liệu sáng chế 27: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H05-140435

Tài liệu sáng chế 28: Patent Nhật Bản số 4030749

Tài liệu sáng chế 29: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2005-060540

Tài liệu sáng chế 30: Patent Nhật Bản số 2521375

Tài liệu sáng chế 31: Patent Nhật Bản số 3874671

Tài liệu sáng chế 32: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H07-173277

Tài liệu sáng chế 33: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2003-238790

Tài liệu sáng chế 34: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2004-035587

Tài liệu sáng chế 35: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2007-132596

Tài liệu sáng chế 36: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2007-039490

Tài liệu sáng chế 37: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H11-181198

Tài liệu sáng chế 38: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số S61-162520

Tài liệu sáng chế 39: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2005-113003

Tài liệu sáng chế 40: WO2011/062220

Tài liệu sáng chế 41: PCT/JP2012/052988

Tài liệu sáng chế 42: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H05-39354

Tài liệu sáng chế 43: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H06-228301

Tài liệu sáng chế 44: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H08-081552

Tài liệu sáng chế 45: Patent Nhật Bản số 3379265

Tài liệu sáng chế 46: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số H04-366128

Tài liệu

Tài liệu 1: "Polycarbonat Handbook", do Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. xuất bản, trang 344

Tài liệu 2: "Polycarbonat Resin" do Nikkan Kogyo Shimbun Ltd. xuất bản "Plastic Material" trang 144

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được sáng chế giải quyết

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế là nhằm đề xuất copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao mặc dù có trọng lượng phân tử cao, trong khi vẫn giữ được tính chất tốt mà polycarbonat vốn có mà không cần kết hợp với các nhựa hoặc các chất phụ gia khác.

Một vấn đề khác cần được giải quyết bởi sáng chế là nhằm đề xuất phương pháp sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao mà cho phép gia tăng trọng lượng phân tử của nhựa polycarbonat thơm một cách thỏa mãn trong khi vẫn giữ được tính chất tốt của nhựa.

Một vấn đề khác cần được giải quyết bởi sáng chế là nhằm đề xuất hợp

chất polycarbonat thơm mà là tiền polyme thích hợp để sản xuất polycarbonat được polyme hóa cao bằng cách sử dụng hợp chất diol béo.

Cách thức giải quyết vấn đề

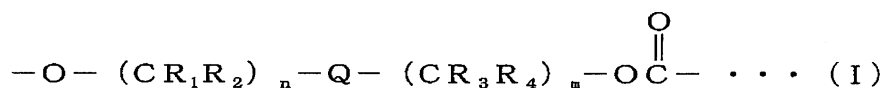
Là kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy copolyme polycarbonat được polyme hóa cao có độ chảy loãng cao có cấu trúc được tạo thành từ mạch polycarbonat thơm có ít nhất chiều dài mạch nhất định và đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo cụ thể, và do đó đã hoàn thành sáng chế.

Là kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề trên, các tác giả sáng chế cũng phát hiện thấy rằng nhựa polycarbonat không những có trọng lượng phân tử cao, độ chảy loãng cao và chất lượng tuyệt vời mà còn có hầu hết cấu trúc giống như polycarbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách và độ bền nhiệt tuyệt vời có thể đạt được bằng cách cho polycarbonat thơm phản ứng với hợp chất diol béo có cấu trúc cụ thể trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este để trùng hợp cao polycarbonat thơm và bằng cách loại bỏ ít nhất một phần cacbonat vòng được tạo thành dưới dạng sản phẩm phụ của phản ứng khỏi hệ phản ứng, và do đó đã hoàn thành sáng chế.

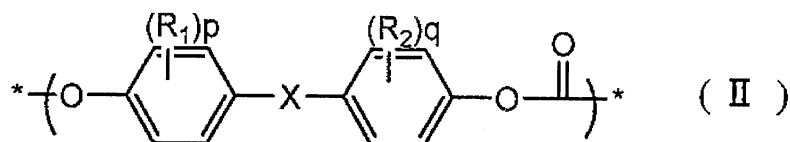
Là kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu để giải quyết các vấn đề trên, các tác giả sáng chế đã phát hiện thấy hợp chất polycarbonat thơm có hàm lượng nhất định các nhóm hydroxy cuối mạch và các nhóm phenyl cuối mạch, và do đó đã hoàn thành sáng chế.

Tức là, sáng chế đề cập đến copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao, quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao và hợp chất polycarbonat thơm như sau:

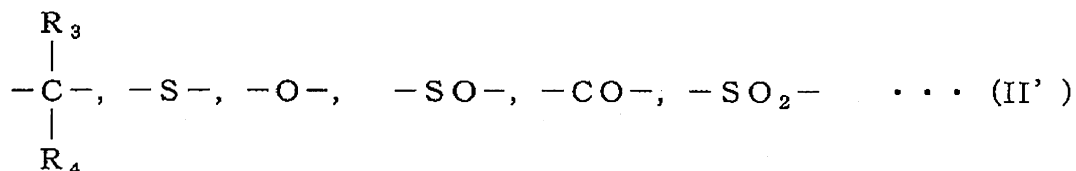
1) Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao thỏa mãn các dấu hiệu từ (a) đến (d) dưới đây mà chủ yếu được tạo thành từ đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) dưới đây thu được từ hợp chất diol béo có các nhóm hydrocarbon béo liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch và đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) dưới đây:



trong đó "Q" là nhóm hydrocacbon có ít nhất 3 nguyên tử cacbon mà có thể chứa nguyên tử khác loại; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất mỗi một trong số R_1 và R_2 và ít nhất mỗi một trong số R_3 và R_4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo nêu trên; mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10 hoặc mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 1-10 trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo,

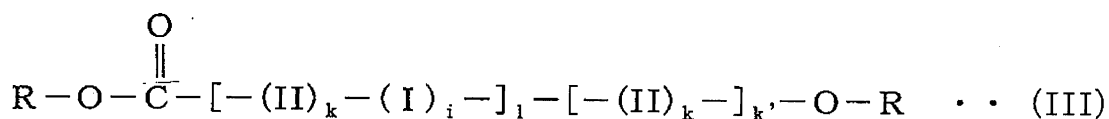


trong đó mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử halogen, nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon, mỗi "p" và "q" độc lập là số nguyên từ 0-4 và X là liên kết đơn hoặc nhóm hữu cơ hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai được thể hiện bởi các công thức chung (II') dưới đây:



trong đó mỗi R_3 và R_4 độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1-10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl có 6-10 nguyên tử cacbon, với điều kiện là R_3 và R_4 có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng béo,

(a) copolyme polycacbonat nêu trên có cấu trúc có công thức chung (III) dưới đây:



trong đó "k" là số nguyên ít nhất là 4, "i" là số nguyên ít nhất là 1, "l" là số nguyên ít nhất là 1, "k'" là số nguyên từ 0 hoặc 1, R là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm phenyl mà có thể chứa nguyên tử flo, hoặc nguyên tử hydro, với điều kiện là ít nhất 70% trọng lượng của các phân tử copolyme tính theo tổng lượng của các phân tử copolyme polycacbonat nêu trên có "i" là 1,

(b) hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là 1-30% mol và hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) là 99-70% mol tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc cấu thành copolyme polycacbonat nêu trên,

(c) copolyme polycacbonat nêu trên có trị số Q (280C, tải trọng 160kg) mà là chỉ số độ chảy loãng nằm trong khoảng từ 0,02 đến 1,0 ml/s, và

(d) copolyme polycacbonat nêu trên có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là từ 30000 đến 100000.

2) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 1), mà có chỉ số độ

nhất cấu trúc (trị số N) có công thức toán học (1) dưới đây là 1,25 hoặc thấp hơn:

$$\text{Trị số } N = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

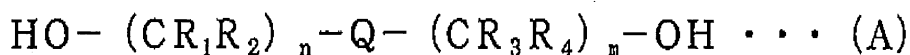
3) Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo 1), trong đó Mw và trị số Q nêu trên thỏa mãn công thức toán học (2) dưới đây:

$$4,61 \times \text{EXP}(-0,0000785 \times Mw) < Q(\text{ml/s}) \cdots (2)$$

4) Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo 1), trong đó Mw và trị số Q nêu trên thỏa mãn công thức toán học (3) dưới đây:

$$4,61 \times \text{EXP}(-0,0000785 \times Mw) < Q(\text{ml/s}) < 2,30 \times \text{EXP}(-0,0000310 \times Mw) \cdots (3)$$

5) Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo 1), trong đó hợp chất diol béo nêu trên mà tạo ra đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là hợp chất có công thức chung (A) dưới đây:



trong đó "Q" là nhóm hydrocacbon có ít nhất 3 nguyên tử cacbon mà có thể chứa nguyên tử khác loại; mỗi R₁, R₂, R₃ và R₄ độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất mỗi một trong số R₁ và R₂ và ít nhất mỗi một trong số R₃ và R₄ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo nêu trên; mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10 hoặc mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 1-10 trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo.

6) Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo 5), trong đó hợp chất diol béo nêu trên là hợp chất có công thức chung (i) dưới đây:



trong đó Q_1 là nhóm hydrocacbon có 6-40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon; mỗi " $n1$ " và " $m1$ " độc lập là số nguyên từ 1-10.

7) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 6), trong đó hợp chất diol béo nêu trên 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, 9,9'-bis(hydroxymethyl)florene, 9,9'-bis(hydroxyethyl)florene, floren glycol và floren dietanol.

8) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 5), trong đó hợp chất diol béo nêu trên là hợp chất có công thức chung (ii) dưới đây:



trong đó Q_2 là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 3-40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon; mỗi " $n2$ " và " $m2$ " độc lập là số nguyên từ 0-10.

9) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 8), trong đó Q_2 đã nêu là nhóm hydrocacbon béo mạch nhánh có 6-40 nguyên tử cacbon mà không chứa các vòng dị vòng.

10) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 9), trong đó hợp chất diol béo nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-ethyl-2-methylpropan-1,3-diol, 2,2-diethylpropan-1,3-diol và 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol

11) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 5), trong đó hợp chất

diol béo nêu trên là hợp chất có công thức chung (iii) dưới đây:



trong đó Q_3 là nhóm hydrocacbon vòng có 6-40 nguyên tử cacbon; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon; mỗi " $n3$ " và " $m3$ " độc lập là số nguyên từ 0-10.

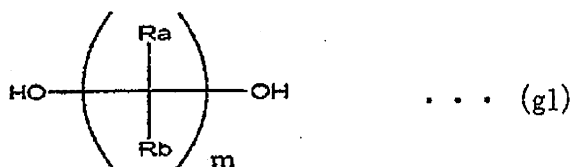
12) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo 11), trong đó hợp chất diol béo nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm pentaxyclopentadecandimetanol, 1,4-xyclohexandimetanol, 1,3-adamantandimetanol, decalin-2,6-dimetanol và trixyclodecanedimetanol.

13) Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm bất kỳ trong số các mục từ 5) đến 12), trong đó hợp chất diol béo nêu trên có điểm nóng chảy là 240°C hoặc cao hơn.

14) Sản phẩm đúc được đúc theo phương pháp được chọn từ nhóm bao gồm đúc phun, đúc thổi, đúc ép đùn, đúc thổi phun, đúc quay và đúc ép bằng cách sử dụng copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo mục 1).

15) Sản phẩm đúc được chọn từ nhóm bao gồm sản phẩm tấm hoặc sản phẩm màng được tạo bởi copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo mục 1).

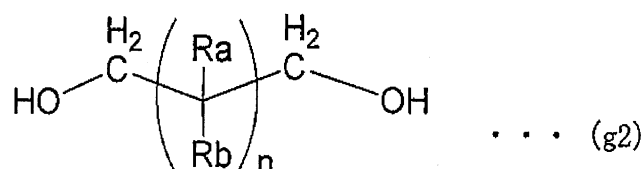
16) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao mà bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có công thức chung (g1) sau đây trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este để làm tăng trọng lượng phân tử:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "m" là số nguyên từ 1-30.

17) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo mục 16), trong đó "m" đã nêu trong công thức chung (g1) là số nguyên từ 2-8.

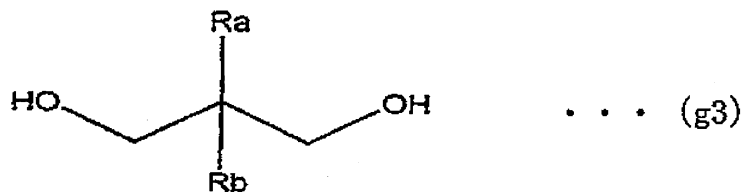
18) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo mục 16), trong đó hợp chất diol béo nêu trên có công thức chung (g1) là hợp chất có công thức chung (g2) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "n" là số nguyên từ 1-28.

19) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo mục 18), trong đó "n" đã nêu trong công thức chung (g2) là số nguyên từ 1-6.

20) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo mục 18), trong đó hợp chất diol béo nêu trên có công thức chung (g2) là hợp chất có công thức chung (g3) sau đây:



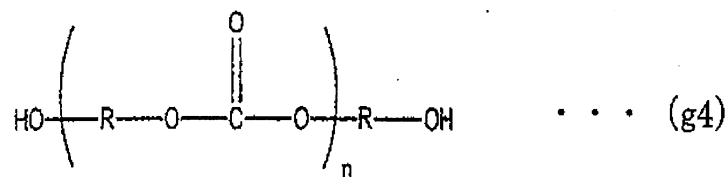
trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

21) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo 20), trong đó mỗi Ra và Rb nêu trên độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon.

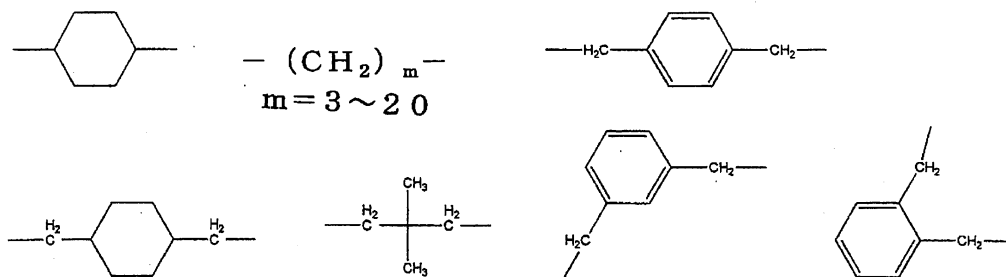
22) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo mục 20), trong đó mỗi Ra và Rb nêu trên độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon.

23) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo mục 22), trong đó hợp chất diol béo nêu trên được chọn từ nhóm bao gồm 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-ethyl-2-methylpropan-1,3-diol, 2,2-diethylpropan-1,3-diol và 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol.

24) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao mà bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có công thức chung (g4) sau đây trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este để làm tăng trọng lượng phân tử:



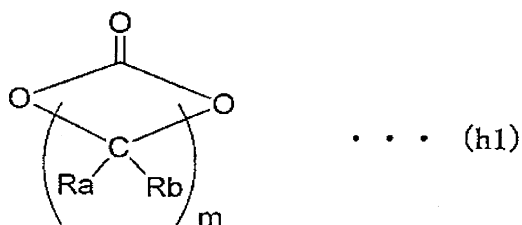
trong đó R là nhóm hydrocacbon hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm các cấu trúc được thể hiện bởi các công thức sau đây và "n" là số nguyên từ 1-20:



25) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo 24), trong đó R trong công thức chung (g4) là nhóm hydrocacbon hóa trị hai được thể hiện bởi $-(CH_2)_m-$ trong đó "m" là số nguyên từ 3-20 hoặc $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, và "n" là số nguyên từ 1-3.

26) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), mà bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo nêu trên và quy trình loại bỏ cacbonat vòng trong đó ít nhất một phần cacbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ trong quy trình polyme hóa cao được loại bỏ khỏi hệ phản ứng.

27) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo 26), trong đó cacbonat vòng nêu trên là hợp chất có công thức chung (h1) sau đây:

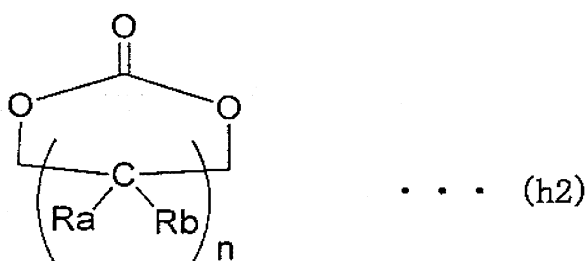


trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "m" là số nguyên từ 1-30.

28) Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo

27), trong đó “m” đã nêu trong công thức chung (h1) là số nguyên từ 2-8.

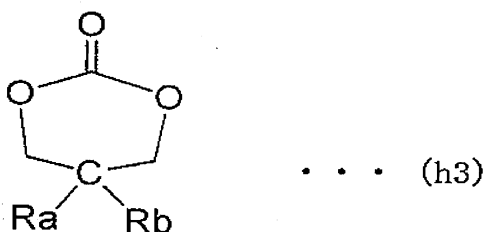
29) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thom được polyme hóa cao theo 27), trong đó cacbonat vòng nêu trên có công thức chung (h1) là hợp chất có công thức chung (h2) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "n" là số nguyên từ 1-28.

30) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thom được polyme hóa cao theo 29), trong đó “n” đã nêu trong công thức chung (h2) là số nguyên từ 1-6.

31) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thom được polyme hóa cao theo 29), trong đó cacbonat vòng nêu trên có công thức chung (h2) là hợp chất có công thức chung (h3) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

32) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thom được polyme hóa cao theo 31), trong đó mỗi Ra và Rb nêu trên độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl

mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon.

33) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), trong đó hợp chất diol béo nêu trên được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 mol trên mỗi mol tổng lượng nhóm cuối mạch của polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao.

34) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), trong đó polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao nêu trên được chặn cuối mạch ít nhất một phần.

35) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), trong đó polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao nêu trên là tiền polyme được chặn cuối mạch thu được bởi phản ứng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat.

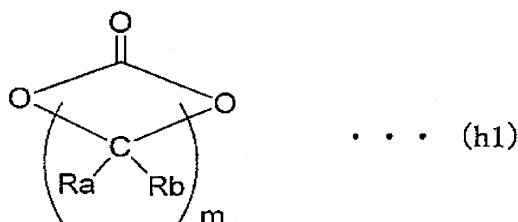
36) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), trong đó polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao nêu trên có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là 1,500 ppm hoặc thấp hơn.

37) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), trong đó khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao sau phản ứng trong quy trình polyme hóa cao được tăng thêm 5000 hoặc nhiều hơn so với khối lượng phân tử trung bình khối của polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao.

38) Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 16) hoặc 24), trong đó khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao nằm trong khoảng từ 5000 đến 60000.

39) Chế phẩm nhựa polycarbonat bao gồm nhựa polycarbonat thơm được

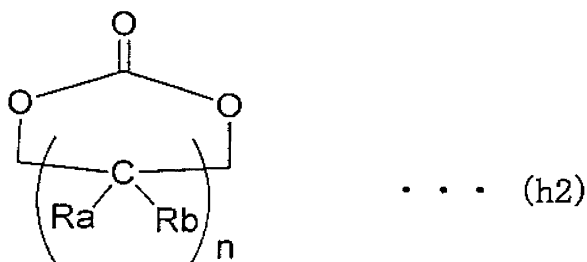
polyme hóa cao thu được theo quy trình theo 16) hoặc 24) làm thành phần chính và polycarbonat vòng có công thức chung (h1) sau đây với lượng không nhiều hơn 3000 ppm:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "m" là số nguyên từ 1-30.

40) Chế phẩm nhựa polycarbonat theo 39), trong đó "m" đã nêu trong công thức chung (h1) là số nguyên từ 2-8.

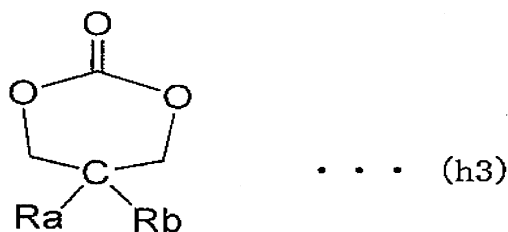
41) Chế phẩm nhựa polycarbonat theo 39), trong đó cacbonat vòng nêu trên có công thức chung (h1) là hợp chất có công thức chung (h2) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "n" là số nguyên từ 1-28.

42) Chế phẩm nhựa polycarbonat theo 41), trong đó "n" đã nêu trong công thức chung (h2) là số nguyên từ 1-6.

43) Chế phẩm nhựa polycarbonat theo 41), trong đó cacbonat vòng nêu trên có công thức chung (h2) là hợp chất có công thức chung (h3) sau đây:



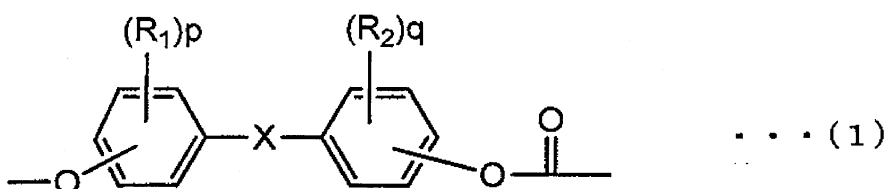
trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

44) Chế phẩm nhựa polycacbonat theo 43), trong đó mỗi Ra và Rb nêu trên độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon.

45) Chế phẩm nhựa polycacbonat theo 39), trong đó nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao đã nêu có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) có công thức toán học (1) dưới đây bằng 1,25 hoặc thấp hơn:

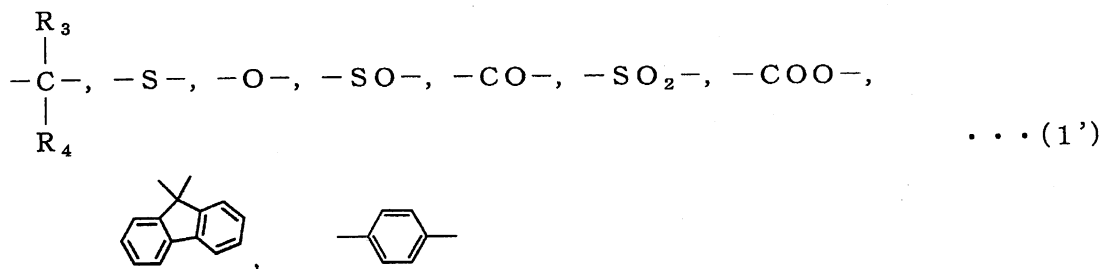
$$\text{Trị số } N = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

46) Hợp chất polycacbonat thơm thỏa mãn các dấu hiệu từ (A) đến (C) dưới đây mà chủ yếu được tạo thành từ đơn vị cấu trúc có công thức chung (1) dưới đây



trong đó mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử halogen, nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon, mỗi “p” và “q” độc lập là số nguyên từ 0-4 và X là liên kết đơn hoặc nhóm được chọn từ

nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai có công thức chung (1') dưới đây:



trong đó mỗi R_3 và R_4 độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1-10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl có 6-10 nguyên tử cacbon, với điều kiện là R_3 và R_4 có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng béo,

- (A) hợp chất polycarbonat thơm đã nêu có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) từ 5000 đến 60000,
- (B) hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là không nhiều hơn 1500 ppm và
- (C) hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch là không ít hơn 2% mol.

47) Hợp chất polycarbonat thơm theo 46), mà thu được bằng cách cho phản ứng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat với tỷ lệ [dieste cacbonat]/[hợp chất dihydroxy thơm]=1,0-1,3 (tỷ lệ mol) trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este.

48) Hợp chất polycarbonat thơm theo 46) hoặc 47), mà có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) là 1,25 hoặc thấp hơn.

49) Hợp chất polycarbonat thơm theo 46) hoặc 47), mà có cấu trúc nhánh được tạo ra bằng cách sử dụng tác nhân tạo nhánh và có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) cao hơn 1,25.

50) Vật liệu tiền polyme để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó tiền polyme polycarbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có các nhóm hydrocacbon béo

liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch dưới áp suất giảm trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este, mà bao gồm hợp chất polycarbonat thơm đã nêu theo 46) hoặc 47) làm thành phần chính và monome cacbonat còn lại với lượng là 3000 ppm hoặc thấp hơn.

51) Vật liệu tiền polyme để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo 50), trong đó hợp chất diol béo nêu trên là hợp chất có công thức chung (A) dưới đây:



trong đó "Q" là nhóm hydrocacbon có ít nhất 3 nguyên tử cacbon mà có thể chứa nguyên tử khác loại; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất mỗi một trong số R_1 và R_2 và ít nhất mỗi một trong số R_3 và R_4 là độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo nêu trên; mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10 hoặc mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 1-10 trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo.

Hiệu quả của sáng chế

Copolymer polycarbonat theo sáng chế có cấu trúc được tạo bởi mạch polycarbonat thơm có ít nhất chiều dài mạch nhất định và đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo cụ thể, và nó có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao, và ngoài ra, trị số N thấp mà có nghĩa là nó chắc chắn không chứa cấu trúc nhánh.

Trước đây loại copolymer polycarbonat có đặc trưng như vậy là đã được biết. Mặc dù copolymer có đơn vị hình thành polycarbonat thơm thu được từ hợp chất dihydroxy thơm và đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo có thể là đã biết, khi nó không có cấu trúc cụ thể như được mô tả bởi sáng

chế như được tạo bởi mạch polycarbonat thơm có chiều dài mạch nhất định và đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo cụ thể, nó sẽ không thỏa mãn đồng thời các điều kiện trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao. Thậm chí phương pháp cải thiện độ chảy loãng bằng cách sử dụng các chất phụ gia cũng không có khả năng đạt được độ chảy loãng cao một cách dễ dàng trong khi vẫn duy trì các đặc tính tốt mà nhựa polycarbonat vốn có.

Copolymer polycarbonat theo sáng chế có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao mà không sử dụng các chất phụ gia trong khi vẫn duy trì các đặc tính hữu ích mà nhựa polycarbonat vốn có như độ bền vật lý như độ bền va chạm, chống bào mòn và chống nứt ứng suất, màu sắc vừa ý, các tính chất quang, hấp thụ nước cân bằng thấp, độ bền nhiệt, độ ổn định phương hướng, độ trong, bền với thời tiết, bền thủy phân và lâu cháy. Ngoài ra, copolymer polycarbonat của sáng chế không chỉ có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao mà còn có trị số N thấp mà có nghĩa là nó chắc chắn không có các kết cấu phân nhánh và/hoặc các kết cấu khác.

Theo quy trình mới để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polymer hóa cao, polycarbonat thơm (= tiền polymer) được cho phản ứng với hợp chất diol béo có cấu trúc cụ thể để được polymer hóa cao, và đồng thời, hợp chất diol béo nêu trên được loại bỏ khỏi hệ phản ứng dưới dạng cacbonat vòng. Kết quả là, thu được từ đó hợp chất diol béo chắc chắn không được đưa vào mạch chính của nhựa polycarbonat thơm được polymer hóa cao.

Do đó, vì nhựa polycarbonat thơm được polymer hóa cao thu được từ đó chắc chắn không có phần liên kết vẫn giữ lại trong mạch chính, kết cấu của nó hầu như là giống với polycarbonat thu được bằng cách trung hợp phân cách hoặc trùng hợp nóng chảy thông thường. Ví dụ, khi tiền polymer polycarbonat thơm thu được bằng cách sử dụng bisphenol A (BPA) dưới dạng hợp chất dihydroxy thơm được đưa vào quy trình sản xuất theo sáng chế, sẽ thu được polycarbonat hầu như có cùng kết cấu hóa học với nhựa polycarbonat thông thường thu được từ bisphenol A (BPC-PC).

Nhựa polycarbonat thu được từ đó không chỉ có cùng các đặc tính như các polycarbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách thông thường, mà còn có các lợi ích về chất lượng như có độ phân nhánh thấp và lượng nhỏ các kết cấu loại khác nhờ việc tiến hành polyme hóa cao một cách nhanh chóng bằng cách sử dụng hợp chất diol béo làm tác nhân liên kết. Ngoài ra, nó cải thiện đáng kể độ bền nhiệt hoặc độ ổn định nhiệt dưới nhiệt độ cao, mà gây ra bởi việc không chứa đơn vị thu được từ tác nhân liên kết chỉ bao gồm hợp chất diol béo trong mạch chính.

Hợp chất polycarbonat thơm có các đặc tính cuối mạch cụ thể và là thích hợp để sản xuất nhựa polycarbonat bằng phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo cụ thể có các nhóm hydrocarbon béo liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch.

Phản ứng giữa hợp chất polycarbonat thơm có các đặc trưng cụ thể như nêu trên với hợp chất diol béo cụ thể thông qua phản ứng chuyển hóa este cho phép gia tăng trọng lượng phân tử của nhựa polycarbonat thơm một cách thỏa mãn theo phương pháp đơn giản trong khi vẫn duy trì chất lượng tốt của nhựa. Đặc biệt, copolyme polycarbonat được polyme hóa cao có độ chảy loãng cao chắc chắn không chứa cấu trúc phân nhánh có thể được sản xuất mà không sử dụng các chất phụ gia.

Trong trường hợp đưa cấu trúc phân nhánh vào hợp chất polycarbonat thơm bằng cách sử dụng lượng định trước tác nhân tạo nhánh, nhựa polycarbonat thơm có độ phân nhánh mong muốn có thể được sản xuất dễ dàng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 thể hiện biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ (A) của copolyme polycarbonat thu được theo ví dụ 1.

Fig.2 thể hiện biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ (B) của copolyme polycarbonat thu được theo ví dụ 1.

Fig.3 thể hiện biểu đồ thể hiện mối quan hệ giữa M_w và trị số Q (280°C , tải trọng 160kg) của các polycarbonat thu được theo các ví dụ 1-19 và các ví dụ so sánh 1-5.

Fig.4 thể hiện biểu đồ thể hiện mối quan hệ giữa M_w và trị số N của các polycarbonat thu được theo các ví dụ 1-19 và các ví dụ so sánh 1-5.

Fig.5 thể hiện biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ của sản phẩm phản ứng thu được theo ví dụ 20.

Fig.6 thể hiện biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ của nhựa thu được theo ví dụ 20.

Fig.7 thể hiện biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ của tiền polyme polycarbonat thơm thu được theo ví dụ 34.

Mô tả chi tiết sáng chế

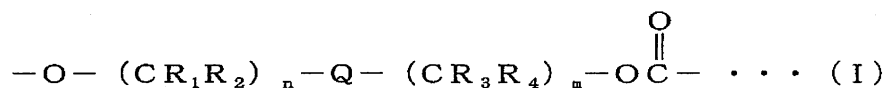
I. Copolymer Polycarbonat có độ chảy loãng cao

Copolymer polycarbonat có độ chảy loãng cao về cơ bản được tạo bởi đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) nêu trên và đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) nêu trên.

(1) Đơn vị cấu trúc có công thức (I)

Đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) thu được từ hợp chất diol béo. Thuật ngữ "hợp chất diol béo" theo sáng chế có nghĩa là hợp chất diol có các nhóm hydrocarbon béo liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch. Thuật ngữ "nhóm hydroxy cuối mạch" có nghĩa là nhóm hydroxy mà góp phần tạo thành liên kết cacbonat giữa hợp chất diol béo và hợp chất polycarbonat thơm (= tiền polyme) bởi phản ứng chuyển hóa este.

Các ví dụ của các nhóm hydrocarbon béo bao gồm nhóm alkylen và nhóm cycloalkylen mà có thể được thế một phần bằng các nhóm thơm, các nhóm chứa vòng dị vòng hoặc tương tự.



Trong công thức chung (I) nêu trên (I), "Q" là nhóm hydrocacbon có ít nhất 3 nguyên tử cacbon mà có thể chứa các nguyên tử khác loại. Giới hạn dưới của số cacbon của nhóm hydrocacbon đã nêu là 3, tốt hơn là 6 và tốt hơn nữa là 10, và giới hạn trên của nó tốt hơn là 40, tốt hơn nữa là 30 và tốt nhất là 25.

Các ví dụ về các nguyên tử khác loại bao gồm nguyên tử oxy (O), nguyên tử lưu huỳnh (S), nguyên tử nitơ (N), nguyên tử flo (F) và nguyên tử silic (Si). Trong số chúng, nguyên tử oxy (O) và nguyên tử lưu huỳnh (S) là được ưu tiên nhất

Nhóm hydrocacbon có thể là mạch thẳng (thẳng), nhánh hoặc vòng. "Q" có thể chứa cấu trúc vòng như vòng thơm và vòng dị vòng.

Trong công thức chung (I) nêu trên, mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-10 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 6-10 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ về các nhóm hydrocacbon béo bao gồm nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh và nhóm xycloalkyl. Các ví dụ về các nhóm alkyl bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm i-butyl, nhóm t-butyl, nhóm n-amyl, nhóm isoamyl, nhóm n-hexyl, và nhóm isohexyl. Các ví dụ về các nhóm xycloalkyl bao gồm nhóm xyclohexyl. Các ví dụ về cá nhóm hydrocacbon thơm bao gồm nhóm phenyl và nhóm naphtyl.

Về mặt này, ít nhất mỗi một trong số R_1 và R_2 và ít nhất mỗi một trong số R_3 và R_4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo.

Tốt hơn là, mỗi trong số từ R_1 đến R_4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-10 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ được ưu tiên hơn về các nhóm hydrocacbon béo bao gồm nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh. Các ví dụ được ưu tiên hơn về các nhóm alkyl bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm i-butyl, nhóm t-butyl và nhóm isoamyl.

Được ưu tiên nhất là tất cả R_1 , R_2 , R_3 và R_4 đều là các nguyên tử hydro. Tức là, hợp chất diol béo mà có thể thu được cấu trúc có công thức chung (I) nêu trên tốt hơn là hợp chất diol bậc một, và tốt hơn nữa là hợp chất diol bậc một ngoại trừ hợp chất diol béo mạch thẳng.

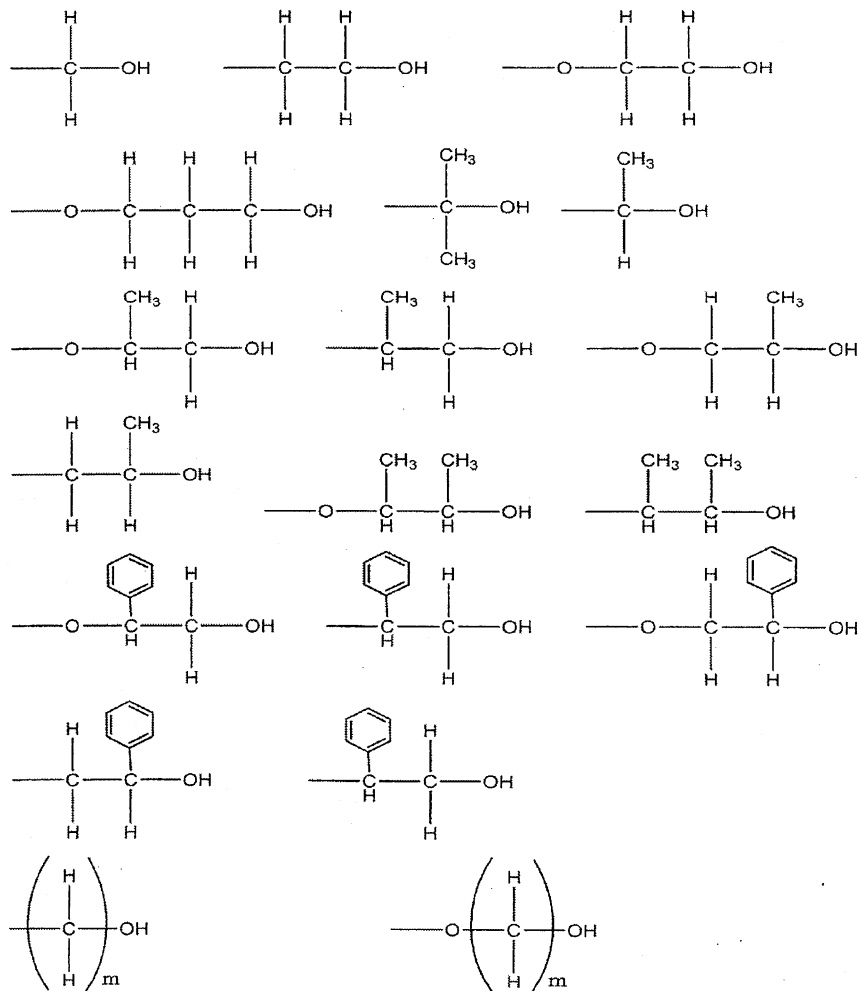
Trong công thức chung (I), mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10, tốt hơn là số nguyên từ 0-4.

Trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch, mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 1-10, tốt hơn là số nguyên từ 1-4.

Hợp chất diol béo mà có thể tạo ra cấu trúc có công thức chung (I) nêu trên là hợp chất dihydric có công thức chung (I') dưới đây có các nhóm hydroxy rượu. Trong công thức chung (I'), những gì "Q", R_1 - R_4 , n và m thể hiện là giống như trong công thức chung (I) nêu trên.

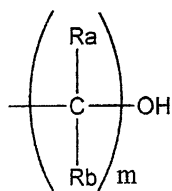


Các ví dụ về các cấu trúc cuối mạch " $HO-(CR_1R_2)_n-$ " và " $-(CR_3R_4)_m-OH$ " bao gồm các cấu trúc sau:

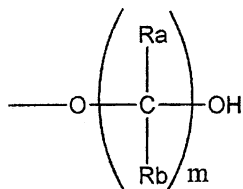


“m” là số nguyên ít nhất là 1

“m” là số nguyên ít nhất là 1

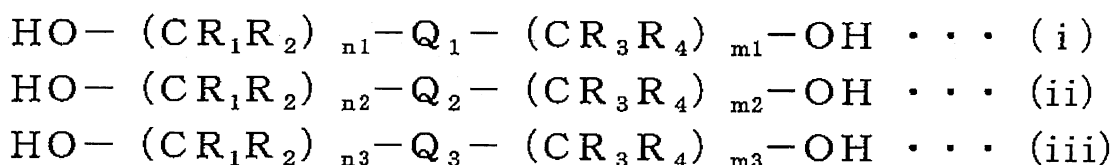


Mỗi Ra và Rb là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm phenyl hoặc nhóm naptyl. "m" là số nguyên là 1 hoặc lớn hơn



Mỗi Ra và Rb là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm phenyl hoặc nhóm naptyl. "m" là số nguyên là 1 hoặc lớn hơn

Các ví dụ được ưu tiên hơn về các hợp chất diol béo được sử dụng trong sáng chế bao gồm các rượu dihydric có các nhóm hydroxy rượu được thể hiện bởi các công thức (i) đến (iii) sau đây:



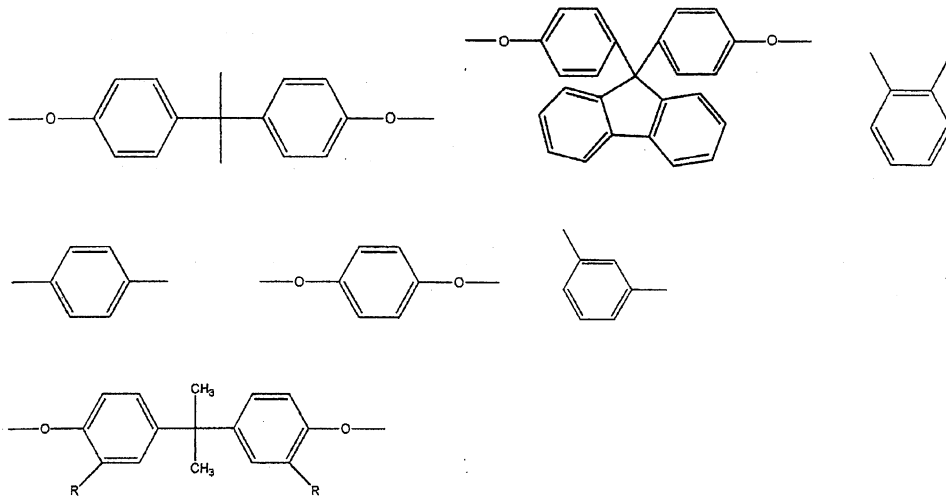
Trong công thức (i) trên đây, Q₁ là nhóm hydrocacbon có 6-40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm, tốt hơn là nhóm hydrocacbon có 6-30 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm. Q₁ có thể chứa ít nhất một nguyên tử khác loại được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử oxy (O), nguyên tử lưu huỳnh (S), nguyên tử nitơ (N), nguyên tử flo (F) và nguyên tử silic (Si).

Trong công thức (i), mỗi "n1" và "m1" độc lập là số nguyên từ 1-10, tốt hơn là số nguyên từ 1-4.

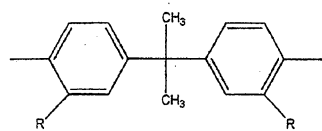
Các ví dụ về các vòng thơm bao gồm nhóm phenyl, nhóm biphenyl,

nhóm florenyl và nhóm naphthyl.

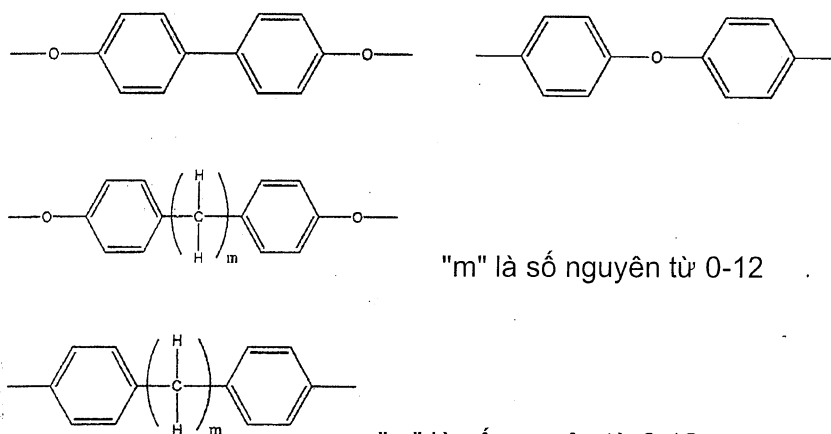
Các ví dụ về Q_1 bao gồm các nhóm được thể hiện bởi các công thức cấu tạo sau:



R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl

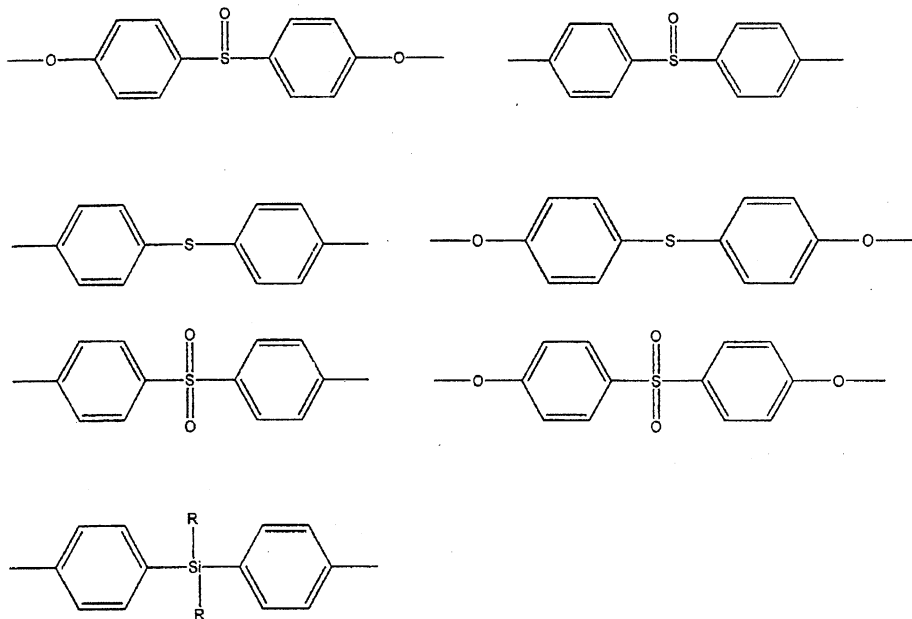


R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl

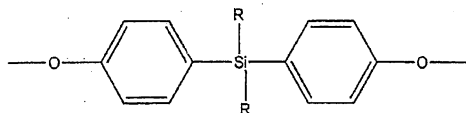


"m" là số nguyên từ 0-12

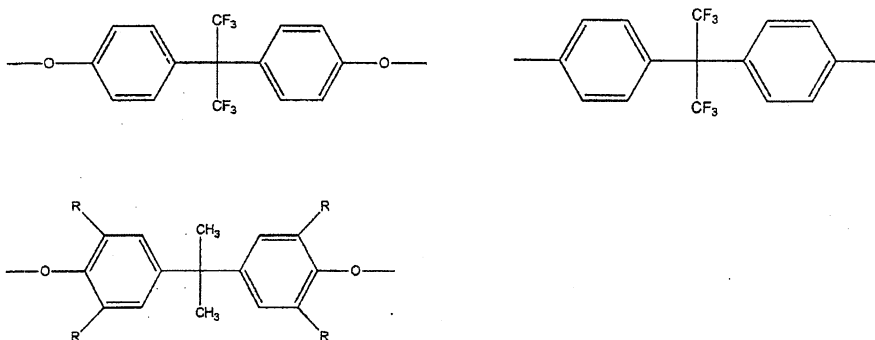
"m" là số nguyên từ 0-12



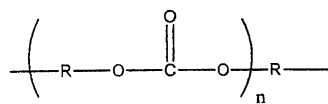
R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-10 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.



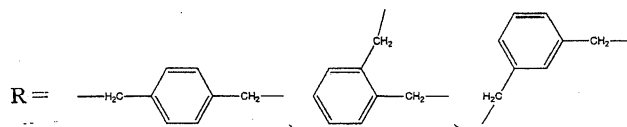
R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-10 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.

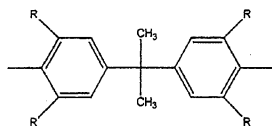


R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-10 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.

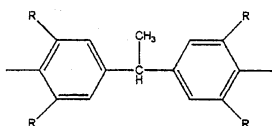
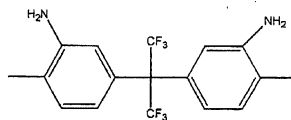
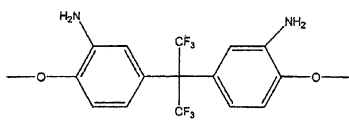


"n" là số nguyên từ 1-20, tốt hơn là 1-2.

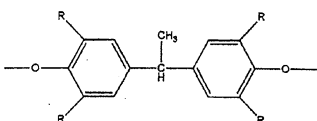




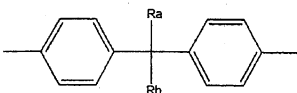
R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-10 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.



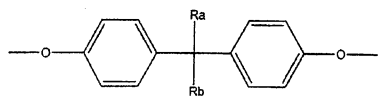
R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.



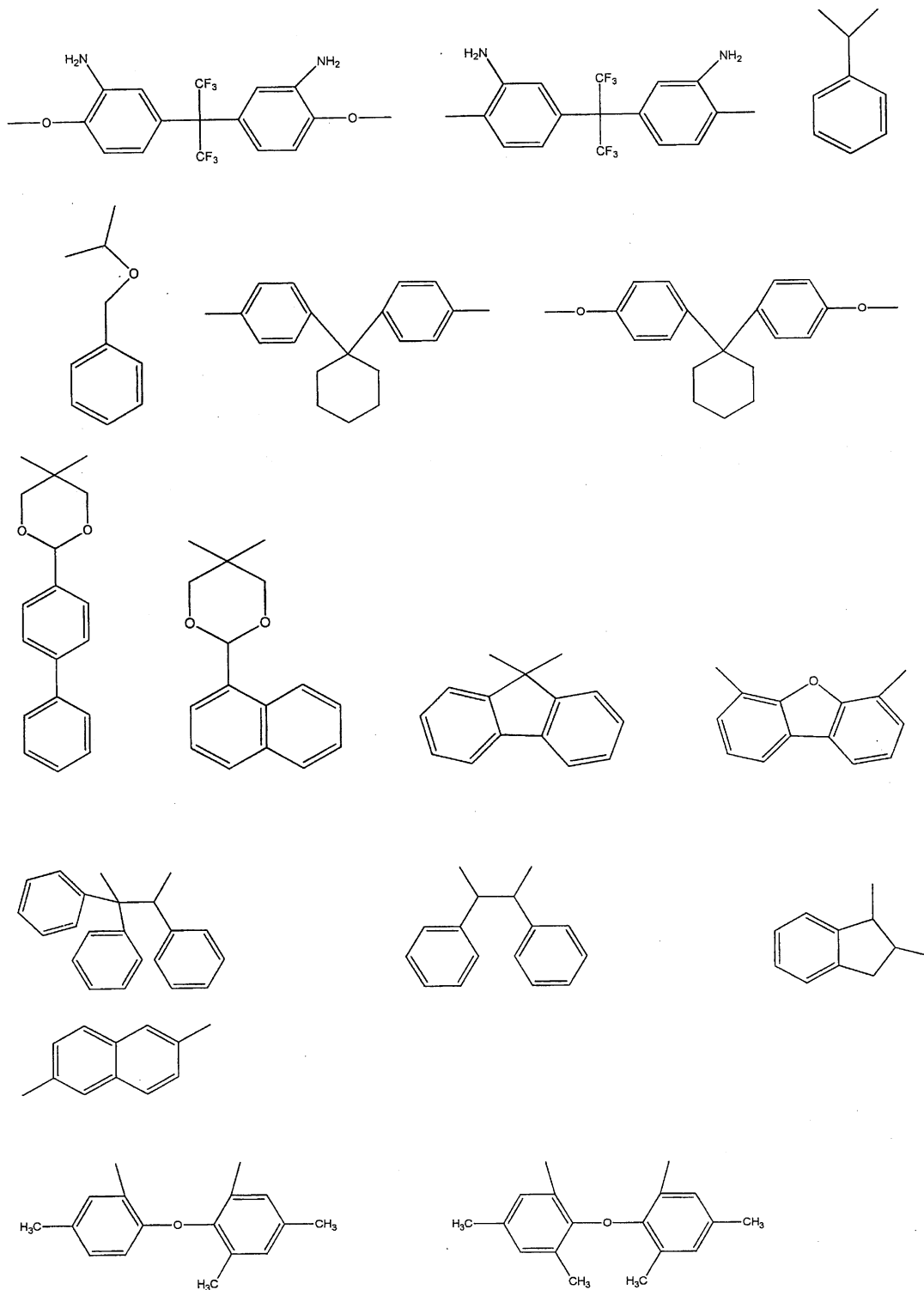
R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.



Ra là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl. Rb là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.



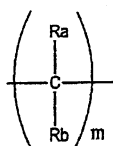
Ra là nguyên tử hydro hoặc nhóm metyl. Rb là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30 nguyên tử cacbon, nhóm xyclohexyl hoặc nhóm phenyl.



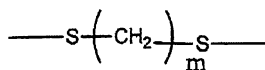
Trong công thức (ii) trên đây, Q_2 là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 3-40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng, tốt hơn là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 3-30 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng. Q_2 có thể chứa ít nhất một nguyên tử

khác loại được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử oxy (O), nguyên tử lưu huỳnh (S), nguyên tử nitơ (N), nguyên tử flo (F) và nguyên tử silic (Si). Mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10, tốt hơn là số nguyên từ 0-4.

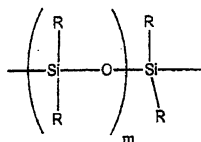
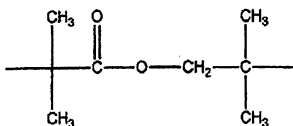
Các ví dụ về Q_2 bao gồm các nhóm được thể hiện bởi các công thức cấu tạo sau, trong đó, trong trường hợp mà các cấu trúc sau có mức phân bố trọng lượng phân tử, tốt hơn là lựa chọn các cấu trúc có trung bình 6-40 nguyên tử cacbon dựa vào trọng lượng phân tử trung bình:



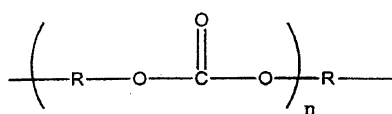
Mỗi Ra và Rb là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng mà có thể được thể bằng -NH_2 hoặc -F . "m" là số nguyên từ 1-30



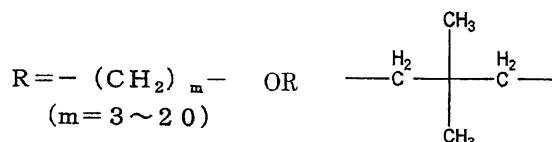
"m" là số nguyên từ 1-30



R là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl. "m" là số nguyên từ 1-30



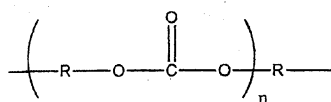
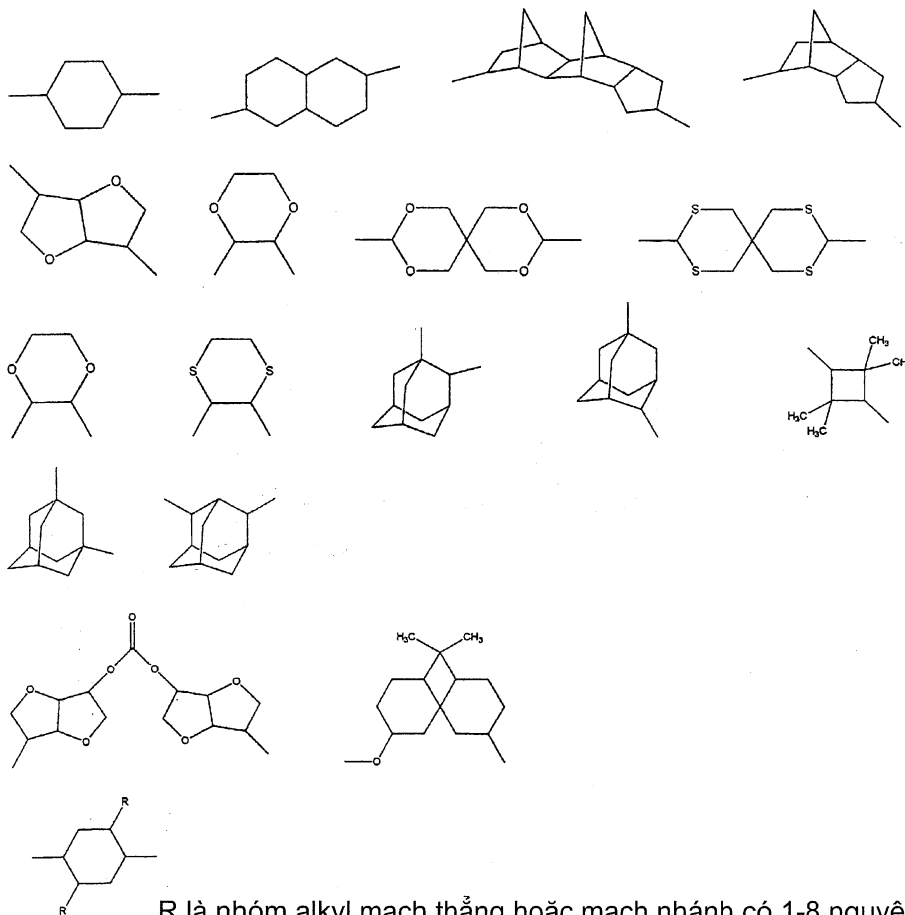
"n" là số nguyên từ 1-20, tốt hơn là 1-2.



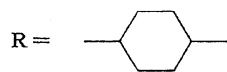
Ngoài các cấu trúc trên, polycaprolacton, poly(1,4-butandioladipat)diol và poly(1,4-butandiol-suxinat)diol có thể được bao hàm.

Trong công thức (iii) trên, Q_3 là nhóm hydrocacbon vòng hoặc nhóm xycloalkylen có 6-40 nguyên tử cacbon, tốt hơn là có 6-30 nguyên tử cacbon. Mỗi "n3" và "m3" độc lập là số nguyên từ 0-10, tốt hơn là số nguyên từ 1-4. Các ví dụ về các nhóm xycloalkylen bao gồm nhóm xyclohexylen, nhóm bixyclodecanyl và nhóm trixyclodecanyl.

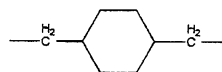
Các ví dụ về Q_3 bao gồm các nhóm được thể hiện bởi các công thức cấu tạo sau:



"n" là số nguyên từ 1-20, tốt hơn là 1-2.



OR



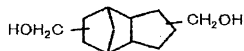
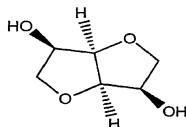
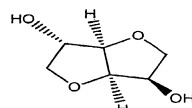
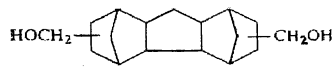
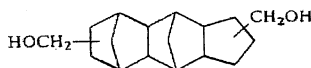
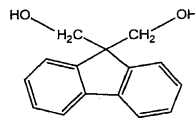
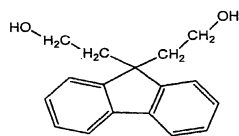
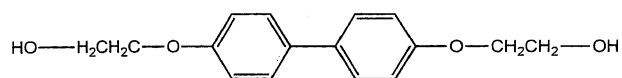
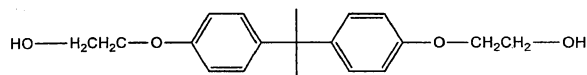
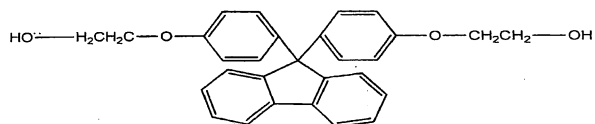
Trong các công thức (i) đến (iii) trên đây, mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-10 nguyên tử cacbon, và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 6-10 nguyên tử cacbon. Các ví dụ về R_1 đến R_4 là giống như trong công thức chung (I) nêu trên.

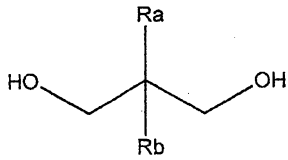
Trong số các hợp chất diol béo có công thức bất kỳ trong số các công thức (i) đến (iii), tốt hơn là sử dụng hợp chất được thể hiện bởi các công thức (i) hoặc (ii). Tốt nhất là sử dụng hợp chất có công thức (ii).

Ngoài ra, trong số các hợp chất diol béo có công thức chung (I'), tốt hơn

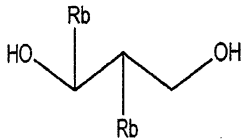
là sử dụng hợp chất diol bậc một. Tốt hơn nữa là sử dụng hợp chất diol bậc một ngoại trừ hợp chất diol béo mạch thẳng.

Các ví dụ về các hợp chất diol béo có công thức chung (I') có thể sử dụng bao gồm các hợp chất được thể hiện bởi các công thức cấu tạo sau:

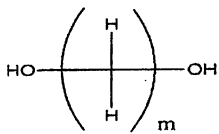




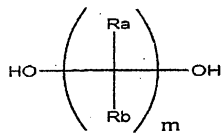
Mỗi Ra và Rb một cách độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1-30 nguyên tử cacbon, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl



Mỗi Ra và Rb một cách độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1-30 nguyên tử cacbon, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl

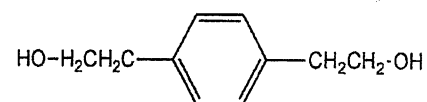
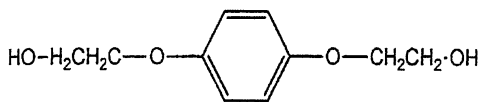
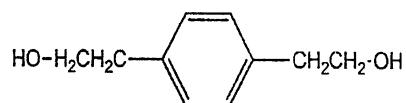
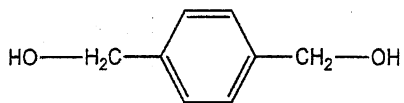


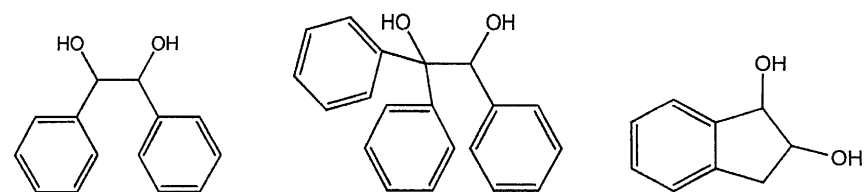
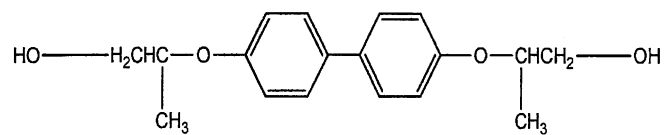
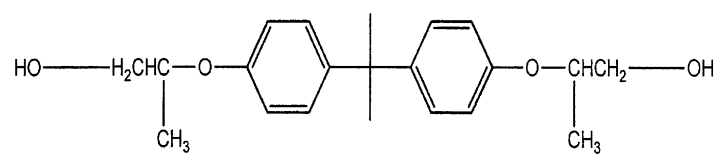
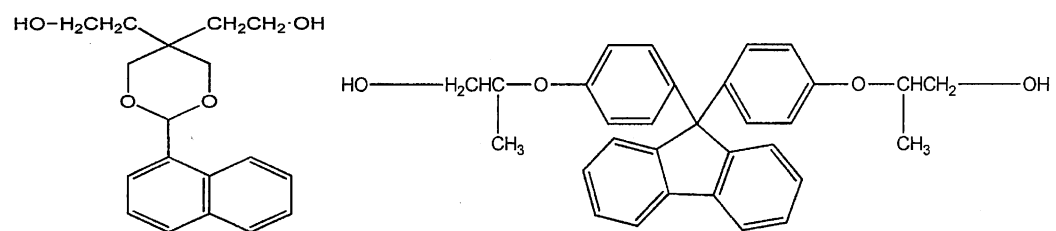
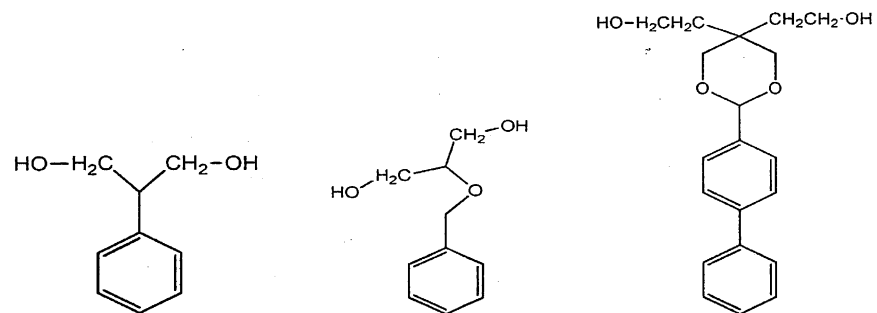
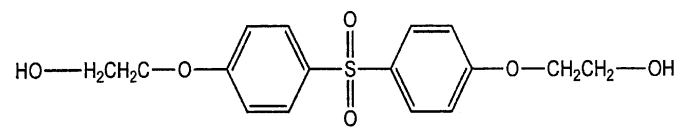
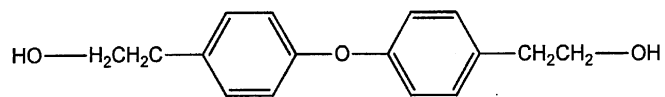
"m" là số nguyên từ 4-30.

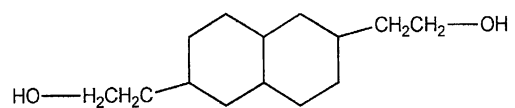
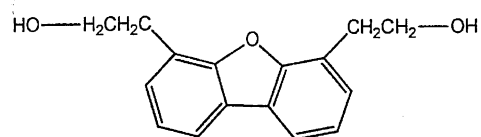
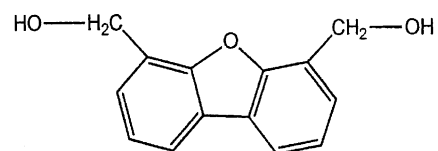
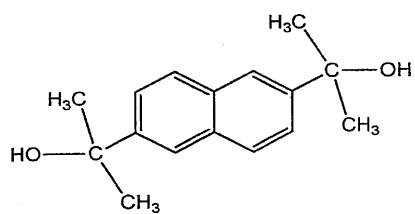
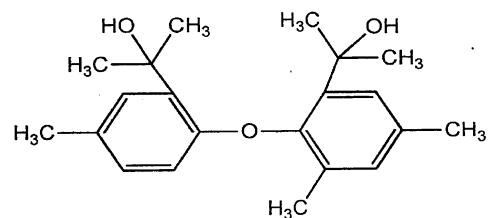
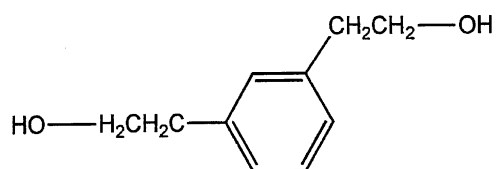
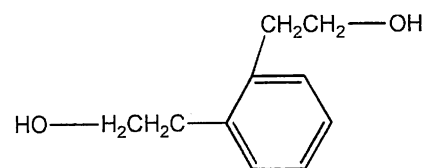
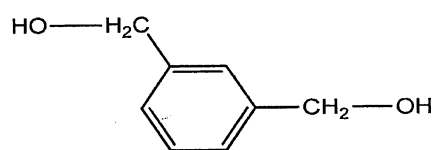
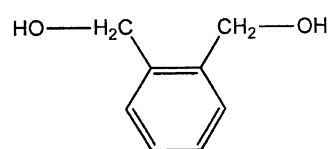
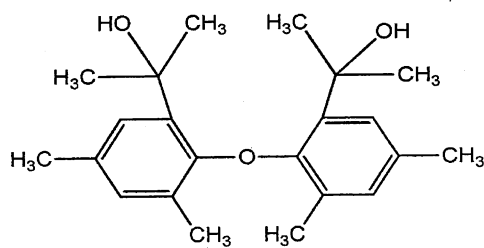
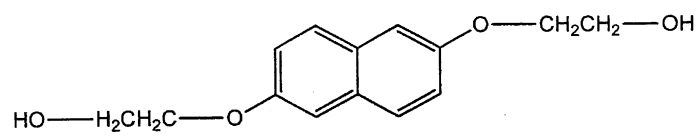
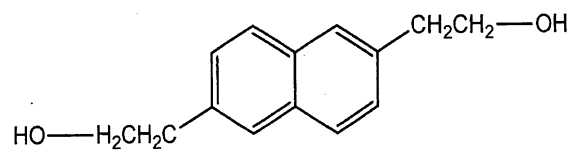
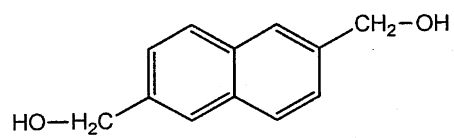


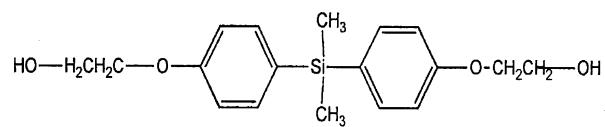
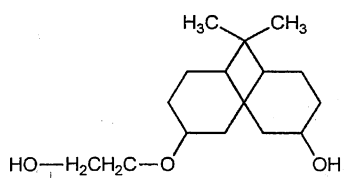
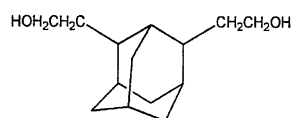
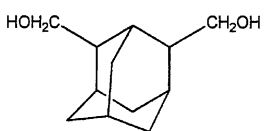
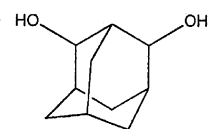
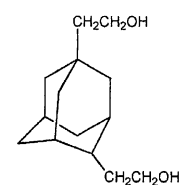
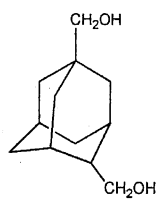
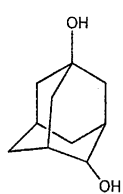
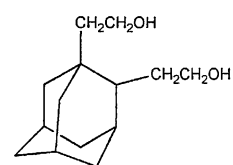
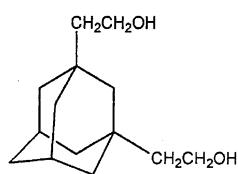
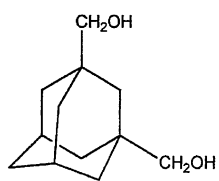
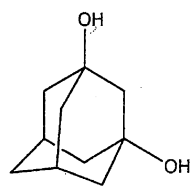
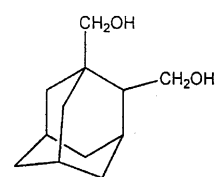
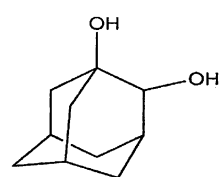
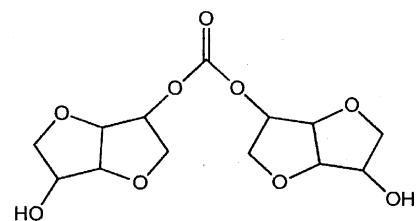
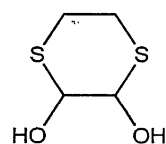
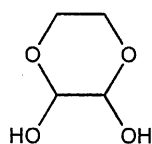
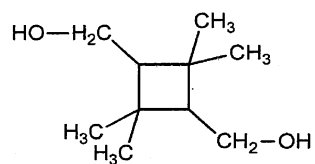
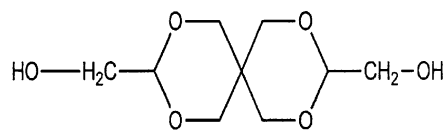
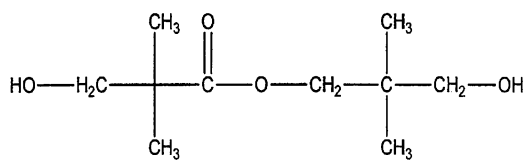
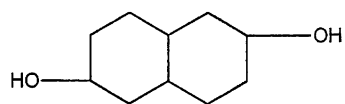
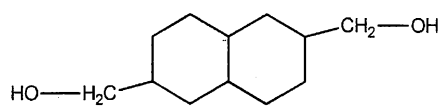
Mỗi Ra và Rb một cách độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng có 1-12, tốt hơn là 1-4 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

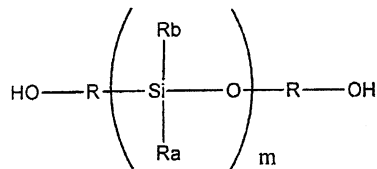
"m" là số nguyên từ 1-30



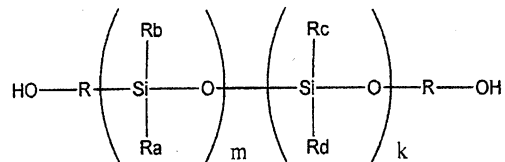




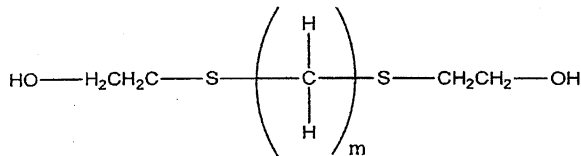




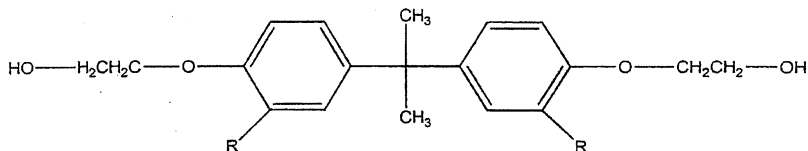
R là nhóm alkyl 1-10C. Mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng 1-12C, tốt hơn là 1-4C hoặc nhóm phenyl. "m" là số nguyên từ 1-10, tốt hơn là 1-5



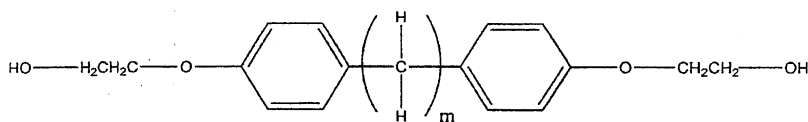
R là nhóm alkyl 1-10C. Mỗi Ra, Rb, Rc và Rd độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch nhánh hoặc mạch thẳng 1-12C, tốt hơn là 1-4C hoặc nhóm phenyl. "m" và "k" là số nguyên từ 1-10, tốt hơn là 1-5



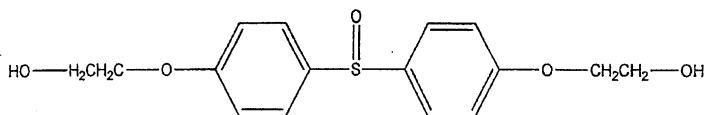
"m" là số nguyên từ 1-10, tốt hơn là 1-5

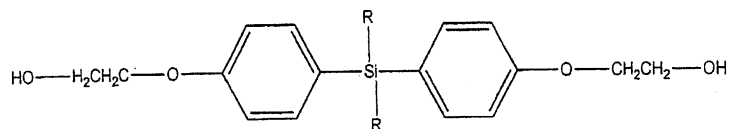
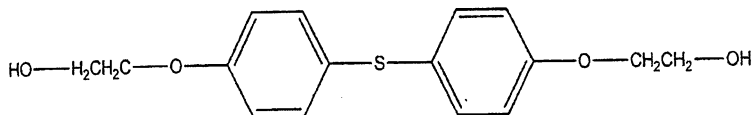


R là nhóm alkyl, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl.

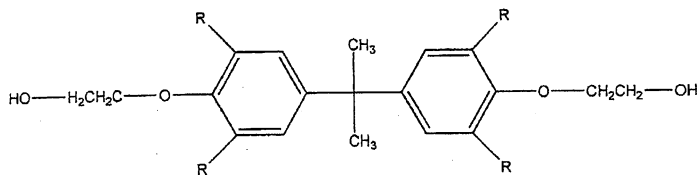
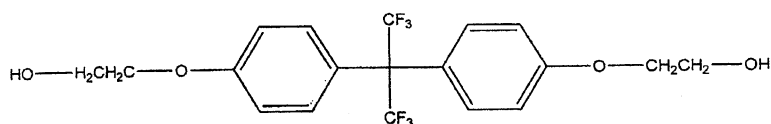


"m" là số nguyên từ 0-20, tốt hơn là 0-12

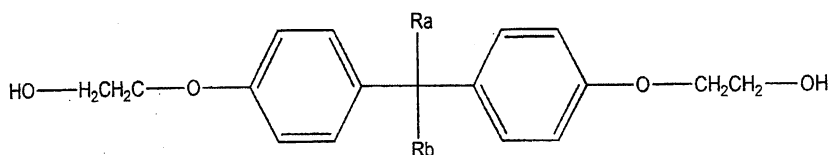




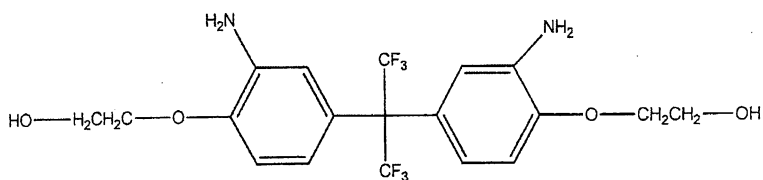
R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh 1-10C

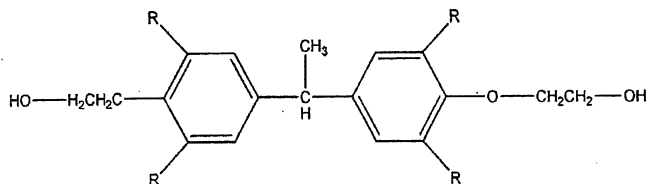


R là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh 1-10C, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl.

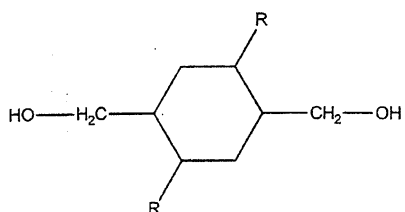
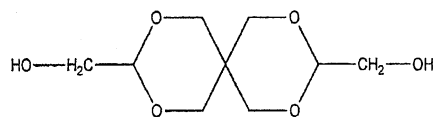
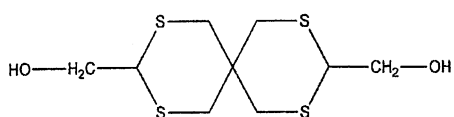
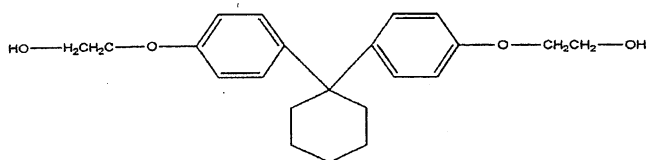


Mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh 1-30C, tốt hơn là 1-24C, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl.

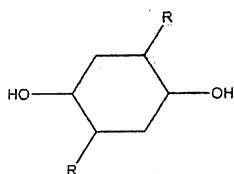




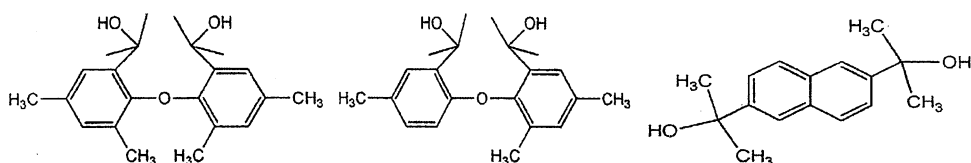
R là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh 1-10C, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl.

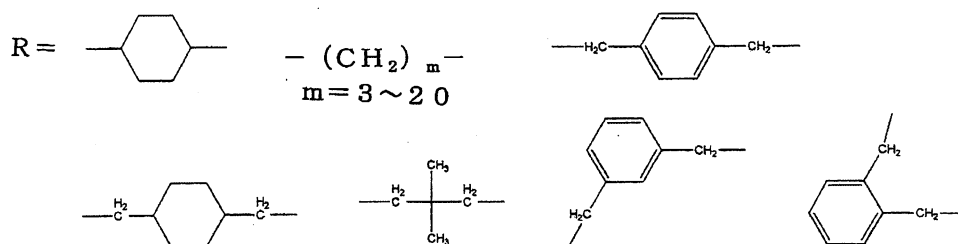
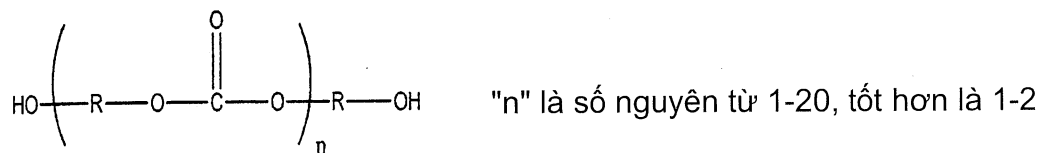


R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh 1-8C, tốt hơn là 1-4C.



R là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh 1-8C, tốt hơn là 1-4C.

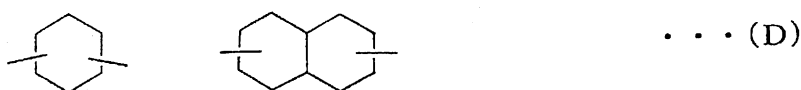
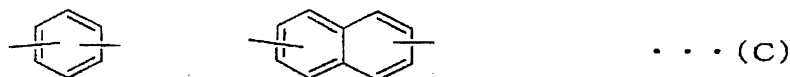




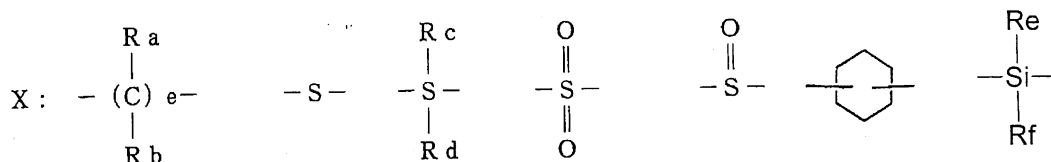
Các ví dụ về các hợp chất diol béo có công thức chung (I') trên đây có thể sử dụng có thể được phân thành các diol bậc một và các diol bậc hai như sau:

(i) Các diol bậc một; các hợp chất chứa nhóm 2-hydroxyetoxy

Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất diol béo của sáng chế bao gồm hợp chất chứa nhóm 2-hydroxyetoxy được thể hiện bởi $[\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{Y}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}]$, trong đó "Y" được chọn từ các nhóm gồm có nhóm hữu cơ được thể hiện bởi cấu trúc (A) dưới đây, nhóm hữu cơ được thể hiện bởi cấu trúc (B) dưới đây, nhóm hữu cơ được thể hiện bởi cấu trúc (C) dưới đây mà là nhóm phenylen hóa trị hai hoặc nhóm naphtylen và nhóm xycloalkylen được thể hiện bởi cấu trúc (D) dưới đây:



Trong các công thức cấu tạo trên đây, X là liên kết đơn hoặc nhóm có các cấu trúc được thể hiện dưới đây. Mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1-4 nguyên tử cacbon, nhóm phenyl hoặc nhóm xycloalkyl, mà có thể chứa nguyên tử flo. Các ví dụ được ưu tiên của R_1 và R_2 bao gồm nguyên tử hydro và nhóm metyl. Mỗi “p” và “q” độc lập là số nguyên từ 0-4, tốt hơn là 0-3.



Trong các cấu trúc trên đây, mỗi R_a và R_b độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30, tốt hơn là 1-12, tốt hơn nữa là 1-6, tốt nhất là 1-4 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm xycloalkyl có 6-12 nguyên tử cacbon. R_a và R_b có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng. Các ví dụ về vòng bao gồm vòng thơm, vòng no, vòng dị vòng chứa O và/hoặc S, và các hỗn hợp ngẫu nhiên của chúng.

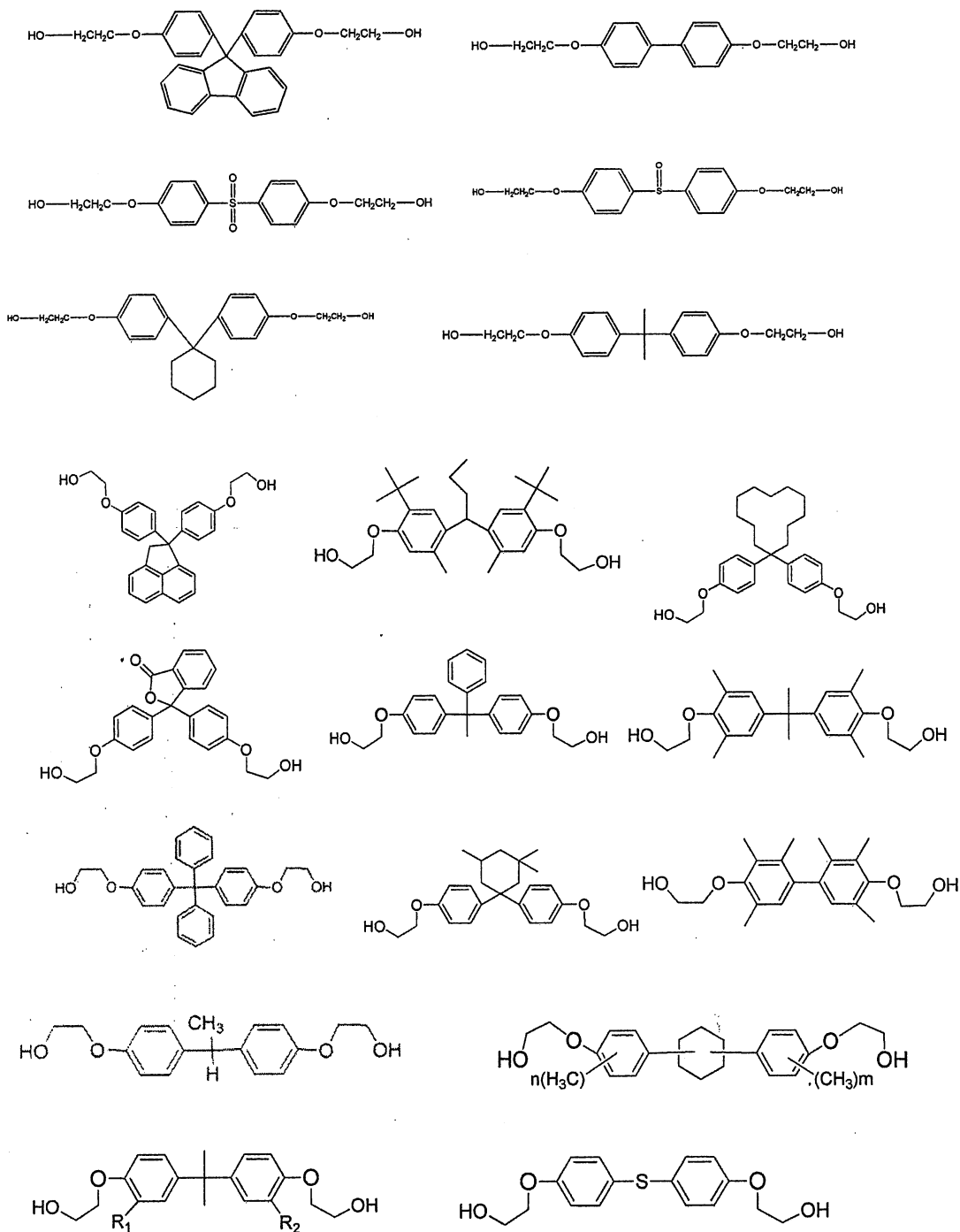
Khi Ra và Rb là nhóm alkyl hoặc được liên kế với nhau để tạo thành vòng, chúng có thể chứa các nguyên tử flo.

Mỗi Rc và Rd độc lập là nhóm alkyl có 1-10, tốt hơn là 1-6, tốt hơn nữa là 1-4 nguyên tử cacbon, mà có thể chứa nguyên tử flo. Tốt hơn là, Rc và Rd là nhóm metyl hoặc nhóm etyl. "e" là số nguyên từ 1-20, tốt hơn là 1-12.

C ví dụ cụ thể hơn về các hợp chất diol béo được thể hiện dưới đây. Trong các công thức được thể hiện dưới đây, mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-4. Mỗi R₁ và R₂ độc lập là nguyên tử hydro, nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm butyl, nhóm isobutyl, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl.

<Y: Nhóm hữu cơ (A)>

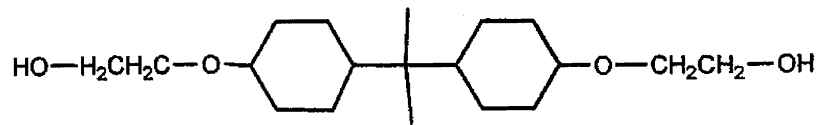
Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất diol béo trong trường hợp mà Y là nhóm hữu cơ được thể hiện bởi cấu trúc (A) trên đây được thể hiện dưới đây.



<Y: Nhóm hữu cơ (B)>

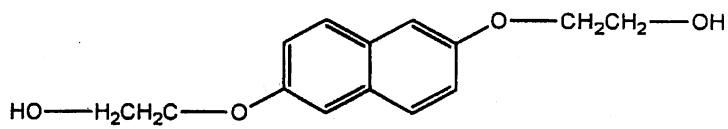
Trong trường hợp mà Y là nhóm hữu cơ nêu trên được thể hiện bởi cấu trúc (B), X trong cấu trúc này (B) tốt hơn là được thể hiện bởi $[-C R_a R_b-]$ trong đó mỗi R_a và R_b độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl có 1-6 nguyên tử cacbon, tốt hơn là nhóm metyl. Các ví dụ về loại hợp chất diol béo này được thể

hiện dưới đây.

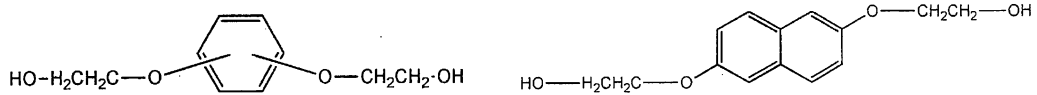
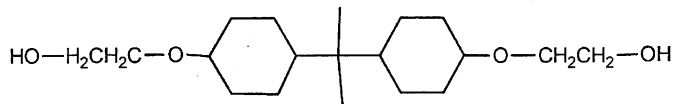
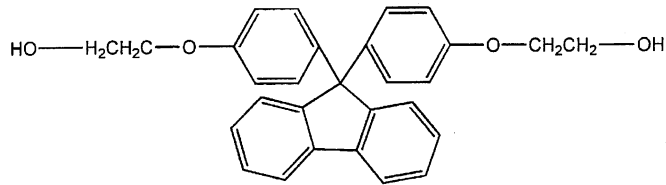
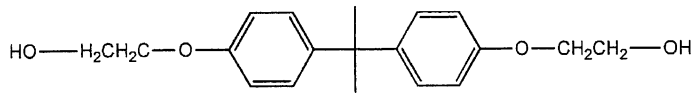


<Y: Nhóm hữu cơ (C)>

Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất diol béo trong trường hợp mà Y là nhóm hữu cơ được thể hiện bởi cấu trúc (C) được thể hiện dưới đây.



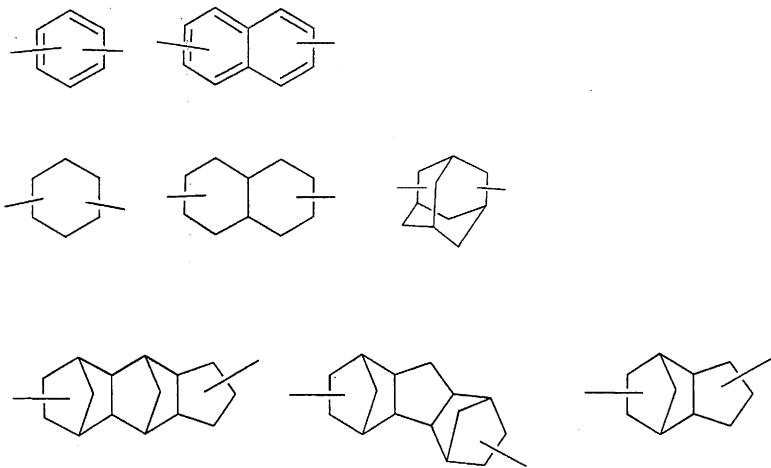
Các hợp chất được ưu tiên nhất trong số các hợp chất chứa nhóm 2-hydroxyetoxy được thể hiện trên đây được thể hiện dưới đây.



(ii) các diol bậc một; các hợp chất chứa nhóm hydroxyalkyl

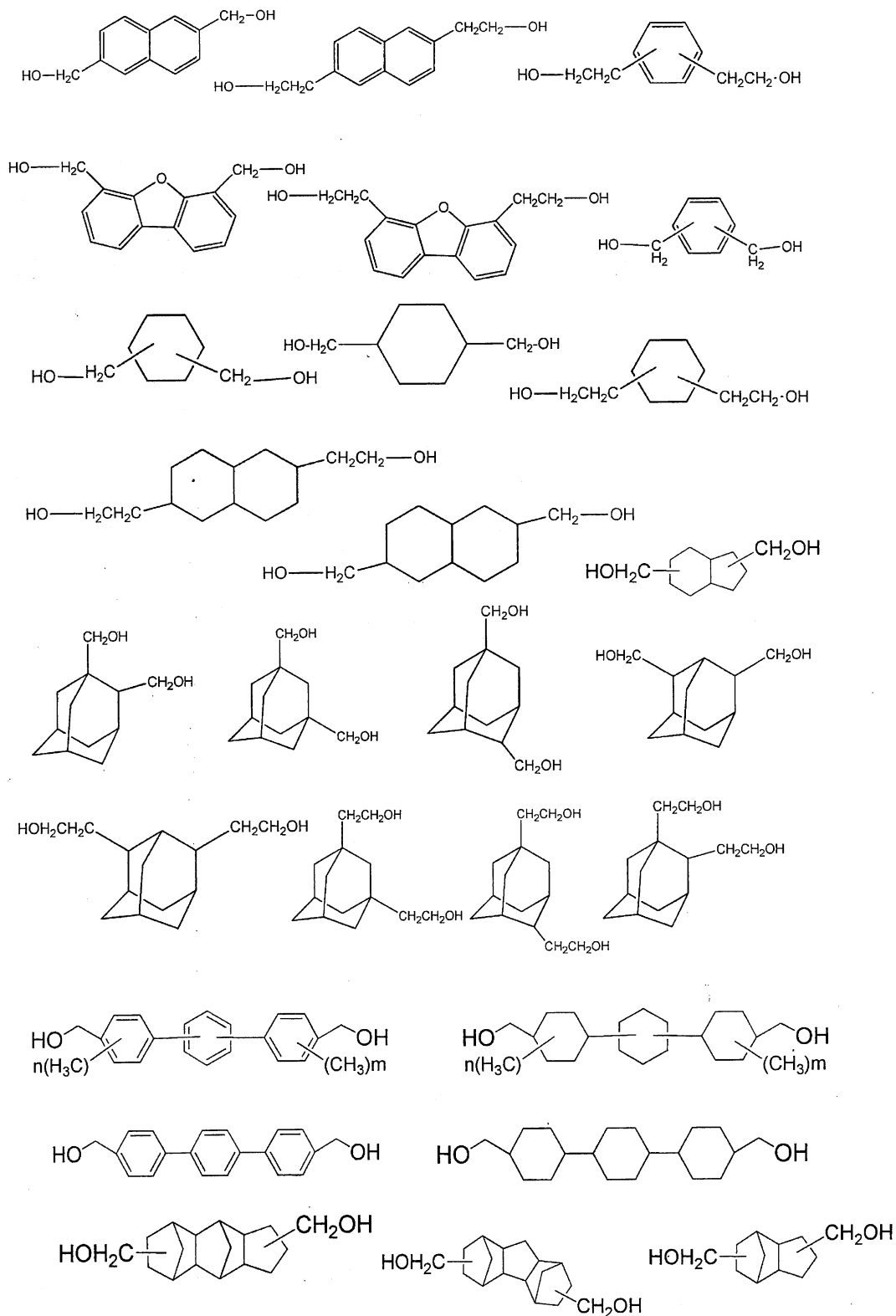
Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất diol béo của sáng chế bao gồm hợp chất chứa nhóm hydroxyalkyl được thể hiện bởi $[HO-(CH_2)_r-Z-(CH_2)_r-OH]$, trong đó "r" là số nguyên từ 1 hoặc 2. Tức là, các nhóm hydroxyalkyl được ưu tiên bao gồm nhóm hydroxymetyl và nhóm hydroxyetyl.

Các ví dụ về "Z" bao gồm các nhóm hữu cơ được thể hiện dưới đây.



Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất chứa nhóm hydroxyalkyl được

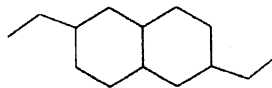
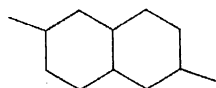
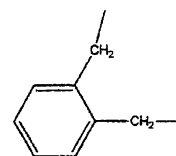
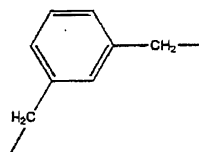
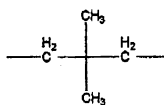
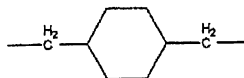
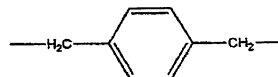
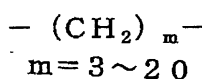
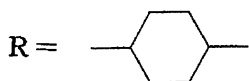
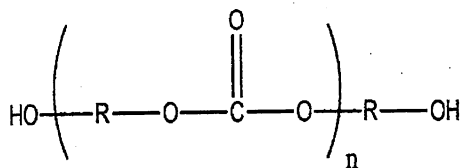
thể hiện dưới đây, trong đó mỗi “n” và “m” độc lập là số nguyên từ 0-4.



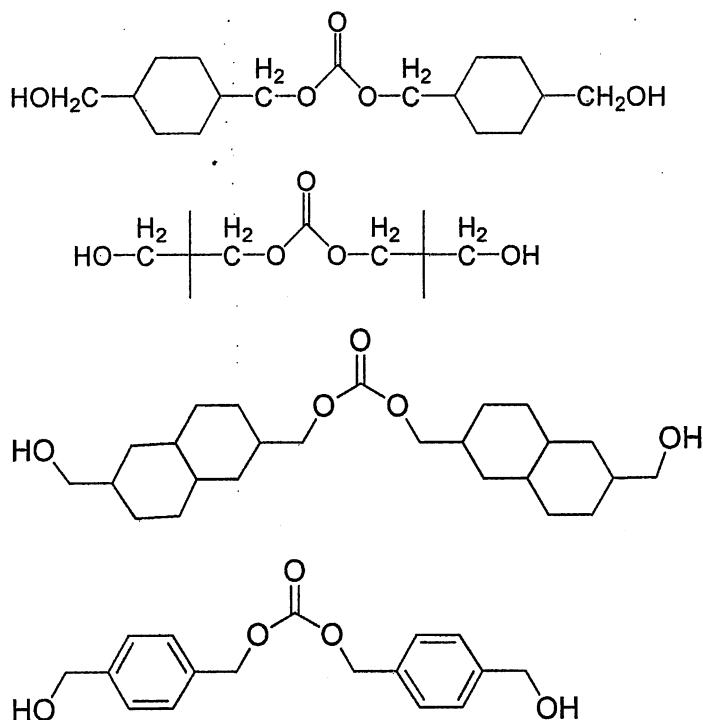
(iii) Các diol bậc một; Các hợp chất diol cacbonat

Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất diol béo của sáng chế cũng bao

gồm hợp chất diol cacbonat được thể hiện bởi các cấu trúc sau, trong đó R là nhóm hữu cơ được thể hiện dưới đây, "n" là số nguyên từ 1-20, tốt hơn là 1-2 và "m" là số nguyên từ 3-20, tốt hơn là 3-10:



Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất diol cacbonat nêu trên bao gồm các diol sau đây, cụ thể là xyclohexandimetanol hoặc neopentylglycol dime, hoặc hỗn hợp chứa chúng làm thành phần chính.



Tốt hơn là sử dụng diol bậc một được chọn từ nhóm bao gồm (i) hợp chất chứa nhóm 2-hydroxyetoxy, (ii) hợp chất chứa nhóm hydroxyalkyl và (iii) hợp chất diol cacbonat làm hợp chất diol béo để được sử dụng cho sáng chế.

Hợp chất diol béo để được sử dụng cho sáng chế không chỉ giới hạn ở các hợp chất nêu trên. Các ví dụ có thể dùng được về các hợp chất diol béo thuộc các diol bậc một khác với các diol bậc một nêu trên hoặc thuộc các diol bậc hai. Các ví dụ có thể dùng được về các diol bậc một khác hoặc các diol bậc hai được thể hiện dưới đây.

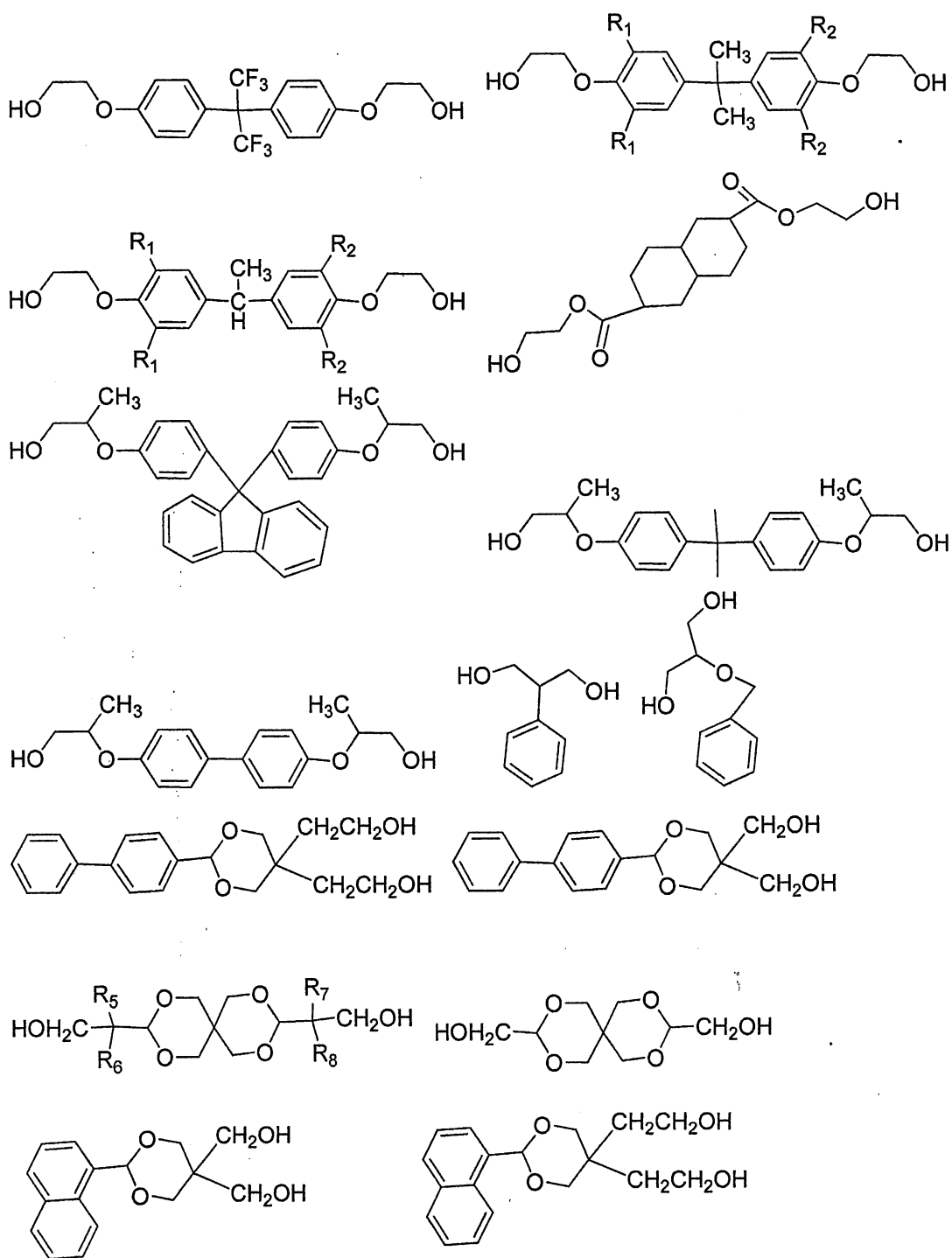
Trong các công thức cấu tạo dưới đây, mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử hydro, nguyên tử halogen, nhóm amino, nhóm nitro, nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon và nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên của R_1 và R_2 là nguyên tử hydro, nguyên tử flo, nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm i-propyl, nhóm n-butyl, nhóm i-butyl, nhóm sec-butyl, nhóm tert-butyl, nhóm pentyl, nhóm isoamyl, nhóm xyclohexyl, nhóm phenyl, nhóm benzyl, nhóm metoxy, hoặc nhóm etoxy.

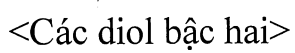
Mỗi R_5 , R_6 , R_7 và R_8 độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl hóa trị một có 1-10 nguyên tử cacbon, mỗi R_9 và R_{10} độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-8, tốt hơn là 1-4 nguyên tử cacbon.

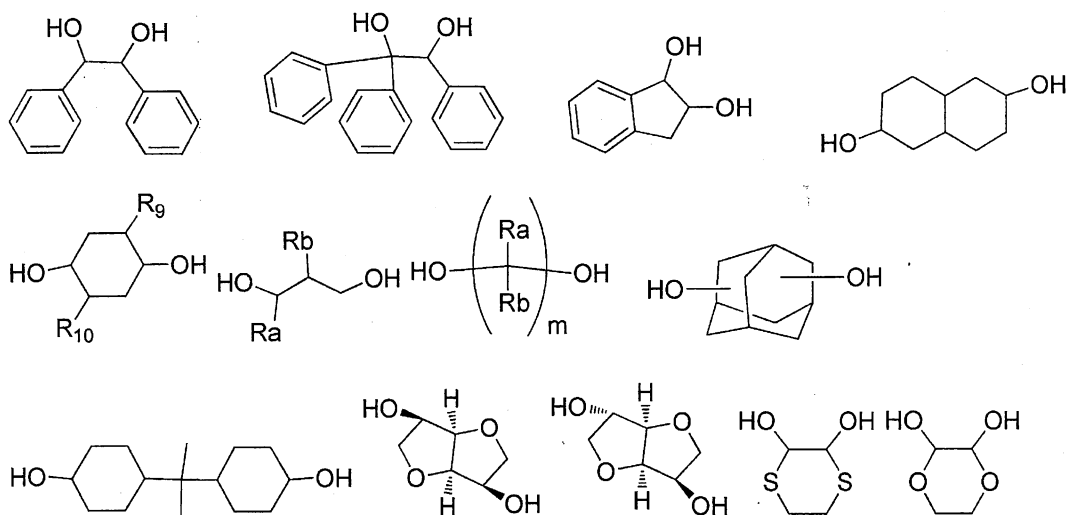
Mỗi R_a và R_b độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-12 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là 1-6 nguyên tử cacbon, tốt nhất là 1-4 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm xycloalkyl có 6-12 nguyên tử cacbon. R_a và R_b có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng. Các ví dụ về các vòng bao gồm vòng thơm, vòng béo, vòng dị vòng chứa nguyên tử oxy và/hoặc nguyên tử lưu huỳnh và các hỗn hợp bất kỳ của chúng. Trong trường hợp mà ít nhất một trong số R_a và R_b là nhóm alkyl hoặc R_a và R_b có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng, nhóm alkyl hoặc vòng này có thể chứa (các) nguyên tử flo.

R' là nhóm alkylen có 1-10, tốt hơn là 1-8 các nguyên tử cacbon, mỗi R_e và R_f độc lập là nguyên tử hydro, nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm butyl, nhóm isobutyl hoặc nhóm phenyl, "m" là số nguyên từ 4-20, tốt hơn là 4-12, "m'" là số nguyên từ 1-10, tốt hơn là 1-5 và "e" là số nguyên từ 1-10.

< Các diol bậc một khác >







Các ví dụ cụ thể hơn của chúng bao gồm các diol béo chứa (các) cấu trúc vòng như 1,4-xyclohexandiol, 1,4-xyclohexandimetanol, 1,6-xyclohexandimetanol, trixyclo(5.2.1,0^{2,6}) decandimetanol, decalin-2,6-dimetanol, pentaxyclopentadecandimetanol, isosorbit, isomannit và 1,3-adamantandimetanol; các diol béo chứa (các) vòng thơm như p-xylylenglycol, m-xylylenglycol, naphtalendimetanol, biphenyldimetanol, 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 (BPEF), 9,9-bis(hydroxymetyl)florene, 9,9-bis(hydroxyetyl)florene, florene glycol và florene dietanol; các polyeste diol béo như polycaprolactonediol, poly(1,4-butandioladipat)diol và poly(1,4-butandiolsuccinat)diol; các diol béo mạch nhánh như 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol (butyletylpropanglycol), 2,2-dietylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol, 2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol và 2-metyl-propan-1,3-diol; và các cacbonat diol như bis(3-hydroxy-2,2-dimetylpropyl)cacbonat.

Mỗi trong số hợp chất diol béo nêu trên có thể được sử dụng một cách độc lập, hoặc hai hoặc nhiều trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp với nhau. Cụ thể, hợp chất diol béo để sử dụng có thể được chọn theo các điều kiện phản ứng được sử dụng hoặc tương tự, vì các loại hợp chất sẵn có thể thay đổi

tùy thuộc vào các điều kiện phản ứng hoặc tương tự.

Trong khi điểm sôi của các hợp chất diol béo dễ được sử dụng cho sáng chế là không bị giới hạn cụ thể, trong quy trình chung cần để loại bỏ hợp chất monohydroxy thơm được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ bởi phản ứng giữa tiền polyme polycacbonat thơm với hợp chất diol béo, tốt hơn là sử dụng hợp chất diol béo có điểm sôi cao hơn điểm sôi của hợp chất monohydroxy thơm đã nêu.

Ngoài ra, trong nhiều trường hợp vì cần phải tiến hành phản ứng một cách liên tục mà không làm bay hơi dưới nhiệt độ và áp suất nhất định, tốt hơn là sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy cao hơn. Trong các trường hợp đó, được mong đợi là sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy là 240°C hoặc cao hơn, tốt hơn là 250°C hoặc cao hơn ở áp suất bình thường.

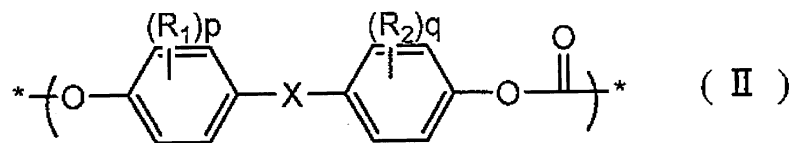
Các ví dụ về hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối cao bao gồm 1,4-xyclohexandimetanol, 1,6-xyclohexandimetanol (điểm nóng chảy; 283°C), decalin-2,6-dimetanol (341°C), pentaxyclopentadecalin dimetanol, 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl, 2,2'-bis[(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan, 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene (BPEF), 9,9-bis(hydroxymetyl)florene, 9,9-bis(hydroxyetyl)florene, florene glycol, florene dietanol, 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol (271°C), 2,2-dietylpropan-1,3-diol (250°C), 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol (280°C) và bis(3-hydroxy-2,2-dimetylpropyl)cacbonat.

Trong khi đó, thậm chí hợp chất diol béo có điểm nóng chảy thấp hơn 240°C ở áp suất bình thường có thể được sử dụng cho sáng chế một cách hoàn toàn thỏa mãn nhờ việc tạo ra phương pháp bổ sung hợp chất diol béo vào hệ phản ứng. Các ví dụ về hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối thấp bao gồm 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol (226°C), 2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol (230°C) và propan-1,2-diol (188°C).

Giới hạn trên của điểm nóng chảy của hợp chất diol béo dễ được sử dụng cho sáng chế là không bị giới hạn cụ thể, và hợp chất có điểm nóng chảy là 700°C hoặc thấp hơn có thể được sử dụng một cách thích hợp.

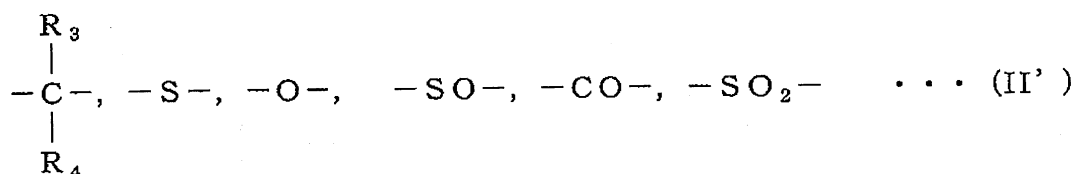
(2) Đơn vị cấu trúc có công thức (II)

Đơn vị hình thành polycarbonat thơm của copolyme polycarbonat của sáng chế là đơn vị cấu trúc có công thức (II) dưới đây:



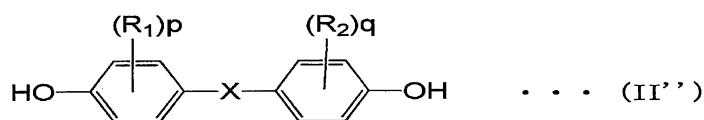
Trong công thức chung (II), mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử halogen, nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon, mỗi “p” và “q” độc lập là số nguyên từ 0-4.

X là liên kết đơn hoặc nhóm hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai được thể hiện bởi các công thức chung (II') dưới đây:



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

Các ví dụ của các hợp chất dihydroxy thơm mà có thể tạo thành đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) nêu trên bao gồm hợp chất có công thức chung (II'') dưới đây:



Trong công thức chung (II'), mỗi R_1 - R_2 , "p", "q", và X là giống như các ký hiệu tương ứng trong công thức chung (II).

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-metylphenyl)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'-dihydroxyphenylsulfit,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfit,

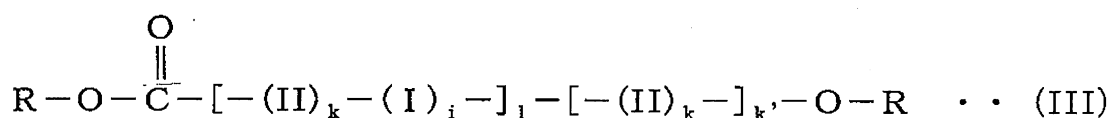
4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxit,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfoxit,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfon và
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfon.

Trong số chúng, tốt hơn là sử dụng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan do tính ổn định dưới dạng monome và tính sẵn có của sản phẩm thương mại có hàm lượng tạp chất thấp.

Đơn vị hình thành polycacbonat thơm của sáng chế có thể thu được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hai hoặc nhiều monome khác nhau nêu trên (các hợp chất dihydroxy thơm) nếu cần, nhằm mục đích kiểm soát các đặc tính quang như kiểm soát nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, cải thiện độ chảy loãng, cải thiện hệ số khúc xạ và giảm tính lưỡng chiết.

(3) Dấu hiệu (a)

Copolymer polycacbonat của sáng chế có cấu trúc có công thức chung (III) dưới đây, trong đó "(I)" là đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) và "(II)" là đơn vị cấu trúc có công thức chung (II):



Trong công thức chung (III) trên đây, R là nhóm hydrocarbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm phenyl mà có thể chứa (các) nguyên tử flo, hoặc nguyên tử hydro. Các ví dụ về R bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm n-propyl, nhóm isopropyl, nhóm butyl, nhóm isobutyl, nhóm pentyl, nhóm isoamyl, nhóm hexyl, nhóm tetraflopropyl, nhóm t-butyl-phenyl và nhóm pentaflophenyl.

Trong công thức chung (III) trên đây, "k" là độ dài trung bình của mạch

được tạo bởi đơn vị hình thành polycarbonat thơm mà là mạch polycarbonat thơm. Đơn vị hình thành polycarbonat thơm là đơn vị cấu trúc chính của copolyme polycarbonat của sáng chế. Mạch polycarbonat thơm tạo thành cấu trúc polyme chính của copolyme polycarbonat. "k" là số nguyên ít nhất là 4, tốt hơn là 4-100, tốt hơn nữa là 5-70. Độ dài mạch được thể hiện bởi "k" này phải ít nhất là chiều dài nhất định. Nếu không, cấu trúc được thể hiện bởi $-(I)_i-$ có thể gia tăng tương đối, và kết quả là, có thể có khuynh hướng gia tăng độ copolyme hóa ngẫu nhiên của copolyme polycarbonat và mất các tính chất như độ bền nhiệt mà polycarbonat vốn có.

Cấu trúc $-(II)_k-$ mà là mạch polycarbonat thơm là cấu trúc thu được từ tiền polyme polycarbonat thơm, và khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nó tốt hơn là 5000-60000, tốt hơn nữa là 10000-50000, tốt nhất là 10000-40000.

Nếu trọng lượng phân tử của mạch polycarbonat thơm là quá thấp, các tính chất của copolyme polycarbonat có thể bị ảnh hưởng đáng kể bởi hợp phần đồng trùng hợp. Mặc dù có thể có khả năng cải biến các tính chất polyme, hiệu quả duy trì các tính chất hữu ích mà vốn có thể là không đủ.

Nếu trọng lượng phân tử của mạch polycarbonat thơm là quá cao, copolyme polycarbonat có thể không có khả năng đạt được độ chảy loãng cao trong khi vẫn duy trì các đặc tính hữu ích mà polycarbonat vốn có.

"i" là độ dài trung bình của phần $-(I)_i-$ mà được tạo bởi đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo. "i" là số nguyên ít nhất là 1, tốt hơn là 1-5, tốt hơn nữa là 1-3, còn tốt hơn nữa là 1-2, tốt nhất là 1. Nó trở nên được ưu tiên hơn khi "i" trở về gần với 1.

Nếu độ dài trung bình của phần $-(I)_i-$ thu được từ hợp chất diol béo là quá dài, độ bền nhiệt và/hoặc các tính chất vật lý có thể bị tổn hại mà có thể làm cho khó đạt được hiệu quả của sáng chế.

"l" là độ dài trung bình của đơn vị cấu trúc $[-(II)_k-(I)_i-]$ được tạo bởi mạch polycacbonat thơm và phần thu được từ hợp chất diol béo. "l" là số nguyên ít nhất là 1, tốt hơn là 1-30, tốt hơn nữa là 1-20, tốt nhất là 1-10.

"k" là số nguyên từ 0 hoặc 1. Tức là, phần $-(I)_i-$ thu được từ hợp chất diol béo có thể có mạch polycacbonat thơm ở cả hai nhánh của nó, hoặc có thể có mạch polycacbonat thơm trên chỉ một nhánh của nó. Trong nhiều trường hợp, nó có mạch polycacbonat thơm trên cả hai nhánh.

Trong khi tỷ lệ hàm lượng giữa mạch polycacbonat thơm $-(II)_k-$ và phần $-(I)_i-$ thu được từ hợp chất diol béo trong copolyme polycacbonat là không bị giới hạn cụ thể, tỷ lệ mol giữa $[-(II)_k-]/[-(I)_i-]$ của tất cả các phân tử copolyme trung bình tốt hơn là 0,1-3, tốt hơn nữa là 0,6-2,5, tốt nhất là 2.

Trong khi tỷ số k/l là không bị giới hạn cụ thể, tỷ lệ này tốt hơn là 2-200, tốt hơn nữa là 4-100.

Theo sáng chế, ít nhất 70% trọng lượng, tốt hơn là 80% trọng lượng, tốt hơn nữa là 90% trọng lượng, tốt nhất là 95% trọng lượng của các phân tử polyme tính theo tổng lượng của các phân tử polyme bao gồm copolyme polycacbonat của sáng chế có "i" mà là số nguyên từ 1. Nói chung nhựa hoặc polyme là thể kết tụ hoặc tập hợp của các phân tử polyme có các cấu trúc và trọng lượng phân tử khác nhau. Copolyme polycacbonat của sáng chế là thể kết tụ hoặc tập hợp của các phân tử polyme chứa ít nhất 70% trọng lượng là phân tử polyme có cấu trúc trong đó mạch dài polycacbonat thơm $[-(II)_k-]$ được liên kết với $-(I)_i-$ ("i"=1) mà được tạo bởi một đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo. Khi hàm lượng của phân tử polyme trong đó "i"=1 trong thể tập hợp là thấp hơn 70% trọng lượng, tỷ lệ giữa các hợp phần đồng trùng hợp tăng lên. Kết quả là, các tính chất của polyme có thể dễ dàng bị ảnh hưởng bởi các hợp phần đồng trùng hợp, mà khiến cho khó duy trì các tính chất tốt mà polycacbonat vốn có.

Tỷ lệ giữa các phân tử polyme có "i"=1 trong copolyme polycacbonat có thể được phân tích bằng cách tiến hành phân tích $^1\text{H-NMR}$ của copolyme

polycarbonat.

(4) Dấu hiệu (b)

Theo sáng chế, hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là 1-30% mol, tốt hơn là 1-25% mol, tốt hơn nữa là 1-20% mol tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc cấu thành copolyme polycarbonat nêu trên.

Hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) là 99-70% mol, tốt hơn là 99-75% mol, tốt nhất là 99-80% mol, tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc cấu thành copolyme polycarbonat nêu trên.

Khi tỷ lệ giữa đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là quá nhỏ, copolyme polycarbonat có thể không có khả năng thỏa mãn các tính chất về trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao.

Khi tỷ lệ giữa đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là quá lớn, các tính chất tuyệt vời như độ bền vật lý và độ bền nhiệt mà nhựa polycarbonat thom vốn có thể bị mất đi.

Copolyme polycarbonat của sáng chế có thể chứa các đơn vị cấu trúc khác thu được từ các hợp phần đồng trùng hợp khác nằm trong phạm vi của sáng chế. Tuy nhiên, mong muốn là copolyme polycarbonat của sáng chế bao gồm 1-30% mol (tốt hơn là 1-25% mol, tốt hơn nữa là 1-20% mol) là đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) và 99-70% mol (tốt hơn là 99-75% mol, tốt nhất là 99-80% mol) là đơn vị cấu trúc có công thức chung (II).

(5) Dấu hiệu (c)

Copolyme polycarbonat của sáng chế có trị số Q (280°C, tải trọng 160kg) mà là chỉ số độ chảy loãng nằm trong khoảng từ 0,02 đến 1,0 ml/s, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,03 đến 0,5 ml/s, mà có nghĩa là copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao.

Nói chung, các tính chất nóng chảy của nhựa polycarbonat có thể được thể hiện bởi " $Q=K \cdot P^N$ ", trong đó trị số Q là tỷ lệ dòng chảy ra của nhựa nóng chảy (ml/giây), "K" là phần công thức phương trình hồi quy mà là biến số độc

lập phụ thuộc vào trọng lượng phân tử và/hoặc cấu trúc của nhựa polycacbonat, "P" là trị số áp suất được đo bằng máy đo lưu lượng kiểu Koka ở 280°C (tải trọng: 10-160kgf) (kg/cm^2),

Trị số N là hệ số độ nhớt cấu trúc.

Khi trị số Q là quá thấp, việc đúc phun các hợp phần chính xác hoặc các hợp phần mỏng có thể là khó. Trong trường hợp này, sẽ cần phải tiến hành các biện pháp khắc phục như nâng cao nhiệt độ đúc, nhưng các vấn đề như sự đông đặc, nảy sinh các cấu trúc khác loại hoặc sự gia tăng trị số N có thể phát sinh dưới nhiệt độ cao.

Khi trị số Q là quá cao, việc đúc thổi và/hoặc đúc ép đùn có thể là khó do sự suy giảm ứng suất nóng chảy mà có thể gây ra sự hạ thấp mức khiến cho khó thu được sản phẩm đúc vừa ý. Ngoài ra, việc đúc phun có thể là khó bởi sự kéo căng mà khiến cho khó thu được sản phẩm đúc vừa ý.

(6) Dấu hiệu (d)

Copolymer polycacbonat của sáng chế có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 30000-100000, tốt hơn là 30000-80000, tốt hơn nữa là 35000-75000. Tức là, copolymer polycacbonat có độ chảy loãng cao trong khi được polymer hóa cao.

Khi khối lượng phân tử trung bình khối của copolymer polycacbonat là quá thấp, việc đúc thổi và/hoặc đúc ép đùn có thể là khó do sự suy giảm ứng suất nóng chảy mà có thể gây ra sự hạ thấp mức khiến cho khó thu được sản phẩm đúc vừa ý. Việc đúc phun có thể là khó bởi sự kéo căng mà khiến cho khó thu được sản phẩm đúc vừa ý. Các tính chất như độ bền vật lý và độ bền nhiệt của sản phẩm đúc thu được có thể bị tổn hại. Các tính chất như chịu dung môi hữu cơ có thể cũng bị tổn hại bởi sự mở rộng vùng oligome.

Nếu khối lượng phân tử trung bình khối của copolymer polycacbonat là quá cao, việc đúc phun các hợp phần chính xác hoặc các hợp phần mỏng có thể là khó mà có thể gây ra sự gia tăng thời gian chu trình đúc và ảnh hưởng bất lợi đến chi phí sản xuất. Do đó, sẽ cần phải tiến hành các biện pháp khắc phục như

nâng cao nhiệt độ đúc, nhưng các vấn đề như sự đông đặc, nảy sinh các cấu trúc khác loại hoặc gia tăng trị số N có thể phát sinh dưới nhiệt độ cao.

(7) Trị số N (chỉ số độ nhớt cấu trúc)

Copolymer polycarbonat của sáng chế có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) có công thức toán học (1) dưới đây tốt hơn là bằng 1,3 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,28 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1,25 hoặc thấp hơn:

[Công thức toán học 5]

$$\text{Trị số } N = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

Trong công thức toán học (1) nêu trên, Q160 là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 160kg.

Q10 là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 10kg.

Theo sáng chế, nó được đo bằng cách sử dụng thiết bị đo do Shimadzu Corporation sản xuất, tên thương mại "CFT-500D". Khoảng chạy là 7,0-10,0mm. Cỡ vòi phun là 1mm (đường kính) × 10mm (chiều dài).

Chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) là chỉ số của độ phân nhánh của nhựa polycarbonat thơm. Copolymer polycarbonat của sáng chế có trị số N thấp, mà có nghĩa là hàm lượng cấu trúc phân nhánh là thấp và hàm lượng cấu trúc mạch thẳng là cao.

Trong trường hợp các nhựa polycarbonat thông thường có cùng Mw, có khuynh hướng là độ chảy loãng trở nên cao và trị số Q trở nên cao khi hàm lượng cấu trúc phân nhánh hoặc trị số N giảm đi. Mặt khác, trong trường hợp copolymer polycarbonat của sáng chế, độ chảy loãng cao hoặc trị số Q cao có thể đạt được trong khi vẫn giữ được trị số N thấp.

(8) Mối quan hệ giữa Mw và trị số Q

Theo sáng chế, Mw và trị số Q tốt hơn là thỏa mãn công thức toán học (2) dưới đây, tốt hơn nữa là thỏa mãn công thức (3) dưới đây. Tức là, copolymer

polycarbonat của sáng chế có thể đồng thời có trọng lượng phân tử cao (M_w cao) và độ chảy loãng cao (trị số Q cao). Copolyme polycarbonat mà có thể thỏa mãn công thức toán học (2) hoặc tốt hơn là công thức (3) dưới đây là chưa từng được biết đến.

[Công thức toán học 6]

$$4,61 \times \text{EXP}(-0,0000785 \times M_w) < Q(\text{ml/s}) \cdots (2)$$

$$4,61 \times \text{EXP}(-0,0000785 \times M_w) < Q(\text{ml/s}) < 2,30 \times \text{EXP}(-0,0000310 \times M_w) \cdots (3)$$

Trong trường hợp các nhựa polycarbonat thông thường, việc polyme hóa cao sẽ làm giảm độ chảy loãng. Để cải thiện độ chảy loãng, việc gia tăng hàm lượng các hợp phần trọng lượng phân tử thấp sẽ là cần thiết. Do đó, không dễ dàng sản xuất polycarbonat đồng thời có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao như là tính chất của chính nó.

Lý do mà copolyme polycarbonat của sáng chế có thể đồng thời có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao có thể được cho là nhờ cấu trúc phân tử mới của nó.

(9) Quy trình sản xuất copolyme polycarbonat

Copolyme polycarbonat của sáng chế có thể thu được bằng cách tiến hành phản ứng chuyển hóa este giữa polyme trùng ngưng có cấu trúc có công thức chung (II) trên đây làm đơn vị lặp lại chính, sau đây gọi là "tiền polyme polycarbonat thơm", và hợp chất diol béo mà tạo ra cấu trúc có công thức chung (I) nêu trên dưới áp suất giảm.

Copolyme polycarbonat thu được từ đó có thể đồng thời có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao trong khi vẫn giữ được các tính chất tuyệt vời như độ bền va chạm mà nhựa polycarbonat vốn có.

Đặc biệt, được ưu tiên là sản xuất copolyme polycarbonat của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất polycarbonat thơm được chặn mạch thỏa mãn các điều kiện cụ thể như sẽ được mô tả sau đây.

Khi sản xuất tiền polyme polycarbonat thơm có đơn vị lặp lại có công

thức chung (II), có khả năng sử dụng (các) hợp chất đa chức có ít nhất 3 nhóm chức kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên. Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất đa chức bao gồm hợp chất có nhóm hydroxy phenol và/hoặc nhóm carboxyl.

Khi sản xuất tiền polyme polycacbonat thơm có đơn vị lặp lại có công thức chung (II), có khả năng sử dụng hợp chất axit dicarboxylic kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên để sản xuất polyestecacbonat. Các ví dụ về các hợp chất axit dicarboxylic bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit naphtalen dicarboxylic và axit 1,4-xyclohexan dicarboxylic. Được ưu tiên là các hợp chất axit dicarboxylic được tham gia phản ứng dưới dạng clorua axit hoặc este.

Khi sản xuất polyestecacbonat, hợp chất axit dicarboxylic có thể được sử dụng với lượng là 0,5-45% mol, tốt hơn nữa là 1-40% mol tính theo 100% mol tổng lượng các hợp phần dihydroxy và các hợp phần axit dicarboxylic.

Được ưu tiên là ít nhất một phần tiền polyme polycacbonat thơm nêu trên được chặn cuối mạch bằng nhóm cuối mạch thu được từ hợp chất monohydroxy thơm hoặc nhóm phenyl cuối mạch, sau đây gọi là "nhóm chặn cuối mạch". Hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch tính theo tổng lượng của các nhóm cuối mạch tốt hơn là 60% mol hoặc nhiều hơn, trong đó hiệu quả đặc biệt của sáng chế có thể được thể hiện rõ.

Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch mà là hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc của polyme tốt hơn là 2% mol hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 2-20% mol, tốt nhất là 2-12% mol. Khi hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch là 2% mol hoặc nhiều hơn, phản ứng với hợp chất diol béo diễn ra nhanh chóng, và hiệu quả đặc biệt của sáng chế có thể thể hiện rõ ràng. Hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch tính theo tổng lượng của các nhóm cuối mạch của polyme có thể được phân tích bằng phân tích $^1\text{H-NMR}$.

Cũng có thể phân tích hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch bằng

cách đo phổ kế bằng cách sử dụng phức chất Ti. Hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch đo được theo cách này tốt hơn là 1500ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1000 ppm hoặc thấp hơn. Khi hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là cao hơn phạm vi trên hoặc hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch là thấp hơn phạm vi trên, có thể không thu được polyme có trọng lượng phân tử đủ cao bằng phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo và copolyme polycacbonat thỏa mãn các dấu hiệu từ (a) đến (d) của sáng chế.

Theo sáng chế, "tổng lượng nhóm cuối mạch của polycacbonat" hoặc "tổng lượng nhóm cuối mạch của tiền polyme polycacbonat thơm" được tính với giả định rằng, ví dụ, tổng lượng các nhóm cuối mạch là 0,5mol polycacbonat không có cấu trúc phân nhánh hoặc có cấu trúc mạch thẳng là 1mol.

Các ví dụ của các nhóm chặn cuối mạch bao gồm nhóm cuối mạch phenyl, nhóm cuối mạch cresyl, nhóm cuối mạch o-tolyl, nhóm cuối mạch p-tolyl, nhóm cuối mạch p-t-butylphenyl, nhóm cuối mạch biphenyl, nhóm cuối mạch o-metoxycacbonylphenyl và nhóm cuối mạch p-cumylphenyl.

Trong số chúng, nhóm cuối mạch thu được từ hợp chất monohydroxy thơm có điểm nóng chảy thấp mà có thể được loại bỏ dễ dàng khỏi hệ phản ứng của phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo là được ưu tiên. Nhóm cuối mạch phenyl hoặc nhóm cuối mạch p-tert-butylphenyl là được ưu tiên hơn.

Trong trường hợp trùng hợp phân cách, nhóm chặn cuối mạch có thể được đưa vào bằng cách sử dụng tác nhân chặn cuối mạch tại thời điểm tạo ra tiền polyme polycacbonat thơm. Các ví dụ về các tác nhân chặn cuối mạch bao gồm p-tert-butyl phenol, phenol, p-cumylphenol và phenol được thế alkyl mạch dài. Lượng tác nhân chặn cuối mạch có thể được xác định một cách thích hợp theo lượng dự định của các nhóm cuối mạch của tiền polyme polycacbonat thơm mà là trọng lượng phân tử mong muốn của tiền polyme polycacbonat thơm, thiết bị phản ứng cần được sử dụng, các điều kiện phản ứng và tương tự.

Trong trường hợp trùng hợp nóng chảy, các nhóm chặn cuối mạch có thể được đưa vào bằng cách sử dụng dieste cacbonat như diphenyl cacbonat với

lượng dư so với hợp chất dihydroxy thơm tại thời điểm tạo ra tiền polyme polycacbonat thơm. Trong khi phụ thuộc vào thiết bị phản ứng cần được sử dụng và các điều kiện phản ứng, dieste cacbonat tốt hơn là được sử dụng với lượng là 1,00 đến 1,30 mol, tốt hơn nữa là 1,02 đến 1,20 mol trên mỗi mol hợp chất dihydroxy thơm, nhờ đó có thể thu được tiền polyme polycacbonat thơm có hàm lượng các nhóm chặn cuối mạch đã nêu.

Theo sáng chế, tốt hơn là sử dụng polyme trùng ngưng được chặn cuối mạch thu được bằng phản ứng chuyển hóa este giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat làm tiền polyme polycacbonat thơm.

Liên quan đến trọng lượng phân tử của tiền polyme polycacbonat thơm, được ưu tiên là khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) 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 polyme polycacbonat thơm có trọng lượng phân tử thấp hơn phạm vi trên, ảnh hưởng của hợp phần đồng trùng hợp lên các tính chất của copolyme thu được có thể là nghiêm trọng. Mặc dù có thể có khả năng cải biến các tính chất polyme, hiệu quả duy trì các tính chất hữu ích mà polycacbonat vốn có thể là không đủ.

Khi sử dụng tiền polyme polycacbonat thơm có trọng lượng phân tử cao hơn phạm vi trên, vì tiền polyme polycacbonat thơm tự nó đã có độ nhớt cao, có thể cần phải tiến hành sản xuất tiền polyme dưới các điều kiện nhiệt độ cao và áp dụng việc nghiền cắt cao trong thời gian dài, hoặc có thể cần phải tiến hành phản ứng với hợp chất diol béo dưới các điều kiện nhiệt độ cao và áp dụng việc nghiền cắt cao trong thời gian dài, mà có thể là không mong muốn để thu được copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao trong khi vẫn duy trì các tính chất hữu ích của polycacbonat thơm.

Theo sáng chế, tiền polyme polycacbonat thơm được chặn cuối mạch nêu trên được cho phản ứng với hợp chất diol béo trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este dưới áp suất giảm, nhờ đó việc polyme hóa cao có thể đạt

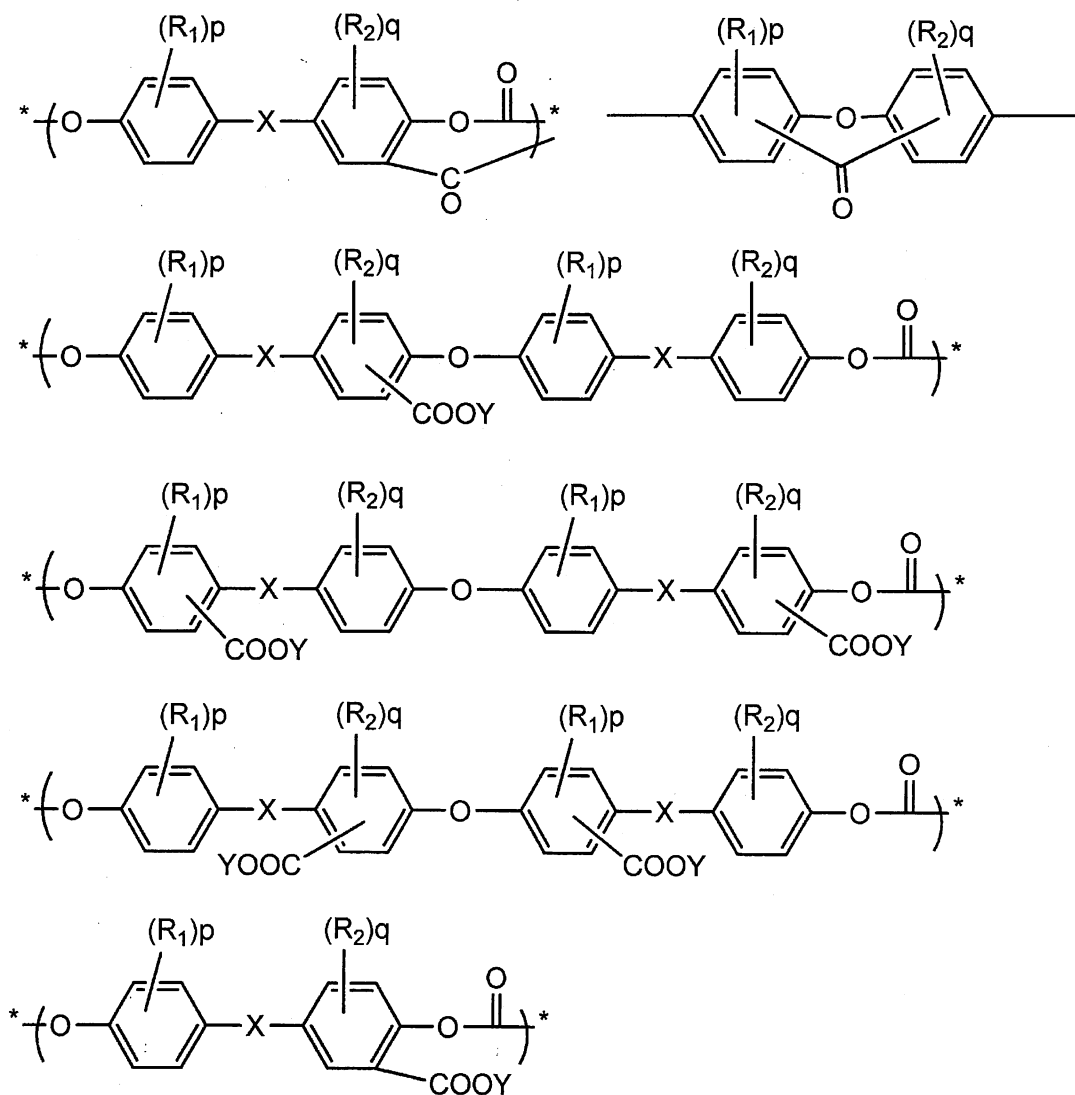
được nhanh chóng dưới các điều kiện dịu nhẹ. Tức là, phản ứng giữa hợp chất diol béo và tiền polyme polycacbonat thơm có thể diễn ra nhanh hơn phản ứng tạo ra đơn vị polycacbonat béo nhờ phản ứng chuyển hóa este sau phản ứng cắt mạch tiền polyme polycacbonat thơm bởi hợp chất diol béo.

Kết quả là, các phân tử polyme có đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo trong đó độ dài mạch "i" trong công thức (III) trên đây là 1 (" i "=1) được sản xuất với lượng lớn hơn các phân tử polyme có đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo trong đó độ dài mạch "i" là 2 hoặc nhiều hơn, và do đó, có thể thu được copolyme polycacbonat có hàm lượng cực lớn các phân tử polyme có " i "=1.

Thậm chí copolyme polycacbonat có đơn vị cấu trúc có công thức (I) và đơn vị cấu trúc có công thức (II) với cùng tỷ lệ như sáng chế là đã được biết từ trước, copolyme polycacbonat chứa các phân tử polyme có đơn vị cấu trúc trong đó " i "=1 trong công thức (III) trên với tỷ lệ cực lớn là không thể thu được bằng phương pháp phản ứng hợp chất dihydroxy thơm, hợp chất diol béo và hợp chất tạo liên kết cacbonat một cách đồng thời. Copolyme polycacbonat chứa các phân tử polyme có đơn vị cấu trúc trong đó độ dài mạch "i" trong công thức (III) trên với tỷ lệ thấp là polyme có trị số N hoặc độ phân nhánh cao, mà có thể có khuynh hướng xuất hiện các vấn đề như đông đặc, sự tổn hại về màu sắc và độ bền vật lý như độ bền va chạm và chống nứt ứng suất.

Copolyme polycacbonat thu được bằng cách cho tiền polyme polycacbonat thơm được chặn mạch phản ứng với hợp chất diol béo trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este dưới áp suất giảm theo sáng chế có trị số Q cao trong khi có trọng lượng phân tử cao, và tốt hơn nữa là, có trị số N thấp. Ngoài ra, hàm lượng củ đơn vị có các cấu trúc khác loại mà có thể gây ra các tác động không tốt đối với sáng chế có thể được giảm đến mức cực nhỏ. Đơn vị có các cấu trúc khác loại ở đây có nghĩa là đơn vị điểm phân nhánh hoặc tương tự mà polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy thông thường thường chứa với tỷ lệ cao. Các ví dụ về các đơn vị có các cấu trúc khác loại bao gồm các hợp chất có các cấu trúc được thể hiện dưới đây, nhưng không chỉ giới hạn ở

chúng. Trong các công thức cấu tạo dưới đây, $(R_1)_p$, $(R_2)_q$ và X là giống như được thể hiện ở công thức (II) trên đây. "Y" là nguyên tử hydro, nhóm phenyl, nhóm metyl, cấu trúc của công thức (II) hoặc tương tự.



Các ví dụ có thể dùng được về các hợp chất diol béo mà tạo ra cấu trúc có công thức (I) nêu trên được cho phản ứng với tiền polyme polycacbonat thom bằng phản ứng chuyển hóa este là giống như nêu trên.

Lượng hợp chất diol béo cần được sử dụng theo sáng chế tốt hơn là 0,01 đến 1,0 mol, tốt hơn nữa là 0,1 đến 1,0 mol, còn tốt hơn nữa là 0,2 đến 0,7 mol trên mỗi mol tổng lượng nhóm cuối mạch của tiền polyme polycacbonat

thơm.

Khi sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối thấp, lượng dư có thể được bổ sung để đáp ứng khả năng mà phần hợp chất diol béo có thể được loại bỏ khỏi hệ phản ứng bởi sự bay hơi mà không tham gia vào phản ứng theo các điều kiện phản ứng.

Ví dụ, các hợp chất diol béo có điểm nóng chảy thấp như 1,4-cyclohexandimethanol (điểm nóng chảy: 283°C), p-xylylenglycol (điểm nóng chảy: 288°C), m-xylylenglycol (điểm nóng chảy: 290°C) và polycarbonat diol có thể được bổ sung với lượng tối đa là 50mol trên mỗi mol tổng lượng nhóm cuối mạch của tiền polyme polycarbonat thơm sao cho hàm lượng đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo trong copolyme polycarbonat thu được trở nên nằm trong phạm vi dự định.

Khi lượng hợp chất diol béo cần được sử dụng là quá lớn vượt quá phạm vi trên, tỷ lệ hợp phần đồng trùng hợp có thể tăng lên và ảnh hưởng của đơn vị cấu trúc có công thức (I) thu được từ hợp chất diol béo mà là hợp phần đồng trùng hợp lên các tính chất polyme có thể trở nên đáng kể.

Mặc dù có thể làm cho có khả năng cải biến các tính chất polyme, sẽ không được ưu tiên về mặt hiệu quả duy trì các tính chất hữu ích mà nhựa polycarbonat thơm vốn có.

Khi lượng hợp chất diol béo cần được sử dụng là quá nhỏ ngoài phạm vi trên, trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao có thể là không có hiệu quả mà sẽ không được ưu tiên.

Được ưu tiên là các vật liệu khởi đầu để được sử dụng để sản xuất copolyme polycarbonat của sáng chế như hợp chất dihydroxy thơm, hợp chất diol béo và hợp chất tạo liên kết cacbonat là có độ tinh khiết hóa học cao.

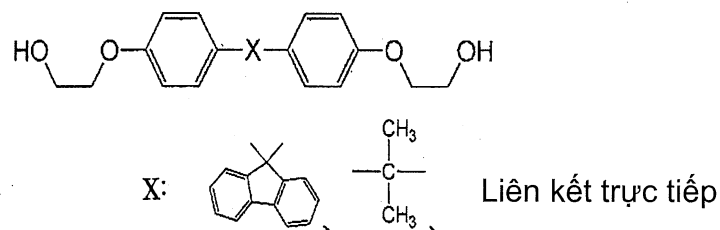
Có thể tiến hành sản xuất bằng cách sử dụng các sản phẩm thương mại hoặc các vật liệu có mức tinh khiết hóa học cao để sử dụng công nghiệp. Khi sử dụng vật liệu có độ tinh khiết thấp, tuy nhiên, sản phẩm thu được từ đó có thể chứa các sản phẩm phụ thu được từ các tạp chất và/hoặc các cấu trúc khung

khác loại, mà có thể gây ra các vấn đề như nhuộm màu đáng kể polyme và/hoặc sản phẩm đúc thu được, sự tổn hại các tính chất khác nhau như độ bền nhiệt và độ bền vật lý khiến cho khó giữ được các tính chất hữu ích mà nhựa polycacbonat vốn có.

Độ tinh khiết hóa được ưu tiên của hợp chất diol béo là 70% hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 80% hoặc nhiều hơn, tốt nhất là 90% hoặc nhiều hơn. Độ tinh khiết hóa học được ưu tiên của hợp chất tạo liên kết cacbonat như diphenylcacbonat là 80% hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 90% hoặc nhiều hơn, tốt nhất là 95% hoặc nhiều hơn. Độ tinh khiết hóa học được ưu tiên của hợp chất dihydroxy thơm là 90% hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 95% hoặc nhiều hơn, tốt nhất là 99% hoặc nhiều hơn.

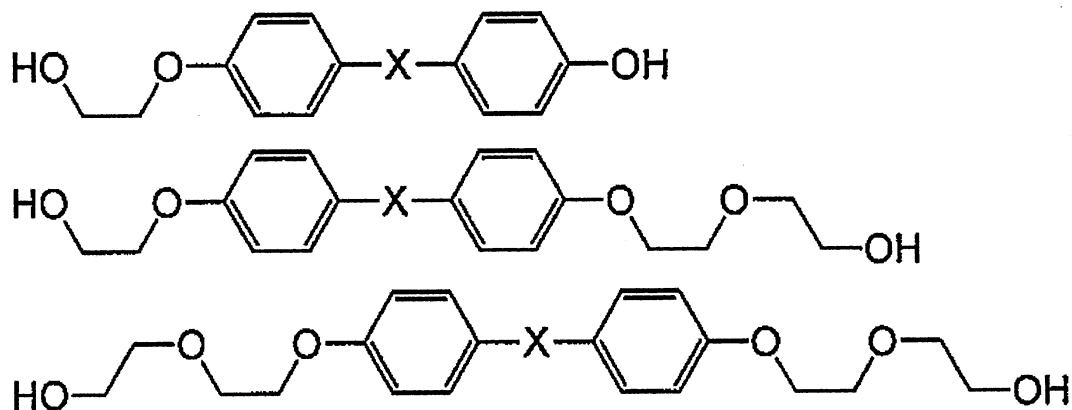
Khi nó là hợp chất có công thức dưới đây như BPEF, chi tiết về các tạp chất chứa trong vật liệu khởi đầu chứa hợp chất diol béo làm thành phần chính và hợp chất mà có thể làm suy giảm độ tinh khiết hóa học của nó sẽ được mô tả dưới đây.

Hợp chất diol béo:



Các ví dụ về các tạp chất chứa trong vật liệu khởi đầu chứa hợp chất diol béo nêu trên làm thành phần chính và tạp chất mà có thể làm giảm độ tinh khiết hóa học của nó bao gồm các hợp chất sau đây:

Các tạp chất:



Mong muốn là hàm lượng các tạp chất có các cấu trúc trên là 30% hoặc ít hơn, tốt hơn là 20% hoặc ít hơn, tốt hơn nữa là 10% hoặc ít hơn tính theo vật liệu khởi đầu chứa hợp chất diol béo nêu trên làm thành phần chính.

Ngoài ra, vật liệu khởi đầu có thể cũng chứa các tạp chất khác với các tạp chất làm giảm độ tinh khiết hóa học nêu trên, như clo, nitơ, bo, các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, các kim loại nhẹ và các kim loại nặng. Mong muốn là các hàm lượng clo, nitơ, bo, các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, các kim loại nhẹ và các kim loại nặng là thấp.

Các ví dụ về các kim loại kiềm nêu trên bao gồm lithi, natri, kali, rubidi, xeri và các muối hoặc các dẫn xuất của chúng. Các ví dụ về các kim loại kiềm thổ nêu trên bao gồm berili, magiê, canxi, stronti, bari và các muối hoặc các dẫn xuất của chúng. Các ví dụ về các kim loại nhẹ nêu trên bao gồm titan, nhôm và các muối hoặc các dẫn xuất của chúng.

Các ví dụ về các kim loại nặng nêu trên bao gồm vanadi, crom, mangan, sắt, coban, niken, đồng, kẽm, gali, germani, niobi, molybden, ruteni, rodi, paladi, bạc, catmi, indi, thiếc, antimon, tantali, vonfram, osimi, iridi, platin, vàng, tali, chì, bismut, asen, selen, telua, và các muối hoặc các dẫn xuất của chúng.

Được ưu tiên là hàm lượng của các tạp chất này là thấp đối với tất cả các vật liệu khởi đầu.

Các hàm lượng của các tạp chất chứa trong hợp chất diol béo là như

sau:

Hàm lượng clo là 3 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 2 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1 ppm hoặc thấp hơn.

Hàm lượng nitơ là 100 ppm hoặc thấp hơn.

Hàm lượng các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, titan hoặc các kim loại nặng (cụ thể là, sắt, niken, crom, kẽm, đồng, mangan, coban, molypden, thiếc) là 10 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 5 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1 ppm hoặc thấp hơn.

Các hàm lượng của các tạp chất chứa trong các vật liệu ban đầu khác như hợp chất dihydroxy thơm và hợp chất tạo liên kết cacbonat là như sau:

Hàm lượng clo là 2 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 1 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,8 ppm hoặc thấp hơn.

Hàm lượng nitơ là 100 ppm hoặc thấp hơn.

Hàm lượng các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, titan hoặc các kim loại nặng (cụ thể là, sắt, niken, crom, kẽm, đồng, mangan, coban, molypden, thiếc) là 10 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 5 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1 ppm hoặc thấp hơn.

Khi hàm lượng các hợp phần kim loại là lớn, sự gia tăng tốc độ phản ứng nhờ hoạt tính xúc tác, hoặc ngược lại, sự tổn hại khả năng phản ứng có thể xảy ra. Kết quả là, phản ứng được cho là có thể bị kìm hãm để diễn ra phản ứng phụ, mà có thể làm gia tăng các cấu trúc phân nhánh được tạo ra một cách tự nhiên hoặc làm tăng trị số N ngoài mong đợi. Hơn nữa, các vấn đề như sự nhuộm màu đáng kể của polyme và/hoặc sản phẩm đúc thu được, sự tổn hại các tính chất như độ bền nhiệt có thể xảy ra.

Nhiệt độ của phản ứng chuyển hóa este giữa tiền polyme polycacbonat thơm và hợp chất diol béo tốt hơn là nằm trong khoảng từ 240°C đến 320°C, tốt hơn nữa là 260°C đến 310°C, tốt nhất là 270°C đến 300°C.

Độ giảm áp suất tốt hơn là nằm trong khoảng từ 13 kPa (100 torr) hoặc

thấp hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,3 kPa (10 torr) hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,67 kPa đến 0,013 kPa (từ 5 torr đến 0,1 torr).

Các ví dụ về các chất xúc tác hợp chất bazơ để được sử dụng cho chuyển hóa este của sáng chế 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 của các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp chất kim loại kiềm thổ bao gồm các muối axit hữu cơ, các muối vô cơ, oxit, hydroxit, hydrua, alkoxit, amoni hydroxit bậc bốn và các muối của chúng và các amin của các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ. Mỗi hợp chất này có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều 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, xeri hydroxit, lithi hydroxit, natri hydro cacbonat, natri cacbonat, kali cacbonat, xeri cacbonat, lithi cacbonat, natri axetat, kali axetat, xeri axetat, lithi axetat, natri stearat, kali stearat, xeri stearat, lithi stearat, natri boron hydrua, natri phenylborat, natri benzoat, kali benzoat, xeri benzoat, lithi benzoat, dinatri hydrophosphat, dikali hydrophosphat, dilithi hydrophosphat, dinatri phenylphosphat, muối dinatri của bisphenol A, muối dikali của bisphenol A, muối dixerit của bisphenol A và muối dilithi của bisphenol A, muối natri của phenol, muối kali của phenol, muối xeri của phenol, muối lithi của phenol.

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

Các ví dụ về các hợp chất chứa nitơ bao gồm các amoni hydroxit bậc bốn chứa các nhóm alkyl và/hoặc các nhóm aryl như tetrametyl amoni hydroxit,

tetraetyl amoni hydroxit, tetrapropyl amoni hydroxit, tetrabutyl amoni hydroxit và trimetylbenzyl amoni hydroxit; các amin bậc ba 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 bohydrua, tetrabutyl amoni bohydrua, tetrabutyl amoni tetraphenylborat và tetraphenyl amoni tetraphenylborat.

Liên quan đến chất xúc tác chuyển hóa este, tốt hơn là các muối kẽm, thiếc, ziriconi hoặc chì có thể được sử dụng. Mỗi trong số chúng có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp với nhau.

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

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

Theo sáng chế, nhờ phản ứng chuyển hóa este giữa tiền polyme polycacbonat thơm và hợp chất diol béo, khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycacbonat thơm sau phản ứng có thể được tăng lên tốt hơn là 5000 hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 10000 hoặc nhiều hơn, còn tốt hơn nữa là 15000 hoặc nhiều hơn so với khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của tiền polyme polycacbonat thơm.

Loại thiết bị phản ứng hoặc vật liệu bình là không bị giới hạn cụ thể và thiết bị bất kỳ trong số các thiết bị đã biết có thể được sử dụng. Phương pháp bất kỳ trong số trùng hợp liên tục hoặc trùng hợp gián đoạn có thể được sử dụng. Thiết bị phản ứng được sử dụng để tiến hành phản ứng nêu trên có thể là bình

phản ứng thẳng đứng được trang bị cánh neo, bộ phận đẩy Maxblend, lá duy bằng hình xoắn ốc hoặc tương tự, hoặc có thể là bình phản ứng nằm ngang được trang bị cánh mái chèo, cánh lưới, cánh dạng mắt kính hoặc tương tự, hoặc có thể là máy ép đùn được trang bị chân vịt. Ngoài ra, mong muốn là sử dụng thiết bị phản ứng trong đó các thiết bị nêu trên được kết hợp một cách thích hợp với nhau khi xét đến độ nhớt của polyme. Mong muốn hơn là sử dụng thiết bị phản ứng được trang bị chân vịt có hiệu quả khuấy ngang tốt và bộ phận có khả năng làm việc với áp suất giảm.

Còn được mong muốn hơn là sử dụng máy ép đùn hai trục hoặc bình phản ứng nằm ngang có gắn polyme và lỗ thông.

Liên quan đến vật liệu của thiết bị, mong muốn là sử dụng vật liệu mà không ảnh hưởng đến tông màu của polyme như thép không gỉ được chọn từ SUS310, SUS316, SUS304 hoặc tương tự, niken và sắt nitrit. Ngoài ra, việc xử lý đánh bóng, việc xử lý đánh bóng bằng điện và/hoặc mạ kim loại như mạ crom có thể được sử dụng cho mặt trong của thiết bị mà là nơi tiếp xúc với polyme.

Theo sáng chế, chất khử hoạt hóa chất xúc tác có thể được bổ sung vào polyme được polyme hóa cao trong quy trình polyme hóa cao nêu trên. Nói chung, mong muốn là sử dụng phương pháp bổ sung các vật liệu axit đã biết vào chất xúc tác khử hoạt tính. Các ví dụ về các vật liệu axit bao gồm axit sulfonic thơm như axit p-toluensulfonic, các este của axit sulfonic thơm như butyl p-toluensulfonat, các halogenua hữu cơ như clorua axit stearic, clorua axit butyric, benzoyl clorua và clorua axit toluensulfonic, alkyl sulfat như dimetyl sulfat và các halogenua hữu cơ như benzyl clorua.

Sau khi khử hoạt hóa chất xúc tác, quy trình trong đó loại bỏ các hợp chất có điểm sôi thấp trong polyme bằng cách khử khí dưới áp suất giảm nằm trong khoảng từ 0,013 đến 0,13 kPa (từ 0,1 torr đến 1 torr) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 350°C. Đối với quy trình này, tốt hơn là bình phản ứng nằm ngang được trang bị cánh khuấy có khả năng làm mới bề mặt tuyệt vời như cánh mái chèo, cánh lưới và cánh dạng kính hoặc thiết bị bay hơi màng mỏng được sử dụng.

Theo sáng chế, các chất phụ gia khác nhau như chất làm bền nhiệt, chất chống oxy hóa, chất màu, các tác nhân tăng cường nhuộm màu, các chất độn, các chất hấp thụ tia tử ngoại, chất làm trơn, các chất đỡ khuôn, các chất tạo nhân kết tinh, các chất đàn hồi, các chất cải thiện tính chảy và các chất chống tĩnh điện có thể được bổ sung vào polyme.

Các chất phụ gia này có thể được trộn với nhựa polycarbonat theo phương pháp thông thường. Ví dụ, phương pháp trong đó các hợp phần được trộn phân tán bằng máy trộn nhanh như máy trộn nhào, máy trộn Henschel, máy trộn kiểu băng và máy siêu trộn, và sau đó hỗn hợp được làm nóng chảy và nhào trộn bằng máy ép đùn, máy trộn banbury, máy nhào trộn con lăn hoặc tương tự có thể được sử dụng một cách thích hợp.

Thông thường, việc đánh giá màu sắc của nhựa polycarbonat thơm được thể hiện theo trị số YI. Nhựa polycarbonat thơm mạch nhánh thu được bằng cách trùng hợp phân cách thường có trị số YI là 0,8-1,0. Nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy thường có trị số YI là 1,7-2,0 do sự tổn hại chất lượng trong quá trình sản xuất.

Copolymer polycarbonat thu được theo sáng chế có trị số YI tương đương với nhựa polycarbonat thơm thu được bằng cách trùng hợp phân cách, và không thấy có sự tổn hại màu sắc.

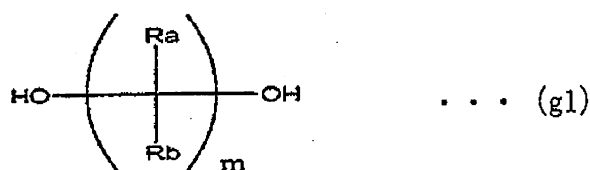
II. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao

Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao của sáng chế bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycarbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo mà là hợp chất diol béo phân nhánh hoặc hợp chất diol béo kiểu cacbonat có cấu trúc cụ thể được chọn từ các hợp chất diol béo nêu trên trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este để làm tăng trọng lượng phân tử.

(1) Hợp chất diol béo

Hợp chất diol béo mạch nhánh để được sử dụng cho quy trình sản xuất

nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao của sáng chế là hợp chất có công thức (g1) dưới đây:

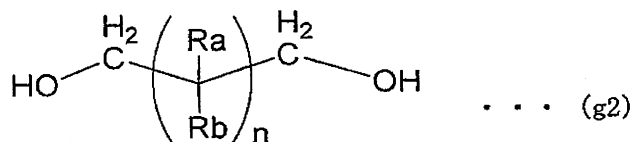


Trong công thức (g1) trên, mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl. Ra và Rb có thể là giống nhau hoặc khác nhau. "m" là số nguyên từ 1-30, tốt hơn là 2-8, tốt hơn nữa là 2-3.

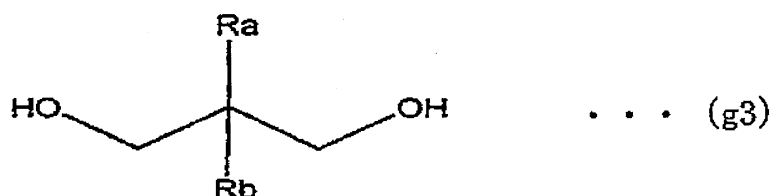
Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (g1) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là, mỗi Ra và Rb trong công thức (g1) độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.

Các ví dụ được ưu tiên của hợp chất diol béo có công thức (g1) bao gồm hợp chất có công thức (g2) dưới đây. Trong công thức (g2), Ra và Rb là giống như trong công thức (g1). "n" là số nguyên từ 1-28, tốt hơn là 1-6, tốt hơn nữa là 1-3, tốt nhất là 1.

Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (g2) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là, mỗi Ra và Rb trong công thức (g2) độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.



Các ví dụ được ưu tiên của hợp chất diol béo có công thức (g2) bao gồm hợp chất có công thức (g3) dưới đây. Trong công thức (g3), Ra và Rb là giống như trong công thức (g1).

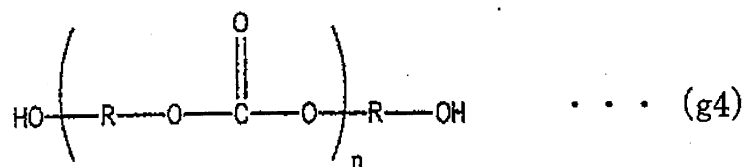


Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (g3) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là, mỗi Ra và Rb trong công thức (g3) độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4, tốt nhất là 2-4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl. Các ví dụ được ưu tiên hơn của Ra và Rb bao gồm nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.

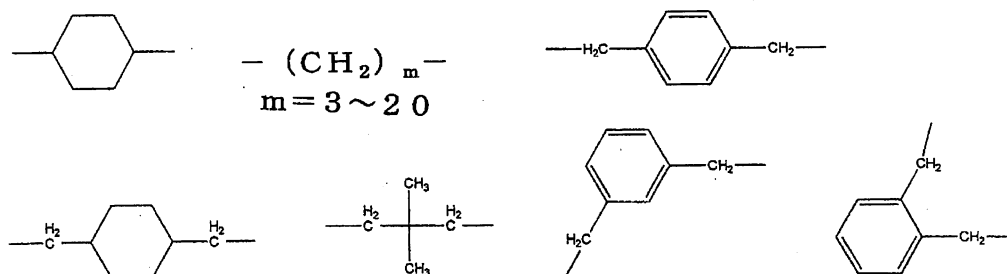
Các ví dụ về các hợp chất diol mạch nhánh béo bao gồm 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-ethyl-2-methylpropan-1,3-diol, 2,2-diethylpropan-1,3-diol, 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol, propan-1,2-diol, propan-1,3-diol, etan-1,2-diol (1,2-ethylenglycol), 2,2-diisoamylpropan-1,3-diol và 2-methylpropan-1,3-diol.

Các ví dụ được ưu tiên nhất trong số các hợp chất diol béo nêu trên bao gồm 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-ethyl-2-methylpropan-1,3-diol, 2,2-diethylpropan-1,3-diol và 2-methyl-2-propylpropan-1,3-diol.

Ngoài ra, hợp chất diol béo kiểu cacbonat có công thức (g4) dưới đây có thể cũng được sử dụng cho quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao của sáng chế:



Trong công thức (g4), R là nhóm hydrocacbon hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm các cấu trúc sau:



Trong công thức (g4), R tốt hơn là nhóm hydrocacbon hóa trị hai được thể hiện bởi $-(\text{CH}_2)_m-$ trong đó "m" là số nguyên từ 3-20, tốt hơn nữa là 3-8, hoặc nhóm hydrocacbon hóa trị hai được thể hiện bởi $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$. "n" là số nguyên từ 1-20, tốt hơn là 1-3, tốt hơn nữa là 1-2, tốt nhất là 1. Các ví dụ về hợp chất diol béo kiểu cacbonat bao gồm bis(3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)cacbonat.

(2) Polycarbonat thơm

Polycarbonat thơm để được sử dụng cho quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao của sáng chế là polyme trùng ngưng có cấu trúc có công thức chung (II) trên đây dưới dạng đơn vị lặp lại chính mà là

tiền polyme polycacbonat thơm.

Quy trình sản xuất của sáng chế bao gồm quy trình trong đó tiền polyme polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) dưới áp suất giảm. Theo sáng chế, có thể thu được nhựa polycacbonat thơm có ưu điểm của polycacbonat mạch thẳng và được polyme hóa cao bằng cách sử dụng tác nhân liên kết mà cho phép có trọng lượng phân tử cao và độ chảy loãng cao, và cũng có độ bền nhiệt được cải thiện đáng kể trong khi vẫn duy trì các tính chất hữu ích như độ bền va chạm mà polycacbonat thông thường vốn có.

Tiền polyme polycacbonat thơm để được sử dụng cho sáng chế có thể được tổng hợp bằng cách trùng hợp phân cách hoặc bằng cách trùng hợp nóng chảy. Cũng có thể được tổng hợp bằng cách trùng hợp pha rắn hoặc trùng hợp lớp mỏng. Cũng có thể là polycacbonat tái sinh được thu hồi từ các sản phẩm đã sử dụng như các sản phẩm đúc dạng đĩa đã sử dụng. Các polycacbonat này có thể được trộn với nhau để sử dụng dưới dạng tiền chất polyme trước khi phản ứng polyme hóa cao. Ví dụ, nhựa polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách có thể được trộn với nhựa polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy. Hoặc nhựa polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy hoặc trùng hợp phân cách có thể được trộn với polycacbonat tái sinh được thu hồi từ các sản phẩm đúc dạng đĩa đã sử dụng và tương tự.

Tiền polyme polycacbonat thơm trong sáng chế có thể cũng được mô tả là sản phẩm trùng ngưng có đơn vị sản phẩm phản ứng của hợp chất dihydroxy thơm có hợp chất tạo liên kết cacbonat làm đơn vị lặp lại chính.

Do đó, tiền polyme polycacbonat thơm có thể thu được dễ dàng bằng phương pháp chuyển hóa este đã biết trong đó hợp chất dihydroxy thơm mà tạo ra các cấu trúc tương ứng được cho phản ứng với dieste cacbonat trong sự có mặt của chất xúc tác bazơ, hoặc bằng phương pháp trùng hợp phân cách đã biết trong đó hợp chất dihydroxy thơm được cho phản ứng với phosgen hoặc tương tự trong sự có mặt của tác nhân liên kết axit.

Cụ thể là trong quy trình của sáng chế, tốt hơn là sử dụng hợp chất polycarbonat thơm được chặn cuối mạch thỏa mãn các dấu hiệu được đề cập dưới đây.

Khi sản xuất tiền polyme polycarbonat thơm, có thể sử dụng (các) nhóm đa chức có ít nhất 3 nhóm chức kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên. Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất đa chức bao gồm hợp chất có nhóm hydroxy phenolic và/hoặc nhóm carboxyl.

Khi sản xuất tiền polyme polycarbonat thơm, có thể sử dụng hợp chất axit dicarboxylic kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên để sản xuất polyestecarbonat. Các ví dụ về các hợp chất axit dicarboxylic bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit naphtalen dicarboxylic và axit 1,4-xyclohexan dicarboxylic. Được ưu tiên là các hợp chất axit dicarboxylic này được tham gia vào phản ứng ở dạng clorua axit hoặc este.

Khi sản xuất polyestecarbonat, hợp chất axit dicarboxylic có thể được sử dụng với lượng là 0,5-45% mol, tốt hơn nữa là 1-40% mol tính theo 100% mol tổng lượng các hợp phần dihydroxy và các hợp phần axit dicarboxylic.

Được ưu tiên là ít nhất một phần tiền polyme polycarbonat thơm nêu trên được chặn cuối mạch bằng nhóm cuối mạch thu được từ hợp chất monohydroxy thơm hoặc nhóm phenyl cuối mạch, sau đây gọi là "nhóm chặn cuối mạch". Hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch tính theo tổng lượng của các nhóm cuối mạch tốt hơn là 60% mol hoặc nhiều hơn, trong đó hiệu quả đặc biệt của sáng chế có thể được thể hiện rõ rệt.

Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch mà là hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc của polyme tốt hơn là 2% mol hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 2-20% mol, tốt nhất là 2-12% mol. Khi hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch là 2% mol hoặc nhiều hơn, phản ứng với hợp chất diol béo diễn ra nhanh chóng, và hiệu quả đặc biệt của sáng chế có thể thể hiện rõ ràng. Hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch tính theo tổng lượng của các nhóm cuối mạch của polyme có thể được phân tích

bằng phép phân tích $^1\text{H-NMR}$.

Cũng có thể phân tích hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch bằng cách đo phổ kế bằng cách sử dụng phức chất Ti. Hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch theo phương pháp đo này tốt hơn là 1500 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1000 ppm hoặc thấp hơn. Khi hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là cao hơn phạm vi trên hoặc hàm lượng của các nhóm chặn cuối mạch là thấp hơn phạm vi trên, có thể không thu được polyme có trọng lượng phân tử đủ cao được bằng cách phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo.

Theo sáng chế, "tổng lượng nhóm cuối mạch của polycacbonat" hoặc "tổng lượng nhóm cuối mạch của tiền polyme polycacbonat thơm" được tính trên giả thiết rằng, ví dụ, tổng lượng các nhóm cuối mạch polycacbonat không có cấu trúc phân nhánh là 0,5 mol hoặc có cấu trúc mạch thẳng là 1 mol.

Các ví dụ của các nhóm chặn cuối mạch bao gồm nhóm cuối mạch phenyl, nhóm cuối mạch cresyl, nhóm cuối mạch o-tolyl, nhóm cuối mạch p-tolyl, nhóm cuối mạch p-t-butylphenyl, nhóm cuối mạch biphenyl, nhóm cuối mạch o-metoxycarbonylphenyl và nhóm cuối mạch p-cumylphenyl.

Trong số chúng, nhóm cuối mạch thu được từ hợp chất monohydroxy thơm có điểm nóng chảy thấp mà có thể được loại bỏ dễ dàng khỏi hệ phản ứng của phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo là được ưu tiên. Nhóm cuối mạch phenyl hoặc nhóm cuối mạch p-tert-butylphenyl là được ưu tiên hơn.

Trong trường hợp trùng hợp phân cách, nhóm chặn cuối mạch có thể được đưa vào bằng cách sử dụng tác nhân chặn cuối mạch tại thời điểm tạo ra tiền polyme polycacbonat thơm. Các ví dụ về các tác nhân chặn cuối mạch bao gồm p-tert-butyl phenol, phenol, p-cumylphenol và phenol được thế alkyl mạch dài. Lượng tác nhân chặn cuối mạch có thể được xác định một cách phù hợp theo lượng định trước của các nhóm cuối mạch của tiền polyme polycacbonat thơm mà là trọng lượng phân tử mong muốn của tiền polyme polycacbonat thơm, thiết bị phản ứng cần được sử dụng, các điều kiện phản ứng hoặc tương tự.

Trong trường hợp trùng hợp nóng chảy, các nhóm chặn cuối mạch có

thể được đưa vào bằng cách sử dụng dieste cacbonat như diphenyl cacbonat với lượng dư so với hợp chất dihydroxy thơm tại thời điểm tạo ra tiền polyme polycarbonat thơm. Trong khi phụ thuộc vào thiết bị phản ứng cần được sử dụng và các điều kiện phản ứng, dieste cacbonat tốt hơn là được sử dụng với lượng là 1,00 đến 1,30 mol, tốt hơn nữa là 1,02 đến 1,20 mol trên mol hợp chất dihydroxy thơm, nhờ đó có thể thu được polycarbonat thơm thỏa mãn hàm lượng nêu trên của các nhóm chặn cuối mạch.

Theo sáng chế, tốt hơn là sử dụng polyme trùng ngưng được chặn cuối mạch thu được bằng cách phản ứng chuyển hóa este giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat làm tiền polyme polycarbonat thơm.

Liên quan đến trọng lượng phân tử của tiền polyme polycarbonat thơm, được ưu tiên là khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) 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 polyme polycarbonat thơm có trọng lượng phân tử cao hơn phạm vi trên, vì tiền polyme polycarbonat thơm tự nó đã có độ nhớt cao, có thể cần phải tiến hành việc sản xuất tiền polyme dưới các điều kiện nhiệt độ cao và áp dụng việc nghiền cắt cao trong thời gian dài, và/hoặc có thể cần phải tiến hành phản ứng với hợp chất diol béo dưới các điều kiện nhiệt độ cao và áp dụng việc nghiền cắt cao trong thời gian dài.

Cụ thể là trong quy trình của sáng chế, tốt hơn là sử dụng hợp chất polycarbonat thơm được chặn cuối mạch thỏa mãn các dấu hiệu được đề cập dưới đây.

(3) Cacbonat vòng

Theo sáng chế, tiền polyme polycarbonat thơm được chặn cuối mạch nêu trên được cho phản ứng với hợp chất diol béo trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este dưới áp suất giảm, nhờ đó có thể nhanh chóng đạt được sự polyme hóa cao dưới các điều kiện dịu nhẹ. Tức là, phản ứng giữa hợp chất diol béo và tiền polyme polycarbonat thơm diễn ra nhanh hơn phản ứng tạo ra đơn vị

polycarbonat béo bằng cách phản ứng chuyển hóa este sau phản ứng ngắt mạch của tiền polyme polycarbonat thơm bởi hợp chất diol béo.

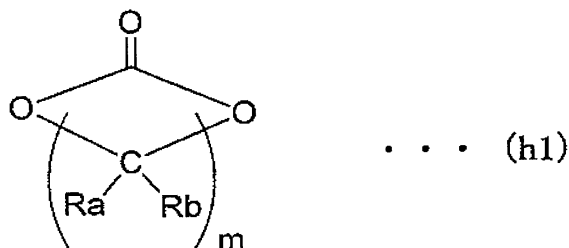
Theo phương pháp phản ứng hợp chất diol béo có cấu trúc cụ thể nêu trên của sáng chế, phản ứng giữa tiền polyme polycarbonat thơm và hợp chất diol béo được thực hiện và đồng thời, cacbonat vòng mà là hợp chất vòng có cấu trúc tương ứng với cấu trúc của hợp chất diol béo được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ.

Bằng cách loại bỏ cacbonat vòng dưới dạng sản phẩm phụ khỏi hệ phản ứng, quá trình polyme hóa cao tiền polyme polycarbonat thơm diễn ra để rốt cuộc là thu được nhựa polycarbonat thơm gần như có cùng cấu trúc như homopolyme polycarbonat thông thường như nhựa homopolycarbonat thu được từ bisphenol A.

Phương pháp sản xuất được ưu tiên theo sáng chế bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycarbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo nêu trên và quy trình loại bỏ cacbonat vòng trong đó ít nhất một phần cacbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ bởi quy trình polyme hóa cao được loại bỏ khỏi hệ phản ứng.

Quy trình polyme hóa cao và quy trình loại bỏ cacbonat vòng không cần được xem là các quy trình riêng biệt về ý nghĩa vật lý và về mặt thời gian. Thực tế, các quy trình này thường diễn ra một cách đồng thời. Tức là, phương pháp sản xuất được ưu tiên theo sáng chế bao gồm quy trình trong đó polycarbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo nêu trên để polyme hóa cao, và đồng thời, ít nhất một phần cacbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ bởi phản ứng được loại bỏ khỏi hệ phản ứng.

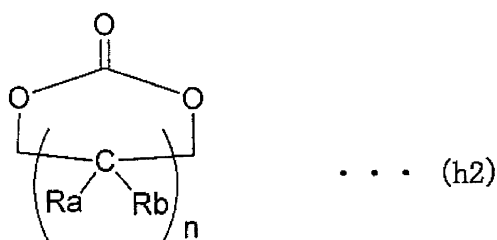
Sản phẩm phụ cacbonat vòng là hợp chất có công thức (h1) dưới đây:



Trong công thức (h1), mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl. Ra và Rb có thể là giống nhau hoặc khác nhau. "m" là số nguyên từ 1-30, tốt hơn là 2-8, tốt hơn nữa là 2-3.

Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (h1) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là, mỗi Ra và Rb trong công thức (h1) độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.

Các ví dụ được ưu tiên về cacbonat vòng có công thức (h1) bao gồm hợp chất có công thức (h2) dưới đây:

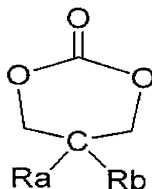


Trong công thức (h2), Ra và Rb là giống như trong công thức (h1). "n" là số nguyên từ 1-28, tốt hơn là 1-6, tốt hơn nữa là 1-3, tốt nhất là 1.

Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (h2) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử

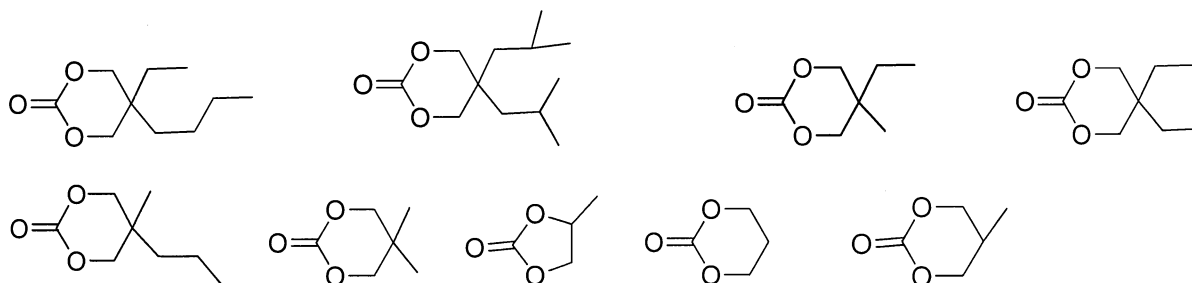
carbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm methyl, nhóm ethyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.

Các ví dụ được ưu tiên về cacbonat vòng có công thức (h2) bao gồm hợp chất có công thức (h3). Trong công thức (h3), Ra và Rb là giống như trong công thức (h2).



(h3)

Các ví dụ về cacbonat vòng nêu trên bao gồm các hợp chất sau:



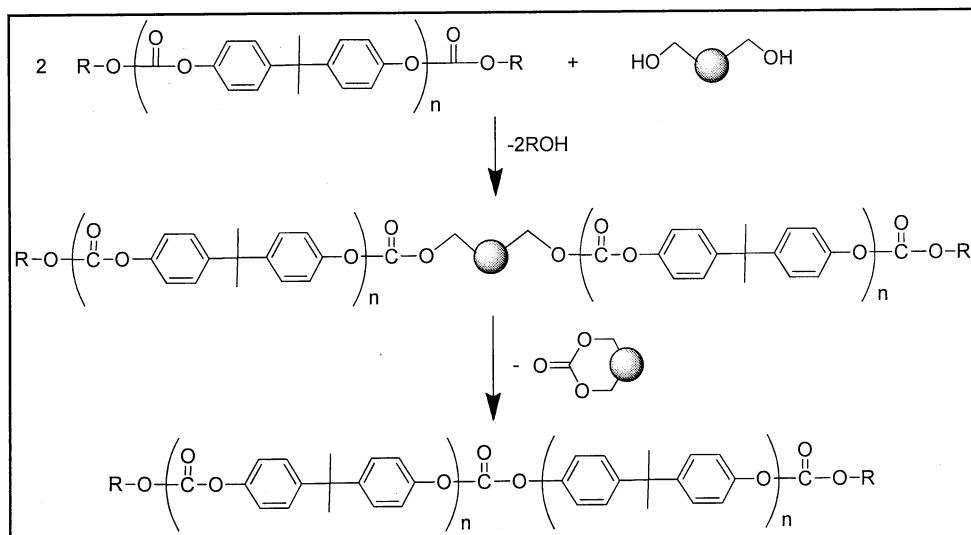
Quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) có ưu điểm là có thể đạt được sự polyme hóa cao với tốc độ phản ứng cao so với phương pháp sản xuất polycarbonat thông thường bằng cách trùng hợp nóng chảy. Ưu điểm này là tương tự với nhựa polycarbonat được polyme hóa cao thu được phương pháp tạo polyme hóa cao và liên kết cách sử dụng hợp chất diol béo khác với hợp chất diol béo (g1) hoặc (g4) nêu trên làm tác nhân liên kết mà cũng được phát hiện bởi các tác giả sáng chế.

Tuy nhiên, theo phương pháp của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4),

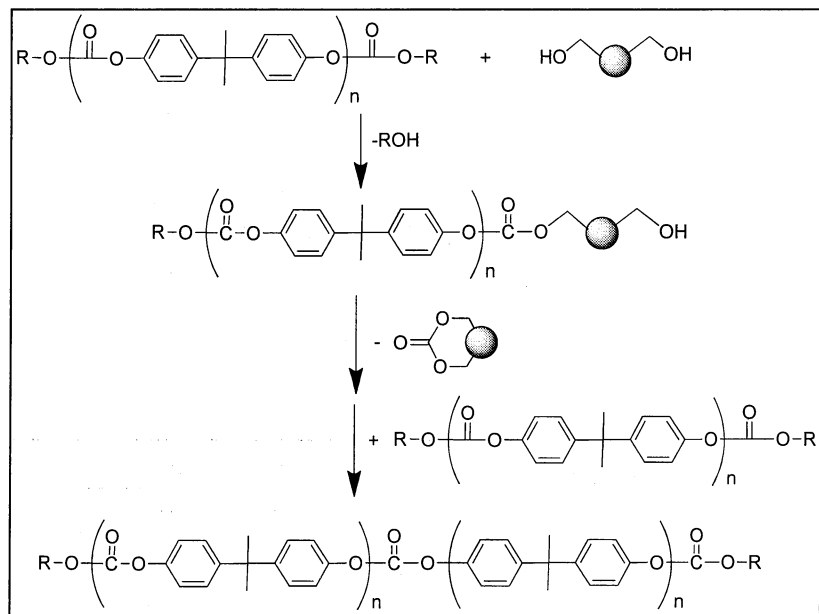
cacbonat vòng có cấu trúc cụ thể được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ. Sau khi loại bỏ sản phẩm phụ cacbonat vòng khỏi hệ phản ứng, nhựa polycacbonat được polyme hóa cao hầu như có cùng khung như homopolyme polycacbonat. Vì sản phẩm phụ cacbonat vòng có cấu trúc tương ứng với hợp chất diol béo used, có thể cho rằng nó là hợp chất vòng thu được từ hợp chất diol béo. Tuy nhiên, cơ chế phản ứng của việc tạo ra cacbonat vòng dưới dạng sản phẩm phụ đồng thời với phản ứng polyme hóa cao là không nhất thiết phải xác định.

Ví dụ, các cơ chế được thể hiện bởi các sơ đồ phản ứng (1) và (2) dưới đây được đặt giả thiết nhưng chúng hoàn toàn không được làm rõ ràng. Quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) đơn thuần được đặc trưng ở bước cho tiền polyme polycacbonat tham phản ứng với hợp chất diol béo có cấu trúc cụ thể và bước loại bỏ sản phẩm phụ cacbonat vòng có cấu trúc tương ứng với hợp chất diol béo, và không nhất thiết bị giới hạn ở cơ chế phản ứng bất kỳ.

Sơ đồ (1):



Sơ đồ (2):



Không giống trường hợp copolyme polycarbonat được polyme hóa cao thu được theo quy trình liên kết và polyme hóa cao bằng cách sử dụng hợp chất diol béo làm tác nhân liên kết, nhựa polycarbonat được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) chứa ít hợp phần đồng trùng hợp thu được từ tác nhân liên kết và khung polyme hầu như là giống với homopolyme polycarbonat.

Vì nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được bằng cách sử dụng hợp chất diol béo nêu trên hầu như không chứa các hợp phần đồng trùng hợp thu được từ hợp chất diol béo làm tác nhân liên kết hoặc với lượng cực kỳ ít ngay cả nếu có chứa, nó có độ bền nhiệt cực kỳ cao và là tuyệt vời về độ bền nhiệt, so với copolyme polycarbonat được polyme hóa cao thu được bằng quy trình liên kết và polyme hóa bằng cách sử dụng các hợp chất diol béo khác làm tác nhân liên kết.

Ngoài ra, trong khi hầu như có khung giống với homopolyme polycarbonat thu được theo phương pháp thông thường, nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được bằng cách sử dụng hợp chất diol béo nêu

trên có các tính chất tuyệt vời như trị số N thấp, hàm lượng thấp các đơn vị có các cấu trúc khác loại và tông màu tuyệt vời, mà là ưu điểm giống như ưu điểm mà nhựa polycarbonat được polyme hóa cao thu được theo phương pháp liên kết và polyme hóa cao bằng cách sử dụng các hợp chất diol béo khác có. Đơn vị có các cấu trúc khác loại ở đây có nghĩa là đơn vị điểm phân nhánh hoặc tương tự mà polycarbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy thông thường thường chứa với tỷ lệ cao.

Các ví dụ về các đơn vị có các cấu trúc khác loại bao gồm các đơn vị được thể hiện trong phần mô tả trên đây liên quan đến copolyme polycarbonat nhưng không bị giới hạn cụ thể ở các đơn vị này.

Trong trường hợp mà nhựa polycarbonat được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) chứa hợp phần đồng trùng hợp thu được từ hợp chất diol béo nêu trên trong khung của nó, hàm lượng đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo nêu trên tốt hơn là 1% mol hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 0,1% mol hoặc thấp hơn tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc chứa nhựa polycarbonat được polyme hóa cao.

Lượng hợp chất diol béo cần được sử dụng theo sáng chế tốt hơn là 0,01 đến 1,0 mol, tốt hơn nữa là 0,1 đến 1,0 mol, còn tốt hơn nữa là 0,2 đến 0,7 mol trên mỗi mol tổng lượng nhóm cuối mạch của tiền polyme polycarbonat thơm.

Khi sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối thấp, lượng dư có thể được bổ sung để bù lại khả năng một phần hợp chất diol béo có thể bị loại bỏ khỏi hệ phản ứng do bay hơi mà không tham gia vào phản ứng theo các điều kiện phản ứng.

Ví dụ, các hợp chất diol béo có thể được bổ sung với lượng lên tới 50 mol, tốt hơn lên tới 10 mol tốt hơn nữa lên tới 5 mol trên mỗi mol tổng lượng nhóm cuối mạch của tiền polyme polycarbonat thơm.

Được ưu tiên là các vật liệu khởi đầu để được sử dụng để sản xuất nhựa

polycarbonat được polyme hóa cao của sáng chế như hợp chất dihydroxy thơm, hợp chất diol béo và hợp chất tạo liên kết cacbonat có độ tinh khiết hóa học cao.

Có thể tiến hành việc sản xuất bằng cách sử dụng các sản phẩm thương mại hoặc các vật liệu có mức tinh khiết hóa học bình thường để sử dụng trong công nghiệp. Tuy nhiên, khi sử dụng vật liệu có độ tinh khiết thấp, sản phẩm thu được từ đó có thể chứa các sản phẩm phụ thu được từ các tạp chất và/hoặc các cấu trúc khung khác loại, mà có thể gây ra các vấn đề như tổn hại đáng kể đến polyme và/hoặc sản phẩm đúc thu được, sự tổn hại các tính chất như độ bền nhiệt và độ bền vật lý khiến cho khó giữ được các tính chất hữu ích mà nhựa polycarbonat vốn có.

Độ tinh khiết hóa học được ưu tiên và hàm lượng tạp chất của các hợp chất diol béo là giống như được sử dụng để sản xuất copolyme polycarbonat nêu trên. Hơn nữa, bằng cách sử dụng các vật liệu ban đầu có độ tinh khiết cao hơn sẽ cải thiện tông màu và tỷ lệ lưu trọng lượng phân tử mà là chỉ số thể hiện việc sự tổn hại trọng lượng phân tử có thể được kìm hãm như thế nào tại thời điểm lưu giữ nhiệt tải dưới nhiệt độ cao.

(3) Quy trình sản xuất

Các điều kiện của quy trình sản xuất theo sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) sẽ được mô tả chi tiết dưới đây.

(i) Bổ sung hợp chất diol béo

Theo sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4), phản ứng polyme hóa cao mà là phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong bình phản ứng polyme hóa cao bằng cách bổ sung hợp chất diol béo vào đó để trộn với tiền polyme polycarbonat thơm.

Phương pháp bổ sung và trộn hợp chất diol béo và tiền polyme polycarbonat thơm là không bị giới hạn cụ thể. Trong trường hợp bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối cao như 240°C hoặc cao

hơn, được ưu tiên là nạp hợp chất diol béo trực tiếp vào bình phản ứng polyme hóa cao dưới chân không cao với độ giảm áp suất là 10 torr (1333 Pa) hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là, 2,0 torr (267 Pa) hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,01-1 torr (1,3-133 Pa). Khi độ giảm áp suất tại thời điểm nạp hợp chất diol béo vào bình phản ứng polyme hóa cao là không đủ, phản ứng ngắt mạch mạch chính của tiền chất polyme bởi các sản phẩm phụ như phenol có thể diễn ra, và kết quả là, có thể phải kéo dài thời gian phản ứng của hỗn hợp phản ứng để thu được trọng lượng phân tử cao.

Trong trường hợp bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối thấp như 350°C hoặc nhỏ hơn, có thể trộn tiền polyme polycacbonat thơm và hợp chất diol béo dưới độ giảm áp suất tương đối nhẹ. Ví dụ, sau khi trộn tiền polyme polycacbonat thơm và hợp chất diol béo dưới áp suất gần với áp suất thường để sản xuất hỗn hợp tiền polyme, hỗn hợp tiền polyme có thể được tham gia phản ứng polyme hóa cao dưới áp suất giảm, trong đó thậm chí bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có điểm nóng chảy tương đối thấp, sự bay hơi sẽ được làm giảm đến mức tối thiểu và trọng lượng phân tử cao có thể đạt được mà không cần sử dụng lượng dư hợp chất diol béo.

(ii) Phản ứng chuyển hóa este (Phản ứng polyme hóa cao)

Nhiệt độ của phản ứng chuyển hóa este giữa tiền polyme polycacbonat thơm và hợp chất diol béo tốt hơn là nằm trong khoảng từ 240°C đến 320°C, tốt hơn nữa là 260°C đến 310°C, tốt nhất là 270°C đến 300°C.

Độ giảm áp suất tốt hơn là nằm trong khoảng từ 13 kPa (100 torr) hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,3 kPa (10 torr) hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,67 kPa đến 0,013 kPa (từ 5 torr đến 0,1 torr).

Các ví dụ về các chất xúc tác hợp chất bazơ để được sử dụng cho quá trình chuyển hóa este của sáng chế 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 của các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp

chất kim loại kiềm thổ bao gồm các muối axit hữu cơ, các muối vô cơ, oxit, hydroxit, hydrua, alkoxit, amoni hydroxit bậc bốn và các muối của chúng và các amin của các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ. Mỗi hợp chất này có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều 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, xeri hydroxit, lithi hydroxit, natri hydro cacbonat, natri cacbonat, kali cacbonat, xeri cacbonat, lithi cacbonat, natri axetat, kali axetat, xeri axetat, lithi axetat, natri stearat, kali stearat, xeri stearat, lithi stearat, natri boron hydrua, natri phenylborat, natri benzoat, kali benzoat, xeri benzoat, lithi benzoat, dinatri hydrophosphat, dikali hydrophosphat, dilithi hydrophosphat, dinatri phenylphosphat, muối dinatri của bisphenol A, muối dikali của bisphenol A, muối dixerit của bisphenol muối và muối dilithi của bisphenol A, muối natri của phenol, muối kali của phenol, muối xeri của phenol, muối lithi của phenol.

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

Các ví dụ về các hợp chất chứa nitơ bao gồm các amoni hydroxit bậc bốn chứa các nhóm alkyl và/hoặc các nhóm aryl như tetrametyl amoni hydroxit, tetraetyl amoni hydroxit, tetrapropyl amoni hydroxit, tetrabutyl amoni hydroxit và trimetylbenzyl amoni hydroxit; các amin bậc ba 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 bohýdrua, tetrabutyl amoni bohýdrua, tetrabutyl amoni tetraphenylborat và tetraphenyl amoni tetraphenylborat.

Liên quan đến chất xúc tác chuyển hóa este, tốt hơn là các muối kẽm,

thiếc, ziriconi hoặc chì có thể được sử dụng. Mỗi trong số chúng có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp với nhau.

Các ví dụ về các chất xúc tác chuyển hóa este bao gồm kẽm axetat, kẽm benzoat, kẽm 2-ethylhexanoat, thiếc clorua (II), thiếc clorua (IV), thiếc axetat (II), thiếc axetat (IV), dibutyltin dilaurat, dibutyltin oxit, dibutyltin dimetoxit, ziriconi axetylaxetonat, ziriconi oxyaxetat, ziriconi tetrabutoxit, chì axetat (II) và chì axetat (IV).

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

(iii) Quy trình loại bỏ cacbonat vòng

Theo quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao của sáng chế, tiền polyme polycarbonat thơm được polyme hóa cao nhờ phản ứng polyme hóa cao nêu trên, và đồng thời, cacbonat vòng được tạo ra bởi phản ứng này dưới dạng sản phẩm phụ được loại bỏ khỏi hệ phản ứng. Bằng cách loại bỏ sản phẩm phụ cacbonat vòng khỏi hệ phản ứng, phản ứng polyme hóa cao của tiền polyme polycarbonat thơm được thúc đẩy.

Các ví dụ về các phương pháp loại bỏ cacbonat vòng bao gồm chưng cất trong đó cacbonat vòng được chưng cất cùng với phenol mà cũng là sản phẩm phụ và hợp chất diol béo chưa phản ứng. Nhiệt độ chưng cất tốt hơn là 260°C đến 320°C .

Quy trình loại bỏ được thực hiện cho ít nhất một phần cacbonat vòng. Tốt nhất là loại bỏ tất cả sản phẩm phụ cacbonat vòng. Tuy nhiên, thường khó loại bỏ một cách hoàn toàn.

Trong trường hợp mà cacbonat vòng không thể loại bỏ hoàn toàn, cacbonat vòng được giữ lại trong thành phẩm của nhựa polycarbonat. Tốt hơn là lượng cacbonat vòng lưu lại trong thành phẩm tối đa là 3000 ppm. Tức là, theo process của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có

công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4), thu được nhựa polycarbonat composition chứa cacbonat vòng với lượng 3000 ppm hoặc ít hơn như được đề cập dưới đây.

Cacbonat vòng được loại bỏ khỏi hệ phản ứng có thể được thu hồi và được tái sinh thông qua một số quy trình như công đoạn thủy phân và/hoặc công đoạn tinh chế. Phenol được loại bỏ cùng với cacbonat vòng có thể cũng được loại bỏ và tái sinh để tạo ra quy trình sản xuất diphenylcacbonat.

(iv) Các điều kiện khác

Theo sáng chế, nhờ phản ứng chuyển hóa este giữa tiền polyme polycarbonat thơm và hợp chất diol béo, sự gia tăng khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của nhựa polycarbonat thơm sau phản ứng có thể được tăng lên tốt hơn là 5000 hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 10000 hoặc nhiều hơn, còn tốt hơn nữa là 15000 hoặc nhiều hơn so với khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) của tiền polyme polycarbonat thơm.

Loại thiết bị phản ứng hoặc các vật liệu bình phản ứng là không bị giới hạn cụ thể và thiết bị bất kỳ trong số các thiết bị đã biết là có thể được sử dụng. Phương pháp bất kỳ trong số phương pháp trùng hợp liên tục hoặc trùng hợp gián đoạn có thể được sử dụng. Thiết bị phản ứng được sử dụng để thực hiện phản ứng nêu trên có thể là bình phản ứng thẳng đứng được trang bị cánh neo, thiết bị đẩy Maxblend, cánh dãi xoắn ốc hoặc tương tự, hoặc có thể là bình phản ứng nằm ngang được trang bị cánh mái chèo, cánh lưới, cánh dạng kính hoặc tương tự, hoặc có thể là máy ép đùn được trang bị chân vịt. Ngoài ra, mong muốn là sử dụng thiết bị phản ứng trong đó các thiết bị nêu trên được kết hợp với nhau một cách thích hợp khi xem xét độ nhớt của polyme. Mong muốn hơn là sử dụng thiết bị phản ứng có cánh xoay có năng suất khuấy ngang tốt và bộ phận có khả năng xử lý làm việc với áp suất giảm.

Còn mong muốn là sử dụng máy ép đùn hai trục hoặc bình phản ứng nằm ngang có nắp gắn polyme và bộ phận khử khí.

Liên quan đến vật liệu của thiết bị, mong muốn là sử dụng vật liệu mà

không ảnh hưởng đến tông màu của polyme như thép không gỉ được chọn từ SUS310, SUS316, SUS304 hoặc tương tự, niken và sắt nitrit. Ngoài ra, việc xử lý đánh bóng, việc xử lý đánh bóng bằng điện và/hoặc mạ kim loại như mạ crom có thể được áp dụng cho mặt trong của thiết bị mà là nơi tiếp xúc với polyme.

Theo sáng chế, chất khử hoạt hóa chất xúc tác có thể được bổ sung vào polyme được polyme hóa cao trong quy trình polyme hóa cao nêu trên. Nói chung, mong muốn là sử dụng phương pháp bổ sung các vật liệu axit đã biết vào chất xúc tác khử hoạt tính. Các ví dụ về các vật liệu axit bao gồm axit sulfonic thơm như axit p-toluensulfonic, các este của axit sulfonic thơm như butyl p-toluensulfonat, các halogenua hữu cơ như clorua của axit stearic clorua của axit butyric, benzoyl clorua và clorua của axit toluensulfonic, alkyl sulfat như dimetyl sulfat và các halogenua hữu cơ như benzyl clorua.

Sau khi khử hoạt tính xúc tác, quy trình trong đó loại bỏ các hợp chất có điểm sôi thấp trong polyme bằng cách khử khí dưới áp suất giảm nằm trong khoảng từ 0,013 đến 0,13 kPa (từ 0,1 torr đến 1 torr) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 200°C đến 350°C có thể được thực hiện. Để tiến hành phản ứng này, tốt hơn là bình phản ứng nằm ngang được trong bị cánh khuấy có khả năng làm mới bề mặt tuyệt vời như cánh mái chèo, cánh lưới và cánh dạng kính hoặc thiết bị bay hơi màng mỏng có thể được sử dụng.

Còn mong muốn là sử dụng máy ép đùn hai trục hoặc bình phản ứng nằm ngang có gắn nắp polyme và lỗ thông hơi.

Theo sáng chế, các chất phụ gia khác nhau như chất làm bền nhiệt, chất chống oxy hóa, chất màu, các tác nhân tăng cường nhuộm màu, các chất độn, chất hấp thụ tia cực tím, chất làm trơn, các chất đỡ khuôn, các chất tạo nhân tinh thể, chất đàn hồi, các tác nhân cải thiện tính chảy và các tác nhân chống tĩnh điện có thể được bổ sung vào polyme.

Các chất phụ gia có thể được trộn với nhựa polycarbonat theo phương pháp thông thường. Ví dụ, phương pháp trong đó các hợp phần được trộn khuếch tán bằng thiết bị trộn siêu tốc như thiết bị trộn nhanh, thiết bị trộn

Henschel, thiết bị trộn kiểu băng và thiết bị siêu trộn, và sau đó hỗn hợp được làm nóng chảy và trộn bằng máy ép đùn, thiết bị trộn banbury, máy trộn kiểu con lăn hoặc tương tự có thể được sử dụng một cách thích hợp.

Nói chung, việc đánh giá màu sắc của nhựa polycarbonat thơm được thể hiện bởi trị số YI. Nhựa polycarbonat thơm mạch nhánh thu được bằng cách trùng hợp phân cách thường có trị số YI là 0,8-1,0. Nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thông thường thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy thường có trị số YI là 1,7-2,0 do sự tổn hại chất lượng trong quá trình sản xuất.

Copolymer polycarbonat thu được theo sáng chế có trị số YI tương đương với nhựa polycarbonat thơm thu được bằng cách trùng hợp phân cách, và không thấy có sự tổn hại màu sắc.

Hơn nữa, bằng cách sử dụng các vật liệu có độ tinh khiết cao sẽ cải thiện tông màu và tỷ lệ lưu giữ trọng lượng phân tử mà là chỉ số thể hiện sự tổn hại trọng lượng phân tử có thể được kìm hãm như thế nào ở thời điểm lưu giữ nhiệt tải dưới nhiệt độ cao. Cụ thể hơn, tỷ lệ lưu giữ trọng lượng phân tử có thể được cải thiện tới 100%.

(4) Nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao

Nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) là 30000-100000, tốt hơn là 30000-80000, tốt hơn nữa là 35000-75000. Tức là, nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao có độ chảy loãng cao trong khi được polyme hóa cao.

Khi khối lượng phân tử trung bình khối của nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao là quá thấp, việc đúc thổi và/hoặc đúc ép đùn có thể là khó do sự suy giảm ứng suất nóng chảy mà có thể gây ra sự hạ thấp mức khiến cho khó thu được sản phẩm đúc vừa ý. Đúc phun có thể là khó do sự chằng chịt mà khiến cho khó thu được sản phẩm đúc vừa ý. Các tính chất như độ bền vật lý và độ bền nhiệt của sản phẩm đúc thu được có thể bị tổn hại. Các tính chất như chịu

dung môi hữu cơ có thể cũng bị tổn hại do sự gia tăng vùng oligome.

Khi khối lượng phân tử trung bình khối của nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao là quá cao, việc đúc phun các hợp phần chính xác hoặc các hợp phần mỏng có thể là khó mà có thể gây ra sự gia tăng thời gian chu trình đúc và ảnh hưởng không tốt đến chi phí sản xuất. Do đó, sẽ cần phải thực hiện các biện pháp khắc phục như tăng nhiệt độ đúc, nhưng các vấn đề như đông đặc, xuất hiện các cấu trúc khác loại hoặc gia tăng trị số N có thể xảy ra dưới nhiệt độ cao.

Nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) có công thức toán học (1) dưới đây tốt hơn là 1,3 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,28 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1,25 hoặc thấp hơn:

$$\text{Trị số N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

Trong mỗi công thức toán học (1), Q160 là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 160kg.

Q10 là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 10kg.

Trong sáng chế, nó được đo bằng cách sử dụng thiết bị đo do Shimadzu Corporation sản xuất, tên thương mại "CFT-500D". Khoảng chạy là 7,0-10,0 mm. Cỡ vòi phun là 1mm(đường kính) × 10mm(chiều dài).

Chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) là chỉ số của độ phân nhánh của nhựa polycarbonat thơm. Nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế có trị số N thấp, mà có nghĩa là hàm lượng cấu trúc phân nhánh là thấp và hàm lượng cấu trúc thẳng hoặc mạch thẳng là cao.

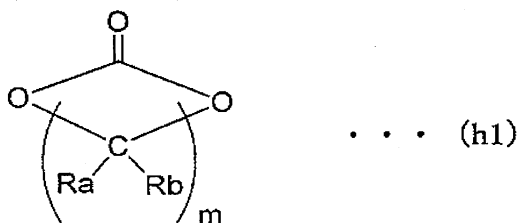
Trong trường hợp các nhựa polycarbonat thông thường có cùng Mw, có xu hướng là độ chảy loãng trở nên cao và trị số Q trở nên cao khi hàm lượng cấu

trúc phân nhánh hoặc Trị số N giảm đi. Mặt khác, trong trường hợp copolyme polycarbonat của sáng chế, độ chảy loãng cao hoặc trị số Q cao có thể đạt được trong khi vẫn duy trì trị số N thấp.

(4) Chế phẩm nhựa polycarbonat

Chế phẩm nhựa polycarbonat của sáng chế bao gồm nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo (g1) hoặc (g4) làm thành phần chính và polycarbonat vòng có công thức (h1) dưới đây.

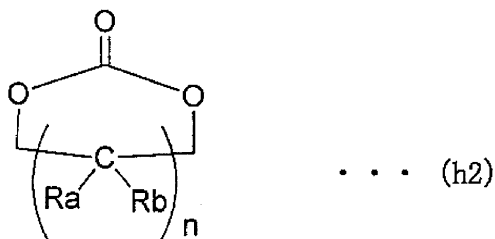
Tức là, nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo (g1) hoặc (g4) có thể chứa lượng nhỏ cacbonat vòng còn lại sau khi loại bỏ polycarbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất.



Trong công thức (h1), mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-30 nguyên tử cacbon, tốt hơn là 1-6 nguyên tử cacbon, nhóm phenyl hoặc nhóm xyclohexyl. Ra và Rb có thể là giống nhau hoặc khác nhau. "m" là số nguyên từ 1-30, tốt hơn là 2-8, tốt hơn nữa là 2-3.

Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (h1) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon. Tốt hơn nữa là, mỗi Ra và Rb trong công thức (h1) độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.

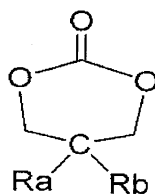
Các ví dụ được ưu tiên về cacbonat vòng có công thức (h1) bao gồm hợp chất có công thức (h2) dưới đây:



Trong công thức (h2), Ra và Rb là giống như trong công thức (h1). "n" là số nguyên từ 1-28, tốt hơn là 1-6, tốt hơn nữa là 1-3, tốt nhất là 1.

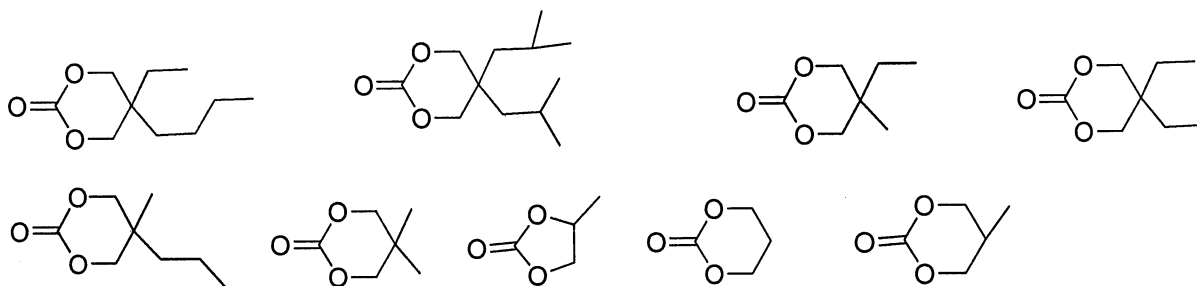
Tốt hơn là, mỗi Ra và Rb trong công thức (h2) độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon, tốt hơn nữa là, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon. Các ví dụ được ưu tiên nhất của Ra và Rb bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm n-butyl và nhóm i-butyl.

Các ví dụ được ưu tiên về cacbonat vòng có công thức (h2) bao gồm hợp chất có công thức (h3) dưới đây. Trong công thức (h3), Ra và Rb là giống như trong công thức (h2).



(h3)

Các ví dụ về cacbonat vòng nêu trên bao gồm các hợp chất sau:



Hàm lượng cacbonat vòng có công thức (h1) trong chế phẩm nhựa polycarbonat của sáng chế là 3000 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn là 1000 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 500 ppm hoặc thấp hơn, tốt nhất là 300 ppm hoặc thấp hơn. Trong khi giới hạn dưới của hàm lượng cacbonat vòng là không bị giới hạn cụ thể, lý tưởng là 0%, thông thường giới hạn nhận biết hoặc giới hạn đo tốt hơn là 0,0005 ppm. Khi hàm lượng cacbonat vòng là quá lớn, các nhược điểm như sự tổn hại độ bền vật lý có thể xuất hiện.

(5) Các sản phẩm

Copolymer polycarbonat của sáng chế, nhựa polycarbonat thơm được polymer hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế và chế phẩm nhựa polycarbonat của sáng chế có thể được sử dụng cho các sản phẩm đúc hoặc các sản phẩm dạng tấm hoặc màng thu được bằng cách đúc phun, đúc thổi, đúc ép đùn, đúc thổi phun, đúc quay, đúc ép hoặc tương tự. Trong trường hợp bằng cách sử dụng polycarbonat cho các mục đích này, polycarbonat được sản xuất theo quy trình của sáng chế có thể được sử dụng một cách độc lập, hoặc có thể được sử dụng bằng cách trộn với các polymer khác. Tùy thuộc vào việc sử dụng mong muốn, có thể cũng được sử dụng cùng với quy trình phủ cứng, cán mỏng hoặc tương tự.

Tốt nhất là, copolymer polycarbonat của sáng chế, nhựa polycarbonat thơm được polymer hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế và chế phẩm nhựa polycarbonat của sáng chế được sử dụng để đúc ép đùn, đúc thổi, đúc phun hoặc tương tự. Các ví dụ về các sản phẩm thu được từ đó bao gồm vật phẩm đúc thổi, vật phẩm đúc ép đùn, vật phẩm đúc phun như các hợp phần chính xác hoặc

các hợp phần mỏng. Các ví dụ được ưu tiên về các hợp phần chính xác hoặc các hợp phần mỏng bao gồm các hợp phần có độ dày từ 1 μm đến 3mm.

Các ví dụ về các vật phẩm đúc bao gồm các sản phẩm ghi quang như các đĩa compact, các đĩa video số, các đĩa mini và các đĩa quang từ, các phương tiện truyền thông quang như các sợi quang, các hợp phần quang như thấu kính đèn pha của ô tô và thấu kính của máy ảnh, các hợp phần thiết bị quang như mặt nạ đèn còi báo động và mặt nạ đèn chiếu sáng, các sản phẩm thay thế cho cửa kính của xe cộ như tàu hỏa và ô tô, các sản phẩm thay thế cho kính cửa sổ của nhà, các hợp phần cửa sổ chắn ánh nắng ban ngày như cửa mái và vòm nhà kính, thấu kính hoặc khung kính của kính cận, kính râm và kính, bao gói hoặc khung của các trang thiết bị tự động văn phòng như máy chụp, máy fax và máy tính cá nhân, khung của các đồ điện tử gia dụng như tivi và lò vi sóng, các hợp phần điện tử như giắc nối và khay IC, các thiết bị bảo vệ như mũ bảo hiểm, dụng cụ bảo hộ lao động và mặt nạ bảo vệ, các sản phẩm y tế như hộp thẩm tách và răng giả, các vật phẩm gia dụng như bát đĩa, khay và bình sữa, các sản phẩm tạp hóa như các vật liệu bao gói, các công cụ ghi và đồ dùng văn phòng.

Tuy nhiên, các ví dụ này không được dự định là làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Tốt nhất là, copolyme polycarbonat của sáng chế, nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế và chế phẩm nhựa polycarbonat của sáng chế là được sử dụng cho các vật phẩm sau đây mà là cần phải có độ bền cơ học cao và khả năng đúc chính xác cao:

*các hợp phần tự động; các thấu kính đèn pha, mặt đồng hồ, mái a cửa mái, các sản phẩm thay thế cho cửa kính, các hợp phần panen ngoài

*các màng mỏng như màn hình tinh thể lỏng, đĩa dẫn sáng, nền đĩa quang

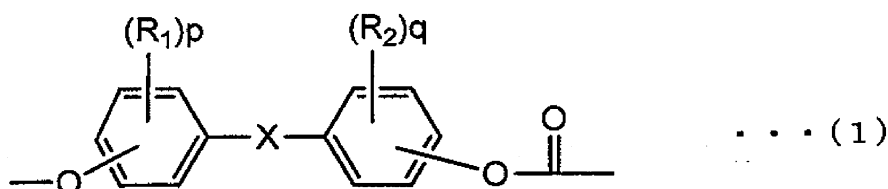
*các vật liệu xây dựng như tấm trong suốt

*khung của máy tính cá nhân, máy in, tivi có màn hình tinh thể lỏng dưới dạng thành phần kết cấu

III. Hợp chất polycarbonat thơm

Hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế về cơ bản được tạo bởi đơn vị cấu trúc có công thức chung (1) dưới đây (= đơn vị hình thành cacbonat), mà có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) từ 5000 đến 60000 (dấu hiệu (A)), hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là không lớn hơn 1500 ppm (dấu hiệu (B)), và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch là không thấp hơn 2% mol (dấu hiệu (C)).

Tức là, hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế là polyme trùng ngưng chủ yếu có đơn vị lặp lại được tạo bởi phản ứng giữa hợp chất dihydroxy thơm và hợp chất tạo liên kết cacbonat.



Trong công thức chung (1), hai nhóm phenylen có thể là nhóm bất kỳ trong số các nhóm p-phenylen, các nhóm m-phenylen, hoặc các nhóm o-phenylen. Hai nhóm phenylen này có thể có cùng cách bố trí phần tử thế, hoặc có thể có cách bố trí phần tử thế khác nhau. Được ưu tiên nhất là cả hai nhóm này đều là các nhóm p-phenylen.

Trong công thức chung (1), mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử halogen, nhóm nitro, nhóm amino, nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aralkyl có 6-20 nguyên tử cacbon.

Các ví dụ về nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon bao gồm nhóm metyl, nhóm etyl, nhóm propyl, nhóm isopropyl, nhóm n-butyl, nhóm t-butyl, nhóm

isobutyl, nhóm n-pentyl, và nhóm amyl.

Các ví dụ về nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon bao gồm nhóm metoxy, nhóm etoxy, nhóm propoxy, và nhóm isopropoxy.

Các ví dụ về nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon bao gồm nhóm xyclohexyl, nhóm adamantyl, nhóm bixyclodecanyl và nhóm trixyclodecanyl.

Các ví dụ về nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon bao gồm nhóm phenyl, nhóm naphtyl, và nhóm 4-isopropyl-phenyl.

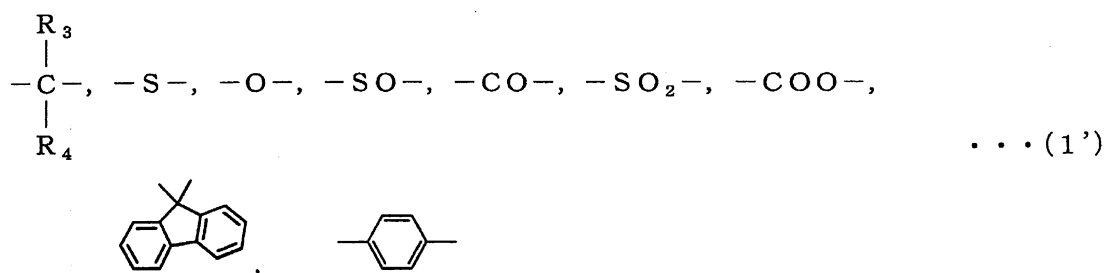
Các ví dụ về nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon bao gồm xyclohexyloxy.

Các ví dụ về nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon bao gồm nhóm phenoxy, nhóm naphtoxy, nhóm clophenoxy và nhóm bromophenoxy.

Các ví dụ về nhóm aralkyl có 6-20 nguyên tử cacbon bao gồm nhóm benzyl, nhóm 2-metoxybenzyl, nhóm 3-metoxybenzyl, nhóm 4-metoxybenzyl, nhóm 2-nitrobenzyl, nhóm 3-nitrobenzyl, nhóm 4-nitrobenzyl, nhóm 2-clobenzyl, nhóm 3-clobenzyl, nhóm 4-clobenzyl, nhóm 2-metylbenzyl, nhóm 3-metylbenzyl và 4-metylbenzyl.

Các ví dụ được ưu tiên của R_1 và R_2 bao gồm nguyên tử flo, nhóm amino, nhóm metoxy, nhóm metyl, nhóm xyclohexyl và nhóm phenyl.

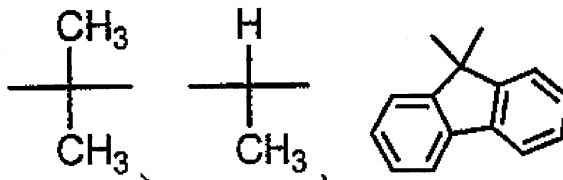
mỗi "p" và "q" độc lập là số nguyên từ 0-4, tốt hơn là 0-2. "X" là liên đơn hoặc nhóm hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai có công thức chung (1') dưới đây:



Trong công thức chung (1'), mỗi R_3 và R_4 độc lập là nguyên tử hydro,

nhóm alkyl có 1-10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl có 6-10 nguyên tử cacbon R_3 và R_4 có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng béo.

Các ví dụ về "X" bao gồm liên kết đơn, $-(CH_2)-$ và các nhóm hữu cơ hóa trị hai được thể hiện bởi các công thức sau đây:



Các ví dụ về các đơn vị hình thành cacbonat bao gồm

bis(4-hydroxyphenyl)metan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan,

1,2-bis(4-hydroxyphenyl)etan,

2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan,

2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)butan,

2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)octan,

2,2-bis(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan,

2,2-bis(3-bromo-4-hydroxyphenyl)propan,

bis(4-hydroxyphenyl)phenylmetan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyletan,

bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmetan,

2,2-bis(4-hydroxy-3-metylphenyl)propan,

1,1-bis(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)propan,

2,2-bis(3-xyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propan,

1,1-bis(3-xyclohexyl-4-hydroxyphenyl)xyclohexan,

2,2-bis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)propan,

2,2-bis(4-hydroxy-3-phenylphenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophenyl)propan,
 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclopentan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,
 4,4'-dihydroxydiphenylete,
 4,4'-dihydroxybiphenyl,
 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene,
 9,9-bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)fluorene,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylete,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfite,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfite,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxide,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfoxide,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfon,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfon,
 4,4'-sulfonyldiphenol,
 2,2'-diphenyl-4,4'-sulfonyldiphenol,
 2,2'-dimethyl-4,4'-sulfonyldiphenol,
 1,3-bis{2-(4-hydroxyphenyl)propyl}benzene,
 1,4-bis{2-(4-hydroxyphenyl)propyl}benzene,
 1,4-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,
 1,3-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,

4,8-bis(4-hydroxyphenyl)tricyclo[5.2.1,0^{2,6}]decan,

4,4'-(1,3-adamantandiyl)diphenol,

1,3-bis(4-hydroxyphenyl)-5,7-dimethyladamantan.

Trong số chúng, đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (= bisphenol A hoặc "BPA") là được ưu tiên. Đơn vị hình thành polycacbonat thơm của sáng chế có thể thu được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hai hoặc nhiều các monome nêu trên (các hợp chất dihydroxy thơm) nếu cần, nhằm mục đích kiểm soát các tính chất quang như kiểm soát nhiệt độ chuyển tiếp pha thủy tinh, cải thiện độ chảy loãng, cải thiện hệ số khúc xạ và giảm lưỡng chiết quang.

Hợp chất polycacbonat thơm của sáng chế có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) 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 hợp chất polycacbonat thơm có trọng lượng phân tử thấp hơn phạm vi trên, trong trường hợp phản ứng với hợp chất diol béo, ảnh hưởng của hợp chất diol béo lên các tính chất của polyme thu được có thể là nghiêm trọng. Mặc dù có thể có khả năng cải biến các tính chất polyme, các tính chất hữu ích mà polycacbonat vốn vẫn có thể bị tổn hại.

Khi sử dụng hợp chất polycacbonat thơm có trọng lượng phân tử cao hơn phạm vi trên, hàm lượng các nhóm cuối mạch hoạt tính có thể bị sụt giảm và hiệu quả phản ứng với hợp chất diol béo có thể là không đủ. Ngoài ra, vì hợp chất polycacbonat thơm tự nó có độ nhớt cao, có thể cần phải tiến hành sản xuất polyme dưới các điều kiện nhiệt độ cao và áp dụng việc nghiền cắt cao trong thời gian dài, mà có thể là không mong muốn để thu được nhựa polycacbonat thơm có chất lượng cao.

Được ưu tiên là ít nhất một phần hợp chất polycacbonat thơm nêu trên được chặn cuối mạch bởi nhóm phenyl. Hàm lượng các nhóm chặn cuối mạch (=các nhóm phenyl cuối mạch) tốt hơn là 2% mol hoặc nhiều hơn, tốt hơn nữa là 2-20% mol, tốt nhất là 2-12% mol. Khi hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch

là 2% mol hoặc nhiều hơn, phản ứng với hợp chất diol béo diễn ra nhanh chóng, và hiệu quả đặc biệt của sáng chế có thể thể hiện rõ ràng.

Hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế thu được bởi phản ứng giữa hợp chất dihydroxy thơm như BPA và hợp chất tạo liên kết cacbonat như diphenyl cacbonat mà chứa nhóm phenyl thu được từ hợp chất dihydroxy thơm và nhóm phenyl thu được từ hợp chất tạo liên kết cacbonat trong phân tử polyme. Nhóm phenyl cuối mạch của hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế là nhóm thu được từ hợp chất tạo liên kết cacbonat. Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch của sáng chế là hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch tính theo tổng lượng của tất cả đơn vị cấu trúc (mol) thu được từ hợp chất dihydroxy thơm bao gồm hợp chất polycarbonat thơm và tất cả các nhóm phenyl cuối mạch (mol) thu được từ hợp chất tạo liên kết cacbonat (mol%).

Hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch tốt hơn là 1500 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1300 ppm hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 1000 ppm hoặc thấp hơn, tốt nhất là 700 ppm hoặc thấp hơn. Khi hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là nằm trong phạm vi này, phản ứng với hợp chất diol béo diễn ra nhanh chóng, và hiệu quả đặc biệt của sáng chế có thể thể hiện rõ ràng.

Theo sáng chế, "tổng lượng của các nhóm cuối mạch" của hợp chất polycarbonat thơm được tính trên giả thiết rằng, ví dụ, tổng lượng của các nhóm cuối mạch là 0,5 mol polycarbonat không có cấu trúc phân nhánh hoặc có cấu trúc mạch thẳng là 1 mol. Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch và hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch có thể được phân tích bằng phép phân tích $^1\text{H-NMR}$.

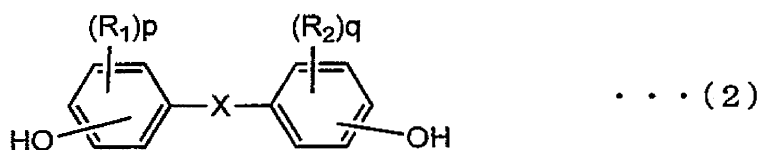
(2) Sản xuất hợp chất polycarbonat thơm

Hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế có thể thu được bằng cách cho hợp chất dihydroxy thơm phản ứng với hợp chất tạo liên kết cacbonat. Cụ thể hơn, hợp chất polycarbonat thơm có thể thu được bằng phương pháp trùng hợp phân cách đã biết trong đó hợp chất dihydroxy thơm tạo ra cấu trúc tương ứng được cho phản ứng với phosgen trong sự có mặt của tác nhân liên kết axit,

hoặc phương pháp chuyển hóa este đã biết trong đó hợp chất dihydroxy thơm được cho phản ứng với dieste cacbonat trong sự có mặt của chất xúc tác bazơ.

Hợp chất polycarbonat thơm để được sử dụng cho sáng chế có thể được tổng hợp bằng cách trùng hợp phân cách hoặc trùng hợp nóng chảy. Nó cũng có thể được tổng hợp bằng cách trùng hợp pha rắn hoặc trùng hợp lớp mỏng. Nó cũng có thể là polycarbonat tái sinh được thu hồi từ các sản phẩm đã sử dụng như các sản phẩm đúc dạng đĩa đã sử dụng. Các polycarbonat này có thể được trộn với nhau để sử dụng dưới dạng tiền chất polyme trước phản ứng polyme hóa cao. Ví dụ, nhựa polycarbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách có thể được trộn với nhựa polycarbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy. Hoặc nhựa polycarbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy hoặc trùng hợp phân cách có thể được trộn với polycarbonat tái sinh được thu hồi từ các sản phẩm đúc dạng đĩa đã sử dụng và tương tự.

Các ví dụ về các hợp chất dihydroxy thơm để được sử dụng để sản xuất hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế bao gồm hợp chất có công thức chung (2) dưới đây:



Trong công thức chung (2), R_1 - R_2 , p , q và X là giống như các ký hiệu tương ứng trong công thức chung (1).

Các ví dụ về các hợp chất dihydroxy thơm nêu trên bao gồm bis(4-hydroxyphenyl)metan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)etan, 1,2-bis(4-hydroxyphenyl)etan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan,

2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)butan,
 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)butan, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)octan,
 2,2-bis(3-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan,
 2,2-bis(3-bromo-4-hydroxyphenyl)propan,
 bis(4-hydroxyphenyl)phenylmetan, 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenyletan,
 bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmetan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-metylphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)propan,
 2,2-bis(3-xyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propan,
 1,1-bis(3-xyclohexyl-4-hydroxyphenyl)xyclohexan,
 2,2-bis(3,5-dimetyl-4-hydroxyphenyl)propan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3-phenylphenyl)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-metoxyphenyl)propan,
 1,1-bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimetylxyclohexan,
 4,4'-dihydroxydiphenylete,
 4,4'-dihydroxybiphenyl,
 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)floren,
 9,9-bis(4-hydroxy-3-metylphenyl)floren,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetylphenylete,
 4,4'-dihydroxyphenylsulfit,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfit,

4,4'-dihydroxydiphenylsulfoxit,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfoxit,
 4,4'-dihydroxydiphenylsulfon,
 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimetyldiphenylsulfon,
 4,4'-sulfonyldiphenol,
 2,2'-diphenyl-4,4'-sulfonyldiphenol,
 2,2'-dimetyl-4,4'-sulfonyldiphenol,
 1,3-bis{2-(4-hydroxyphenyl)propyl}benzen,
 1,4-bis{2-(4-hydroxyphenyl)propyl}benzen,
 1,4-bis(4-hydroxyphenyl)xyclohexan,
 1,3-bis(4-hydroxyphenyl)xyclohexan,
 4,8-bis(4-hydroxyphenyl)trixyclo[5.2.1,0^{2,6}]decan,
 4,4'-(1,3-adamantandiyl)diphenol,
 1,3-bis(4-hydroxyphenyl)-5,7-dimetyladamantan.

Trong số chúng, đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan (= bisphenol A hoặc "BPA") là được ưu tiên do độ ổn định dưới dạng monome và tính sẵn có của sản phẩm thương mại có hàm lượng tạp chất thấp.

Đơn vị hình thành polycarbonat thơm của sáng chế có thể thu được bằng cách kết hợp hai hoặc nhiều đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hai hoặc nhiều monome nêu trên (các hợp chất dihydroxy thơm) nếu cần, nhằm mục đích kiểm soát các tính chất quang như kiểm soát nhiệt độ chuyển tiếp pha thủy tinh, cải thiện độ chảy loãng, cải thiện hệ số khúc xạ và giảm lưỡng chiết quang.

Có thể sử dụng hợp chất axit dicarboxylic kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên để sản xuất polyestecarbonat. Các ví dụ về các hợp chất axit dicarboxylic bao gồm axit terephthalic, axit isophthalic, axit naphthalen dicarboxylic và axit 1,4-xyclohexan dicarboxylic. Được ưu tiên là các hợp chất

axit dicarboxylic này được tham gia phản ứng ở dạng clorua axit hoặc este.

Khi sản xuất polyestecacbonat, hợp chất axit dicarboxylic có thể được sử dụng với lượng là 0,5-45% mol, tốt hơn nữa là 1-40% mol tính theo 100% mol tổng lượng các hợp phần dihydroxy và các hợp phần axit dicarboxylic.

Ngoài ra, có thể sử dụng (các) nhóm đa chức có ít nhất 3 nhóm chức kết hợp với hợp chất dihydroxy thơm nêu trên, nếu cần. Các ví dụ được ưu tiên về các hợp chất đa chức bao gồm hợp chất có nhóm hydroxy phenolic và/hoặc nhóm carboxyl.

Các ví dụ về các hợp chất ba chức bao gồm

1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)etan,
 2,2',2''-tris(4-hydroxyphenyl)diisopropylbenzen, α -metyl- α , α' , α'' -
 tris(4-hydroxyphenyl)-1,4-dietylbenzen, α , α' , α'' -
 tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzen, phloroglucin,
 4,6-dimetnyl-2,4,6-tris(4-hydroxyphenyl)heptan
 1,3,5-tris(4-hydroxyphenyl)benzen,
 2,2-bis[4,4-(4,4'-dihydroxyphenyl)-xyclohexyl]propan, trimellitic axit,
 1,3,5-benzentricarboxylic axit, pyromellitic axit, trimetylolpropan,
 1,2,5-pentatriol, 3,4-dihydroxybenzylalcohol, 1,2,6-hexatriol,
 1,3,5-adamantantriol.

Các ví dụ về các hợp chất bốn chức hoặc nhiều chức hơn bao gồm
 purpurogallin, 2,3,4,4'-tetrahydroxybenzophenon,
 2,3,4,4'-tetrahydroxydiphenylmetan, gallein,
 2,3,3',4,4',5'-hexahydroxybenzophenon.

Trong số chúng, 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl)etan là được ưu tiên do độ ổn định dưới dạng monome và tính sẵn có của sản phẩm thương mại có hàm lượng tạp chất thấp.

Trong trường hợp sản xuất hợp chất polycacbonat thơm trong đó cấu trúc phân nhánh được đưa vào, cấu trúc phân nhánh có thể được đưa vào trong mạch phân tử của nó với lượng mong muốn bằng cách sử dụng các hợp chất đa

chức nêu trên làm tác nhân tạo nhánh tại thời điểm phản ứng hợp chất dihydroxy thơm và hợp chất tạo liên kết cacbonat.

Có thể thay đổi lượng tác nhân phân nhánh được sử dụng hoặc lượng cấu trúc phân nhánh được đưa vào tùy thuộc vào mục đích cải thiện như khả năng đúc thổi, các tính chất ngăn ngừa chảy nhỏ giọt và các tính chất làm chậm ngọn lửa. Mong muốn là lượng tác nhân phân nhánh tốt hơn là 0,01-1% mol, tốt hơn nữa là 0,1-0,9% mol, tốt nhất là 0,2-0,8% mol tính theo tổng lượng của đơn vị cấu trúc cacbonat có công thức chung (1) nêu trên trong hợp chất polycarbonat thơm (tổng số mol). Hoặc mong muốn là lượng tác nhân phân nhánh tốt hơn là 0,01-1% mol, tốt hơn nữa là 0,1-0,9% mol, tốt nhất là 0,2-0,8% mol tính theo tổng lượng của toàn bộ hợp chất dihydroxy thơm cần sử dụng và toàn bộ tác nhân phân nhánh cần được sử dụng (tổng số mol).

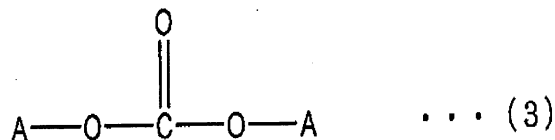
Đối với trùng hợp phân cách, các ví dụ về các hợp chất tạo liên kết cacbonat bao gồm các cacbonyl halogenua như phosgen và các haloformat.

Phản ứng thường được tiến hành trong sự có mặt của tác nhân liên kết axit và dung môi. Các ví dụ về các tác nhân liên kết axit bao gồm hydroxit kim loại kiềm như natri hydroxit và kali hydroxit và các amin như pyridin. Các ví dụ về các dung môi bao gồm hydrocacbon được halogen hóa như etylen clorua và clobenzen. Ngoài ra, chất xúc tác như các amin bậc ba hoặc các muối amoni bậc bốn có thể được sử dụng để đẩy nhanh 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 vài phút đến 5 giờ.

Trong trường hợp trùng hợp phân cách, tác nhân chặn cuối mạch có thể được sử dụng để thu được lượng mong muốn của các nhóm chặn cuối mạch hoặc hàm lượng mong muốn của các nhóm phenyl cuối mạch tại thời điểm tạo ra hợp chất polycarbonat thơm. Các ví dụ về các tác nhân chặn cuối mạch bao gồm p-tert-butyl phenol, phenol, p-cumylphenol và phenol được thế alkyl mạch dài. Lượng tác nhân chặn cuối mạch cần được sử dụng có thể được xác định một cách thích hợp theo hàm lượng dự định của các nhóm cuối mạch của hợp chất polycarbonat thơm, thiết bị phản ứng cần được sử dụng, các điều kiện phản ứng

hoặc tương tự.

Trong trường hợp trùng hợp 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 (3) dưới đây:



Trong công thức chung (3) nêu trên, "A" liên kết đơn hóa trị, nhóm hydrocacbon mạch nhánh hoặc mạch vòng có 1-10 nguyên tử cacbon mà có thể được thế. Hai "A" này có thể là giống 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 khác như dimetyl cacbonat, dietyl cacbonat, dibutyl cacbonat và dixyclohexyl cacbonat có thể được sử dụng nếu cần. Trong số chúng, tốt hơn là sử dụng diphenyl cacbonat về phương diện khả năng phản ứng, độ bền chống lại sự nhuộm màu nhựa thu được từ đó và chi phí.

Trong trường hợp trùng hợp nóng chảy, các nhóm chặn cuối mạch có thể được đưa vào bằng cách sử dụng dieste cacbonat như diphenyl cacbonat với lượng dư so với lượng hợp chất dihydroxy thơm tại thời điểm tạo ra hợp chất polycarbonat thơm. Hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế tốt hơn là được sản xuất bằng cách phản ứng hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este với tỷ lệ [dieste cacbonat]/[hợp chất dihydroxy thơm] = 1,0-1,3 (tỷ lệ mol). Tức là, dieste cacbonat tốt hơn là được sử dụng với lượng là 1,00 đến 1,30 mol, tốt hơn nữa là 1,02 đến 1,20 mol trên mol hợp chất dihydroxy thơm.

Quá trình trùng hợp nóng chảy bằng cách sử dụng dieste cacbonat làm hợp chất tạo liên kết cacbonat được thực hiện bằng cách khuấy hợp chất dihydroxy thơm với dieste cacbonat ở tỷ lệ định trước đồng thời gia nhiệt dưới khí quyển khí trơ và sau đó chưng cất các rượu hoặc các phenol tạo thành.

Trong khi nhiệt độ phản ứng là phụ thuộc vào điểm nóng chảy của các rượu hoặc các phenol tạo ra từ đó, nó thường nằm trong khoảng từ 120°C đến 350°C. Phản ứng được thực hiện dưới áp suất giảm từ lúc bắt đầu và được hoàn thành bằng cách chưng cất liên tục các rượu hoặc phenol tạo thành. Các chất xúc tác chuyển hóa este như các chất xúc tác hợp chất bazơ mà thường được sử dụng có thể được sử dụng để đẩy nhanh phản ứng.

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

Các ví dụ được ưu tiên của các hợp chất kim loại kiềm và/hoặc các hợp chất kim loại kiềm thổ bao gồm các muối axit hữu cơ, các muối vô cơ, oxit, hydroxit, hydrua, alkoxit, amoni hydroxit bậc bốn và các muối của chúng và các amin của các kim loại kiềm và các kim loại kiềm thổ. Mỗi hợp chất này có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều 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, xeri hydroxit, lithi hydroxit, natri hydro cacbonat, natri cacbonat, kali cacbonat, xeri cacbonat, lithi cacbonat, natri axetat, kali axetat, xeri axetat, lithi axetat, natri stearat, kali stearat, xeri stearat, lithi stearat, natri gluconate, natri boron hydrua, natri phenylborat, natri benzoat, kali benzoat, xeri benzoat, lithi benzoat, dinatri hydrophosphat, dikali hydrophosphat, dilithi hydrophosphat, dinatri phenylphosphat, muối dinatri của bisphenol A, muối dikali của bisphenol A, muối dixerit của bisphenol A và muối dilithi của bisphenol A, muối natri của phenol, muối kali của phenol, muối xeri của phenol, muối lithi của phenol, Ph_4BNa , $\text{N}(\text{CHCO}_2\text{Na})_3$, và PhNa_2PO_4 .

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

Các ví dụ về các hợp chất chứa nitơ bao gồm bazơ như các amoni hydroxit bậc bốn chứa các nhóm alkyl và/hoặc các nhóm aryl như tetrametyl amoni hydroxit, tetraetyl amoni hydroxit, tetrapropyl amoni hydroxit, tetrabutyl amoni hydroxit và trimetylbenzyl amoni hydroxit; các amin bậc ba 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 bohydrua, tetrabutyl amoni bohydrua, tetrabutyl amoni tetraphenylborat và tetraphenyl amoni tetraphenylborat, hoặc các muối bazơ của chúng.

Các ví dụ về chứa các hợp chất chưa bão hòa bao gồm $\text{Et}_4\text{PB}(\text{OH})_4$ và Ph_4PBPh_4 .

Liên quan đến chất xúc tác chuyển hóa este, tốt hơn là các muối kẽm, thiếc, ziriconi hoặc chì có thể được sử dụng. Mỗi trong số chúng có thể được sử dụng một cách độc lập hoặc hai hoặc nhiều trong số chúng có thể được sử dụng kết hợp với nhau.

Các ví dụ về các chất xúc tác chuyển hóa este bao gồm kẽm axetat, kẽm benzoat, kẽm 2-ethylhexanoat, thiếc clorua (II), thiếc clorua (IV), thiếc axetat (II), thiếc axetat (IV), dibutyltin dilaurat, dibutyltin oxit, dibutyltin dimetoxit, ziriconi axetylaxetonat, ziriconi oxyaxetat, ziriconi tetrabutoxit, chì axetat (II) và chì axetat (IV).

Các chất xúc tác nêu trên có thể được sử dụng với lượng là tốt hơn là 1×10^{-9} đến 1×10^{-3} mol, tốt hơn nữa là 1×10^{-7} đến 1×10^{-5} mol trên mol tổng

lượng các hợp chất dihydroxy.

Nhiệt độ phản ứng của phản ứng trùng hợp nóng chảy tốt hơn là nằm trong khoảng từ 180°C đến 320°C, tốt hơn nữa là 180°C đến 310°C, tốt nhất là 180°C đến 300°C. Độ giảm áp suất tốt hơn là 20kPa (150 torr) hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 13kPa (100 torr) hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 1,3kPa (10 torr) hoặc thấp hơn, tốt nhất là 0,67-0,013kPa (5-0,1 torr).

Ví dụ, phản ứng bắt đầu dưới các điều kiện là khoảng 20kPa (150 torr) và 180°C, và sau đó, nhiệt độ được tăng lên một cách từ từ và áp suất được giảm đến trạng thái chân không cao, và cuối cùng áp suất được giảm đến 0,13 kPa (1 torr) hoặc thấp hơn, và nhiệt độ được tăng đến 260°C-300°C, tốt hơn nữa là 260°C-280°C. Sự gia tăng nhiệt độ nhanh chóng và/hoặc sự giảm áp suất nhanh chóng đến trạng thái chân không cao là không được ưu tiên vì hợp chất tạo liên kết cacbonat như diphenyl cacbonat tự nó bị chưng cất ra mà khiến cho khó duy trì được tỷ lệ mol phản ứng thích hợp, mà có thể khiến cho không thể thu được polyme mong đợi.

Chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) của hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế có thể là 1,3 hoặc thấp hơn tùy thuộc và việc sử dụng được dự tính.

Trong trường hợp sản xuất nhựa polycarbonat có trọng lượng phân tử cao, độ chảy loãng cao mà không có cấu trúc phân nhánh hoặc có trị số N thấp, trị số N của hợp chất polycarbonat thơm tốt hơn là 1,3 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,28 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1,25 hoặc thấp hơn.

Chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) là chỉ số độ phân nhánh của nhựa polycarbonat thơm và có công thức toán học (1) dưới đây:

$$\text{Trị số N} = (\log(Q_{160}) - \log(Q_{10})) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

Trong công thức toán học (1) trên đây, Q₁₆₀ là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 160kg.

Q10 là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 10kg.

Theo sáng chế, nó được đo bằng cách sử dụng thiết bị đo do Shimadzu Corporation sản xuất, tên thương mại "CFT-500D". Khoảng chạy là 7,0-10,0 mm. Cỡ vòi phun là 1mm(đường kính) × 10mm(chiều dài).

Khi hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế có trị số N thấp bằng 1,3 hoặc thấp hơn, hàm lượng cấu trúc phân nhánh là thấp và hàm lượng liên kết thẳng hoặc cấu trúc mạch thẳng là cao.

Trong trường hợp các nhựa polycarbonat thông thường có cùng Mw, có khuynh hướng là độ chảy loãng trở nên cao và hệ trị số Q trở nên cao khi hàm lượng cấu trúc phân nhánh hoặc trị số N được gia tăng. Mặt khác, copolyme polycarbonat được polyme hóa cao bằng cách sử dụng hợp chất polycarbonat thơm có các đặc trưng cụ thể của sáng chế để phản ứng với hợp chất diol béo có thể đạt được độ chảy loãng cao hoặc trị số Q cao trong khi duy trì trị số N thấp.

Trong khi đó, chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) của hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế có thể cũng cao hơn 1,3 tùy thuộc vào việc sử dụng được dự định. Bằng cách sử dụng lượng định trước tác nhân tạo nhánh để đưa vào cấu trúc phân nhánh, có thể thu được hợp chất polycarbonat thơm có cấu trúc phân nhánh có trị số N cao hơn 1,3, tốt hơn là 1,31-2,0, tốt hơn nữa là 1,31-1,7.

Hợp chất polycarbonat thơm nêu trên của sáng chế có cấu trúc phân nhánh được đưa vào bằng cách sử dụng lượng định trước tác nhân tạo nhánh có thể được sử dụng làm tiền chất polyme để được cho tham gia phản ứng chuyển hóa este với hợp chất diol béo cụ thể dưới áp suất giảm, mà cho phép thu được nhựa polycarbonat thơm phân nhánh được polyme hóa cao có độ phân nhánh mong muốn dưới các điều kiện dịu nhẹ trong thời gian ngắn.

(3) Vật liệu tiền polyme polycarbonat thơm

Hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế có thể được sử dụng dưới dạng tiền polyme polycarbonat thơm cho quy trình sản xuất nhựa polycarbonat

thơm được polyme hóa cao bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó tiền polyme polycarbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo thông qua phản ứng chuyển hóa este trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este dưới áp suất giảm.

Tức là, vật liệu tiền polyme polycarbonat thơm chứa hợp chất polycarbonat thơm (= tiền polyme) được chặn cuối mạch của sáng chế làm thành phần chính được cho phản ứng với hợp chất diol béo (= tác nhân liên kết) thông qua phản ứng chuyển hóa este để thay thế các nhóm chặn cuối mạch thu được từ hợp chất tạo liên kết cacbonat có mặt trong tiền polyme polycarbonat thơm (ví dụ nhóm phenyl cuối mạch) bằng nhóm hydroxyl alcohol, nhờ đó thúc đẩy phản ứng liên kết giữa các phân tử tiền polyme polycarbonat thơm để làm tăng trọng lượng phân tử để thu được trọng lượng phân tử cao một cách nhanh chóng dưới các điều kiện dịu nhẹ.

Vật liệu tiền chất polyme để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao mà chứa tiền polyme polycarbonat thơm làm thành phần chính và được sử dụng cho mục đích nêu trên cũng chứa monome cacbonat còn lại với lượng là tốt hơn là 3000 ppm hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 2000 ppm hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1000 ppm hoặc thấp hơn.

Phương pháp làm giảm hàm lượng monome cacbonat còn lại đến 3000 ppm hoặc thấp hơn là không bị giới hạn cụ thể. Các ví dụ về phương pháp này bao gồm phương pháp kiểm soát lượng dieste cacbonat được nạp tại thời điểm sản xuất, ví dụ, kiểm soát lượng này đến 1,3 mol hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,2 mol hoặc thấp hơn trên mỗi mol tổng lượng hợp chất dihydroxy thơm, và phương pháp điều chỉnh nhiệt độ phản ứng (ví dụ, 180°C đến 320°C) hoặc mức độ giảm áp suất (ví dụ, 150 torr hoặc thấp hơn).

Trong trường hợp bằng cách sử dụng vật liệu tiền polyme để sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) là 1,25 hoặc thấp hơn, vì hàm lượng cấu trúc phân nhánh trong tiền chất polyme là thấp và hàm lượng liên kết thẳng hoặc cấu trúc mạch thẳng là cao, nhựa polycarbonat thơm hoặc copolyme polycarbonat có trọng lượng phân tử

cao và độ chảy loãng cao (trị số Q cao) trong khi vẫn giữ trị số N thấp có thể thu được bằng cách cho vật liệu tiền chất polyme phản ứng với hợp chất diol béo để được polyme hóa cao.

Trị số N của nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được từ đó tốt hơn là 1,3 hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 1,28 hoặc thấp hơn, tốt nhất là 1,25 hoặc thấp hơn. Không có sự dao động lớn về trị số N so với hợp chất polycarbonat thơm (= tiền polyme).

Trong trường hợp bằng cách sử dụng hợp chất polycarbonat thơm (= tiền polyme) có cấu trúc phân nhánh với trị số N cao hơn 1,25, nhựa polycarbonat thơm phân nhánh được polyme hóa cao có độ phân nhánh mong muốn tương ứng với lượng tác nhân phân nhánh có thể thu được dưới các điều kiện dịu nhẹ trong thời gian ngắn, bằng cách phản ứng với hợp chất diol béo nêu trên thông qua phản ứng chuyển hóa este. Trong trường hợp này, mức độ phân nhánh (trị số N) của nhựa polycarbonat thơm phân nhánh thu được từ đó tốt hơn là 1,31-2,2, tốt hơn nữa là 1,31-2,0, tốt nhất là 1,31-1,9.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn có dựa vào các ví dụ mà không được dự định là làm giới hạn phạm vi của sáng chế.

Các trị số đo của các ví dụ và các ví dụ so sánh dưới đây được đo bằng cách sử dụng các phương pháp và/hoặc các thiết bị sau:

- 1) Khối lượng phân tử trung bình khối đối với polystyren (M_w):

Được đo bằng GPC bằng cách sử dụng cloroform làm dung môi phát triển, đường cong phân tích được tạo ra bằng cách sử dụng polystyren chuẩn có trọng lượng phân tử đã biết (mức phân bố trọng lượng phân tử = 1). Tính theo đường cong phân tích, M_w được tính từ thời gian lưu của GPC.

- 2) Nhiệt độ chuyển tiếp pha thủy tinh (T_g):

Được đo bằng dụng cụ đo nhiệt lượng quét vi sai (DSC).

- 3) Tổng lượng các nhóm cuối mạch của polyme:

0,25g mẫu polyme được hòa tan trong 5ml cloroform đã được đơtori hóa và sau đó lượng các nhóm cuối mạch được đo ở 23°C bằng cách sử dụng phổ kế cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$, tên thương mại "LA-500", do JEOL Ltd sản xuất. Kết quả được thể hiện dưới dạng số mol trên tấn polyme.

4) Hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch (ppm):

Được đo bởi phổ kế UV/khả kiến (546nm) của phức được tạo thành từ polyme và titan tetraclorua trong dung dịch etylen clorua, hoặc bằng cách quan sát các nhóm hydroxy cuối mạch từ kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$.

5) Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch (mol%):

Được tính theo công thức toán học sau đây từ kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$:

$$\text{Conc. Terminal Ph (mol\%)} = (X \div 2) / [(X \div 2) + (Y \div 8)] \times 100$$

*Conc. Terminal Ph: Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch

*X: tỷ lệ vùng H của các nhóm phenyl cuối mạch

*Y: tỷ lệ vùng H của các nhóm phenyl

6) Màu của polyme (trị số YI):

6g mẫu polyme được hòa tan trong 60ml etylen clorua và sau đó trị số YI được đo trong ô có độ dài đường dẫn quang là 6cm bằng cách sử dụng sắc kế quang phổ do NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO.,LTD sản xuất, tên thương mại "SE-2000".

7) Độ chảy loãng (trị số Q):

Trị số Q là tỷ lệ lượng chảy ra của nhựa nóng chảy (ml/giây), mà được đánh giá bằng thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 160kg sau khi làm khô ở 130°C trong 5 giờ bằng cách sử dụng máy thử dòng kiểu Koka do Shimadzu Corporation sản xuất, tên thương mại "CFT-500D".

8) Trị số N:

Mẫu polycarbonat thơm được làm khô ở 130°C trong 5 giờ được đo bằng cách sử dụng máy thử dòng kiểu Koka do Shimadzu Corporation sản xuất, tên thương mại "CFT-500D". "Q160" được đánh giá với mẫu này thông qua thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian được đo dưới các điều kiện 280°C và 160kg, và "Q10" được đánh giá theo cùng cách thức thông qua thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian được đo dưới các điều kiện 280°C và 10kg. Trị số N được tính theo công thức toán học (1) dưới đây bằng cách sử dụng "Q160" và "Q10":

$$\text{Trị số N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

9) Tỷ lệ các phân tử polyme có "i" = 1:

Tỷ lệ các phân tử polyme trong đó "i" mà là độ dài mạch của đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo là 1 ("i" = 1) được đo bằng phân tích ¹H-NMR của copolyme polycarbonat thu được.

10) Lượng monome cacbonat còn lại (DPC) và phenol còn lại (PhOH):

Việc đánh giá định lượng được thực hiện theo phương pháp chuẩn nội bằng cách sử dụng phép sắc ký thẩm gel (thiết bị dò UV) hoặc sắc ký khí.

11) Hàm lượng cacbonat vòng trong polyme:

10g mẫu polyme được hòa tan trong 100ml diclometan và được nhỏ giọt vào 1000ml metanol. Chất kết tủa được tách ra bằng cách lọc để loại bỏ dung môi trong dịch lọc. Chất rắn thu được từ đó được phân tích bằng GC-MS dưới các điều kiện sau đây. Lượng dò thấy tối thiểu dưới các điều kiện đo là 0,0005 ppm.

Các điều kiện đo GC-MS:

Thiết bị đo: Agilent HP6890/5973 MSD

Cột: cột mao dẫn DB-5MS, 30m×0,25mm I.D., (độ dày màng = 0,5µm)

Các điều kiện nhiệt độ xả: 50°C (lưu 5 phút) - 300°C (lưu 15 phút), 10□/phút

Nhiệt độ đầu ra: 300°C, đầu vào: 1,0μl (tỷ lệ tách; 25)

Phương pháp ion hóa: phương pháp EI

Khí mang: He, 1,0ml/phút

Nhiệt độ thiết bị: 300°C

Phạm vi quét khối nặng: 33-700

Dung môi: Cloroform cho HPLC

Chất chuẩn nội: 1,3,5-trimetylphenol

12) Thử nghiệm mức lưu nhiệt:

1g mẫu polyme được nạp vào ống thử nghiệm và được sấy trong 2 giờ bằng thiết bị gia nhiệt khối ở 120°C trong hộp găng được thể nitơ với nồng độ oxy là 0,0%. Tiếp theo, mức lưu nhiệt được tải trong 50 phút trong hộp găng nêu trên bằng thiết bị gia nhiệt khối ở 360°C. Các phép đo tỷ lệ lưu (%) trọng lượng phân tử (M_w) và mức thay đổi trị số YI được tiến hành trước và sau thử nghiệm lưu nhiệt.

Thử nghiệm này được dự định để đưa ra lịch sử nhiệt mà là mức tối đa có thể của nhiệt độ đúc thông thường cho quá trình đúc polycacbonat như đúc chính xác cao chẳng hạn trong đó cần duy trì độ nhớt nóng chảy của polyme ở mức thấp. Thời gian lưu dài trong 50 phút được thiết lập theo thời gian dài nhất có thể liên quan đến trực tiếp thiết bị hoặc tương tự tại vị trí đúc thực tế.

13) Màu của polyme (trị số YI) trước và sau thử nghiệm lưu nhiệt:

1g polyme mẫu được hòa tan trong 60 ml etylen clorua và tiếp đó trị số YI được đo trong ô có chiều dài đường có dẫn quang là 6cm bằng cách sử dụng sắc kế quang phổ do NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO.,LTD sản xuất, tên thương mại "SE-2000".

Liên quan đến các định lượng của các hợp chất diol béo được sử dụng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh, độ tinh khiết hóa học là 98-99%, hàm

lượng clo là 0,8 ppm hoặc thấp hơn, và các hàm lượng của các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, titan và các kim loại nặng (sắt, niken, crom, kẽm, đồng, mangan, coban, molybden, thiếc) lần lượt là 1 ppm hoặc thấp hơn.

Liên quan đến các định lượng của các hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat được sử dụng trong các ví dụ và các ví dụ so sánh, độ tinh khiết quang là 99% hoặc cao hơn, hàm lượng clo là 0,8 ppm hoặc thấp hơn, và các hàm lượng của các kim loại kiềm, các kim loại kiềm thổ, titan và các kim loại nặng (sắt, niken, crom, kẽm, đồng, mangan, coban, molybden, thiếc) lần lượt là 1 ppm hoặc thấp hơn.

Trong các ví dụ dưới đây, tiền polyme được viết tắt là "PP", nhóm hydroxy được viết tắt là "OH", và nhóm phenyl được viết tắt là "Ph" trong một số trường hợp.

<Ví dụ 1>

10,000g (43,80 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,581g (49,39 mol) diphenyl cacbonat và 1 μ mol/mol natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào thiết bị phản ứng SUS316 loại 50 l được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và khí trong bình phản ứng được thế bằng nitơ. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 27 kPa (200 torr) và các vật liệu khởi đầu được gia nhiệt và nóng chảy ở 200°C đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 4 giờ trong khi ngưng tụ phenol được chưng cất từ hệ phản ứng trong ống làm lạnh và loại bỏ, duy trì nhiệt độ bên trong ở 260°C và độ giảm áp suất ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ.

Tiếp theo, trong khi nhiệt độ bên trong được tăng lên 280°C trong 20 phút và độ giảm áp suất được giữ ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn, 393g (0,90 mol) 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]floreon nóng chảy, sau đây gọi là "BPEF" mà là hợp chất diol béo, được nạp vào đó và phản ứng chuyển hóa este được liên

tục trong 30 phút đồng thời khuấy và nhào trộn để thu được copolyme polycarbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) là 55000.

Các kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$ copolyme polycarbonat thu được từ đó được thể hiện trong Fig,1 (biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ (A)) và trong Fig,2 (biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ (B)). Biểu đồ $^1\text{H-NMR}$ (A) thể hiện hình vẽ phóng to của các đỉnh cực đại thu được từ hợp chất diol béo tương ứng với mạch etylen của BPEF, theo đó đỉnh cực đại của các đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo được nhận ra. Mạch etylen của monome BPEF có các tín hiệu gần 3,9 ppm, nhưng rõ ràng là nó được dịch chuyển đến vị trí khác sau phản ứng với hợp chất dihydroxy thơm. Đỉnh cực đại ở 4,8 ppm là đỉnh cực đại của nhóm OH thơm.

Từ các đỉnh cực đại này, sự hình thành cấu trúc được tạo bởi mạch polycarbonat thơm và phần diol béo được xác định. Hai đỉnh cực đại rõ nhất thể hiện cấu trúc được tạo bởi liên kết giữa mạch polycarbonat thơm với BPEF. Hai đỉnh cực đại yếu nhất gần với chúng thể hiện cấu trúc được thể hiện bởi liên kết giữa BPEF với nhau (sự hình thành copolyme khối).

Theo Fig.2, đỉnh cực đại thu được từ nhóm phenyl của BPEF được nhận ra, nhờ đó cấu trúc được tạo bởi mạch polycarbonat thơm và phần diol béo cũng được xác định.

Do đó, được thừa nhận rằng copolyme polycarbonat thu được từ đó được hình thành chủ yếu từ phân tử polyme có cấu trúc thu được từ hợp chất diol béo với độ dài mạch bằng 1 (" i "=1) trong công thức chung (III) nêu trên, mà là cấu trúc gồm có mạch polycarbonat thơm và một đơn vị cấu trúc có nguồn gốc từ hợp chất diol béo. Theo kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$, hàm lượng các phân tử polyme có cấu trúc với " i "=1 là 98% mol tính theo tổng lượng của copolyme polycarbonat thu được từ đó.

Hàm lượng cấu trúc thu được từ hợp chất diol béo tương ứng với cấu trúc có công thức chung (I) là 1,7% mol và hàm lượng cấu trúc thu được từ hợp chất dihydroxy thơm tương ứng với cấu trúc có công thức chung (II) là 98% mol, tính theo tổng lượng của copolyme polycarbonat thu được từ đó. Trị số Q160 là

0,17 ml/giây mà thỏa mãn công thức toán học (2) nêu trên thể hiện mối quan hệ giữa M_w và trị số Q. Chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) là 1,21.

Các tính chất của copolyme polycarbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 1. Trong bảng 1, Suất uốn (GPa) và ứng suất uốn (MPa) được đo theo JIS-K7171. Suất đàn hồi kéo (GPa), ứng suất chảy kéo (MPa), độ dẫn dài chảy kéo(%) và độ bền chống đứt do kéo (MPa) được đo theo JIS-K7113. Ứng suất nén Izod (kg·cm/cm) được đo theo JIS-K7110.

<Các ví dụ 2-3>

Các thí nghiệm được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ 1 ngoại trừ việc sử dụng các hợp chất diol béo và lượng được sử dụng như được thể hiện ở bảng 1.

<Ví dụ sản xuất tiền polyme 1; PP-A>

10,000g (43,80 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,588g (49,39 mol) diphenyl cacbonat và 1 μ mol/mol natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng SUS316 loại 50 lít được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và khí trong bình phản ứng được thế bằng nitơ. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 27 kPa (200 torr) và các vật liệu khởi đầu được gia nhiệt và nóng chảy ở 200°C đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 4 giờ trong khi ngưng tụ phenol được chưng cất từ hệ phản ứng trong ống làm lạnh và loại bỏ, duy trì nhiệt độ bên trong ở 260°C và độ giảm áp suất ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ để thu được tiền polyme polycarbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 24000, sau đây gọi là "PP-A".

Hàm lượng các nhóm hydroxy (ppm) và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch (mol%) của tiền polyme polycarbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 2.

Trong bảng 2, hàm lượng các nhóm hydroxy có nghĩa là hàm lượng của tất cả các nhóm OH chứa trong polyme mà được tính bằng phân tích $^1\text{H-NMR}$. Trong bảng 2, hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch có nghĩa là hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch trên cơ sở tất cả các nhóm phenylen và các nhóm phenyl trong các nhóm phenyl cuối mạch bao gồm các nhóm phenyl được thế bởi các nhóm hydroxy.

<Ví dụ sản xuất tiền polyme 2; PP-B>

9,995g (43,78 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,321g (48,18 mol) diphenyl cacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng SUS316 loại 50 lít được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và khí trong bình phản ứng được thế bằng nitơ. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 27 kPa (200 torr) và các vật liệu khởi đầu được gia nhiệt và nóng chảy ở 200°C đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 4 giờ trong khi ngưng tụ phenol được chưng cất từ hệ phản ứng trong ống làm lạnh và loại bỏ, duy trì nhiệt độ bên trong ở 260°C và độ giảm áp suất ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ để thu được tiền polyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 33000, sau đây gọi là "PP-B".

Hàm lượng các nhóm hydroxy (ppm) và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch (mol%) tiền polyme polycacbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 2. Trong bảng 2, hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch có nghĩa là hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch trên cơ sở tất cả các nhóm phenylen và các nhóm phenyl trong các nhóm phenyl cuối mạch mà được tính theo phân tích $^1\text{H-NMR}$.

<Ví dụ sản xuất tiền polyme 3; PP-C>

125,00g (0,548 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan và 0,3g hydrosulfit được hòa tan trong 730ml dung dịch nước natri hydroxit 8% khối

lượng. 300ml diclometan được bổ sung vào đó và, duy trì 15°C đồng thời khuấy, 70,50g (0,713 mol) phosgen được bổ sung vào đó bằng cách sục.

Sau khi hoàn tất việc sục phosgen, 5,06g (0,055 mol) phenol được bổ sung dưới dạng chất điều chỉnh trọng lượng phân tử, và 130ml dung dịch nước natri hydroxit 8% khối lượng được bổ sung thêm, và sau đó hỗn hợp phản ứng được khuấy mạnh để tạo nhũ tương.

Tiếp theo, 0,60ml triethylamin được bổ sung vào đó và hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 20°C-25°C trong khoảng 1 giờ để thực hiện việc trùng hợp.

Sau khi hoàn tất việc trùng hợp, hỗn hợp phản ứng được tách thành pha nước và pha hữu cơ. Pha hữu cơ được trung hòa bằng axit phosphoric rồi được rửa bằng nước.

Dung dịch polyme thu được từ đó được nhỏ giọt vào nước ấm duy trì ở 50°C để loại bỏ dung môi nhờ bay hơi, và sản phẩm rắn thu được từ đó được ép thành các miếng để thu được chất kết tủa dạng bột màu trắng. Chất kết tủa thu được từ đó được lọc và được làm khô ở 120°C trong 24 giờ để thu được bột polyme, sau đây gọi là "PP-C".

Hàm lượng các nhóm hydroxy (ppm) và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch (mol%) của tiền polyme polycacbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 2. Trong bảng 2, hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch có nghĩa là hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch trên cơ sở tất cả các nhóm phenylen và các nhóm phenyl trong các nhóm phenyl cuối mạch mà được tính bằng phép phân tích $^1\text{H-NMR}$.

<Ví dụ 4>

10g tiền polyme polycacbonat thơm PP-A mà thu được theo ví dụ sản xuất tiền polyme 1 nêu trên được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và được làm nóng chảy dưới chân không ở 280°C.

Tiếp theo, 0,33g 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxi)phenyl]floreon (BPEF) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn

trong 60 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 280°C dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr) để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycacbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hoàn toàn để thu được copolyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 37000, trị số Q là 0,400, hàm lượng các phân tử polyme có cấu trúc với "i"=1 (mà là tỷ lệ khung diol béo có "i"=1) là 96% mol, và trị số N là 1,22. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

<Ví dụ 5-15>

Các thí nghiệm được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ 4 ngoại trừ việc sử dụng các tiền polyme polycacbonat thơm và các hợp chất diol béo như được thể hiện ở bảng 3. Trong trường hợp sử dụng PP-C, 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat được bổ sung dưới dạng chất xúc tác, trong đó lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng đơn vị 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan. Các kết quả được thể hiện ở bảng 3.

<Ví dụ so sánh 1>

10,000g (43,80 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,000g (46,68 mol) diphenyl cacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng SUS316 loại 50 lít được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và khí trong bình phản ứng được thế bằng nitơ. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 27 kPa (200 torr) và các vật liệu khởi đầu được gia nhiệt và nóng chảy ở 200°C đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 4 giờ trong khi ngưng tụ phenol được chưng cất từ hệ phản ứng trong ống làm lạnh và loại bỏ, duy trì nhiệt độ bên trong ở 260°C và độ giảm áp suất ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 7 giờ để thu được khoảng 10kg polycacbonat thơm có khối

lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 63000, hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là 700 ppm. Các tính chất của polycarbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 1.

<Ví dụ so sánh 2>

3634g (15,92 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan và 30g hydrosulfit được hòa tan trong 40l dung dịch nước natri hydroxit 5 % khối lượng. 17l diclometan được bổ sung vào đó và, duy trì 15°C đồng thời khuấy, 2100g (21,23 mol) phosgen được bổ sung vào đó bằng cách sục.

Sau khi hoàn tất việc sục phosgen, 99,91g (0,67 mol) p-tert-butylphenol được bổ sung dưới dạng chất điều chỉnh trọng lượng phân tử, và 10L dung dịch nước natri hydroxit 5 % khối lượng và 20l diclometan được bổ sung thêm, rồi hỗn hợp phản ứng được khuấy mạnh để tạo nhũ tương.

Tiếp theo, 20ml triethylamin được bổ sung vào đó và hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 20°C-25°C trong khoảng 1 giờ để thực hiện việc trùng hợp.

Sau khi hoàn tất việc trùng hợp, hỗn hợp phản ứng được tách thành pha nước và pha hữu cơ. Pha hữu cơ được trung hòa bằng axit phosphoric rồi được rửa bằng nước.

Dung dịch polyme thu được từ đó được nhỏ giọt vào nước ấm duy trì ở 50°C để loại bỏ dung môi nhờ bay hơi, và sản phẩm rắn thu được từ đó được ép thành các miếng để thu được chất kết tủa dạng bột màu trắng. Chất kết tủa thu được từ đó được lọc và được làm khô ở 120°C trong 24 giờ để thu được bột polyme.

<Ví dụ so sánh 3>

Thí nghiệm được tiến hành theo cùng cách như trong ví dụ so sánh 2 ngoại trừ việc thay đổi lượng p-t-butylphenol là 78,86g (0,52 mol). Các tính chất của polycarbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 1.

<Ví dụ so sánh 4>

50,96g (0,2232 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 49,04g (0,229

mol) diphenyl cacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và được gia nhiệt ở 180°C trong khí quyển nitơ đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 20kPa (150 torr) và đồng thời nhiệt độ được tăng lên 200°C với tốc độ 60°C/giờ và, duy trì ở nhiệt độ trên, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 40 phút.

Sau đó, nhiệt độ được tăng lên 225°C với tốc độ 75°C/giờ và nhiệt độ được giữ như trên trong 10 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 260°C với tốc độ 65°C/giờ và, áp suất được giảm đến 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ, rồi áp suất và nhiệt độ được giữ như trên trong 6 giờ nữa để thu được 30g polycarbonat thơm có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 44000.

Các tính chất của polycarbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 4.

<Ví dụ so sánh 5>

50,98g (0,2233 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 49,04g (0,229 mol) diphenyl cacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và được gia nhiệt ở 180°C trong khí quyển nitơ đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 20kPa (150 torr) và đồng thời nhiệt độ được tăng lên 200°C với tốc độ 60°C/giờ và, duy trì nhiệt độ trên, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 40 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 225°C với tốc độ 75°C/giờ và nhiệt độ được giữ như trên trong 10 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 260°C với tốc độ 65°C/giờ và, áp suất được giảm đến 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ, rồi áp suất và nhiệt độ được giữ như trên thêm 7 giờ để thu được 30g polycarbonat thơm có khối

lượng phân tử trung bình khối (M_w) là 50000. Các tính chất của polycarbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 4.

Bảng 1

	Ví dụ 1	Ví dụ 2	Ví dụ 3	Ví dụ so sánh 1	Ví dụ so sánh 2	Ví dụ so sánh 3
BPA(g)	10000	10000	10000	10000		
BPA(mol)	43,80	43,80	43,80	43,80		
DPC(g)	10581	10560	10200	10000		
DPC(mol)	49,39	49,30	47,61	46,68		
Tỷ số mol DPC/BPA	1,13	1,13	1,09	1,07		
Tác nhân liên kết	BPEF	BPA-2EO	PCPDM	-		
Trọng lượng phân tử của tác nhân liên kết	439	316	262	-		
Lượng của tác nhân liên kết (g)	396	327	257	-		
Lượng của tác nhân liên kết (mol)	0,90	1,03	0,98	-		
Mw	55000	68000	48000	63000	46000	57000
Trị số Yi	1,0	1,6	1,0	2,1	1,3	1,2
Tg(°C)	153	153	152	152	155	155
Suất uốn (Gpa)	2,3	2,3	2,2	2,2	2,3	2,3
Ứng suất uốn (Mpa)	91	91	91	87	86	87
Suất đàn hồi kéo (GPa)	1,7	1,6	1,7	1,6	1,7	1,7
Ứng suất chảy kéo (MPa)	64	64	63	63	61	62
Độ dẫn dài chảy kéo (%)	5,9	6,0	6,0	6,2	5,9	6,0
Độ bền chống đứt do kéo (Mpa)	71	71	71	70	71	73
Ứng suất nén Izod (kg·cm/cm)	93	95	96	97	91	99
Trị số Q [ml/s] 160kg	0,1700	0,0450	0,1414	0,0377	0,0995	0,0315
Trị số N	1,21	1,23	1,13	1,31	1,20	1,15
Tỷ lệ phân tử polyme có "I" = 1 (mol%)	98	97	100			
Tỷ lệ cấu trúc được thể hiện bởi công thức (I) (mol%)	1,7	2,1	1,6			

Bảng 2

	PP-A	PP-B	PP-C
BPA(g)	10000	9995.1	
BPA(mol)	43,80	43,78	
DPC(g)	10558	10321	
DPC(mol)	49,29	48,18	
Tỷ số mol DPC/BPA	1,13	1,10	
Mw	24000	33000	22000
Hàm lượng OH (ppm)	181	73	73
Hàm lượng Ph cuối mạch (mol%)	7,3	5,1	7,8

OH: Nhóm Hydroxyl

Ph: Nhóm Phenyl

Bảng 3

	Vi dụ 4	Vi dụ 5	Vi dụ 6	Vi dụ 7	Vi dụ 8	Vi dụ 9	Vi dụ 10	Vi dụ 11	Vi dụ 12	Vi dụ 13	Vi dụ 14	Vi dụ 15
Polyme được sử dụng	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-B	PP-C	PP-A	PP-B	PP-C
Diol	BPEF	BPEF	BPEF	BPA-2EO	BPA-2EO	BPA-2EO	BPA-2EO	BP-2EO	BP-2EO	FG	FG	FG
Trọng lượng phần tử diol	439	439	439	316	316	316	274	274	274	226	226	226
Lượng của diol (g)	0,33	0,22	0,35	0,24	0,16	0,25	0,20	0,14	0,22	0,17	0,12	0,18
Lượng của diol (mol)	0,00075	0,00050	0,00080	0,00075	0,00051	0,00080	0,00073	0,00051	0,00080	0,00075	0,00051	0,00080
Mw	37000	71000	37000	33000	47000	42000	52688	61000	47000	46000	48000	43000
Trị số Q [ml/s] 160kg	0,4000	0,0266	0,3267	0,4357	0,1569	0,2258	0,1799	0,0523	0,1600	0,2200	0,2213	0,2844
Trị số N	1,22	1,25	1,19	1,18	1,22	1,18	1,18	1,22	1,22	1,13	1,21	1,20
Tg(°C)	151	155	151	150	153	153	152	153	151	152	152	151
Tỷ lệ phần tử polyme có "I" = 1 (mol%)	96	98	88	89	92	94	78	100	74	100	100	100
Tỷ lệ cấu trúc được thể hiện bởi công thức (I) (mol%)	1,9	1,3	2,0	1,9	1,3	2,0	1,9	1,3	2,0	1,9	1,3	2,0

Bảng 4

	Ví dụ so sánh 4	Ví dụ so sánh 5
BPA(g)	50,96	50,98
BPA(mol)	0,2232	0,2233
DPC(g)	49,04	49,04
DPC(mol)	0,229	0,229
Tỷ số mol DPC/BPA	1,03	1,03
Diol	—	—
Trọng lượng phân tử diol	—	—
Lượng của diol (g)	—	—
Lượng của diol (mol)	—	—
Mw	44000	50000
Trị số Q [ml/s] 160kg	0,1264	0,0788
Trị số N	1,30	1,31

<Ví dụ sản xuất tiền polyme 4; PP-D>

10000,6g (43,81 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,560,0g (49,30 mol) diphenyl cacbonat và 0,5 μ mol/mol xeri cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng SUS316 loại 50 lít được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và khí trong bình phản ứng được thế bằng nitơ. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 27 kPa (200 torr) và các vật liệu khởi đầu được gia nhiệt và nóng chảy ở 200°C đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 4 giờ trong khi ngưng tụ phenol được chưng cất từ hệ phản ứng trong ống làm lạnh và loại bỏ, duy trì nhiệt độ bên trong ở 260°C và độ giảm áp suất ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ để thu được tiền polyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 22000, sau đây gọi là "PP-D".

Hàm lượng các nhóm hydroxy (ppm) và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch (mol%) tiền polyme polycacbonat thu được từ đó được thể hiện ở

bảng 5.

Trong bảng 5, hàm lượng các nhóm hydroxy có nghĩa là hàm lượng của tất cả các nhóm OH chứa trong polyme mà được tính bằng phân tích $^1\text{H-NMR}$. Trong bảng 5, hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch có nghĩa là hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch trên cơ sở tất cả các nhóm phenylene và các nhóm phenyl trong các nhóm phenyl cuối mạch bao gồm các nhóm phenyl được thế bởi các nhóm hydroxy.

<Ví dụ 16>

30g tiền polyme polycarbonat thơm PP-D mà thu được theo ví dụ sản xuất tiền polyme 4 nêu trên được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và làm nóng chảy dưới áp suất thường ở 280°C .

Tiếp theo, 0,22g 1,4-cyclohexandimetanol (CHDM) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 1 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 280°C dưới áp suất thường. Tiếp theo, hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn dưới áp suất giảm bằng 0,04 kPa (0,3 torr) trong 45 phút để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycarbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được copolyme polycarbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 48000, trị số Q là 0,1294, hàm lượng các phân tử polyme có cấu trúc với "i"=1 (mà là tỷ lệ khung diol béo có "i"=1) là 100% mol, và trị số N là 1,22. Các kết quả được thể hiện ở bảng 6.

<Ví dụ 17>

30g tiền polyme polycarbonat thơm PP-D mà thu được theo ví dụ sản xuất tiền polyme 4 nêu trên được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và làm nóng chảy dưới áp suất thường ở 300°C .

Tiếp theo, 0,22g 1,4-xyclohexandimetanol (CHDM) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 15 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 300°C dưới áp suất thường. Tiếp theo, hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn dưới áp suất giảm 0,04 kPa (0,3 torr) trong 45 phút để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycacbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được copolyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 65000, trị số Q là 0,0305, hàm lượng các phân tử polyme có cấu trúc với "i"=1 (mà là tỷ lệ khung diol béo có "i"=1) là 100% mol, và trị số N là 1,20. Các kết quả được thể hiện ở bảng 6.

<Ví dụ 18>

30g tiền polyme polycacbonat thơm PP-D mà thu được theo ví dụ sản xuất tiền polyme 4 nêu trên được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và làm nóng chảy dưới áp suất thường ở 300°C .

Tiếp theo, 0,30g decalindimetanol (DDM) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 15 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 300°C dưới áp suất thường. Tiếp theo, hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr) trong 30 phút để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycacbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được copolyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 66000, trị số Q là 0,0319, hàm lượng các phân tử polyme có cấu trúc với "i"=1 (mà là tỷ lệ khung diol béo có "i"=1) là 100% mol, và trị số N là 1,19. Các kết quả được thể hiện ở bảng 6.

<Ví dụ 19>

30g tiền polyme polycacbonat thơm PP-D mà thu được theo ví dụ sản xuất tiền polyme 4 nêu trên được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và làm nóng chảy dưới áp suất thường ở 280°C.

Tiếp theo, 0,30g decalindimetanol (DDM) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 1 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 280°C dưới áp suất thường. Tiếp theo, hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr) trong 55 phút để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycacbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được copolyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 61000, trị số Q là 0,0440, hàm lượng các phân tử polyme có cấu trúc với "i"=1 (mà là tỷ lệ khung diol béo có "i"=1) là 100% mol, và trị số N là 1,17. Các kết quả được thể hiện ở bảng 6.

Bảng 5

	PP-D
BPA(g)	10000,6
BPA(mol)	43,81
DPC(g)	10560
DPC(mol)	49,30
Tỷ số mol DPC/BPA	1,13
Mw	22000
Hàm lượng OH (ppm)	60
Hàm lượng Ph cuối mạch (mol%)	5,0

Bảng 6

	Ví dụ 16	Ví dụ 17	Ví dụ 18	Ví dụ 19
Polyme được sử dụng	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D
Diol	CHDM	CHDM	DDM	DDM
Trọng lượng phân tử diol	144	144	198	198
Lượng của diol (g)	0,22	0,22	0,30	0,30
Lượng của diol (mol)	0,00151	0,00151	0,00151	0,00151
M _w	48000	65000	66000	61000
Trị số Q [ml/s] 160kg	0,1294	0,0305	0,0319	0,0440
Trị số N	1,22	1,20	1,19	1,17
T _g (°C)	149	150	149	150
Tỷ lệ phân tử polyme có "i" = 1 (mol%)	100	100	100	100
Tỷ lệ cấu trúc được thể hiện bởi công thức (I) (mol%)	1,3	1,3	1,3	1,3

Fig.3 thể hiện mối quan hệ giữa M_w và trị số Q (tải trọng 160kg, 280°C) của các polycacbonat thu được trong các ví dụ và ví dụ so sánh trên. Nó thể hiện rằng các copolyme polycacbonat của sáng chế có xu hướng là độ chảy loãng cao có thể đạt được đối với cùng trọng lượng phân tử so với các nhựa polycacbonat thông thường.

Trong Fig.3, các copolyme polycacbonat của sáng chế (Các ví dụ 1-19) được thể hiện là ■, hình vuông màu đen, các polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách (Các ví dụ so sánh 2, 3) được thể hiện là ○, hình tròn màu trắng, và các polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy thông thường không có cấu trúc diol béo thu được từ hợp chất diol béo (Các ví dụ so sánh 1, 4, 5) được thể hiện là △, hình tam giác màu trắng. Fig.3 thể hiện rằng các copolyme polycacbonat của sáng chế (Các ví dụ 1-19) có độ chảy loãng cao so với các polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách (Các ví dụ so sánh 2, 3) hoặc các polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp nóng chảy thông thường không có cấu trúc diol béo thu được từ hợp chất diol béo (Các ví dụ so sánh 1, 4, 5)

Fig.4 thể hiện mối quan hệ giữa M_w và trị số N của các polycacbonat thu được trong các ví dụ và ví dụ so sánh trên. Trị số N của các copolyme polycacbonat của sáng chế là thấp rõ rệt, điều này cho thấy rằng hàm lượng cấu trúc phân nhánh là cực kỳ nhỏ mặc dù được sản xuất bằng cách trùng hợp nóng chảy.

<Ví dụ 20>

30,13g tiền polyme polycacbonat thơm PP-D mà thu được theo ví dụ sản xuất tiền polyme 4 nêu trên được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và làm nóng chảy dưới áp suất thường ở 280°C.

Tiếp theo, 0,34g 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol (BEPD) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 3 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 280°C dưới áp suất thường.

Tiếp theo, hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr) trong 70 phút để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycacbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol, cacbonat vòng (5-butyl-5-ethyl-1,3-dioxan-2-on) và 2-butyl-2-ethylpropan-1,3-diol (BEPD) chưa phản ứng được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được nhựa polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 56,400, trị số N là 1,19, hàm lượng cacbonat vòng (5-butyl-5-ethyl-1,3-dioxan-2-on) là 154 ppm.

1g nhựa thu được từ đó được nạp vào ống thử nghiệm và được làm khô trong 2 giờ bằng thiết bị gia nhiệt khối ở 120°C trong hộp găng được thay thế nitơ với nồng độ oxy là 0,0%. Tiếp theo, mức lưu nhiệt được tải trong 50 phút trong hộp găng nêu trên bởi thiết bị gia nhiệt khối ở 360°C. Kết quả là, tỷ lệ lưu giữ trọng lượng phân tử (Mw) (%) trước và sau mức lưu nhiệt test was 98% và mức thay đổi trị số YI là +5,0.

Biểu đồ 1H-NMR của hỗn hợp này ở thời điểm mà việc bổ sung BEPD và khuấy được hoàn tất được thể hiện ở Fig.5. Biểu đồ 1H-NMR của nhựa polycacbonat thu được cuối cùng được thể hiện ở Fig.6.

Trong Fig.5, đỉnh cực đại của cấu trúc thu được từ BEPD được phản ứng với tiền polyme polycacbonat thơm được nhận ra như đỉnh cực đại khác biệt với monome BEPD chưa phản ứng. Mặt khác, trong Fig.6, đỉnh cực đại của cấu trúc thu được từ BEPD được phản ứng với tiền polyme polycacbonat thơm và đỉnh cực đại của monome BEPD chưa phản ứng không xuất hiện.

Từ kết quả này, nhựa polycacbonat thơm thu được từ đó được nhận ra là homopolyme polycacbonat mà không có cấu trúc thu được từ hợp chất diol béo. Có thể giả sử rằng hợp chất diol thơm được bổ sung được phản ứng một lần với tiền polyme polycacbonat thơm rồi được loại bỏ là cacbonat vòng.

<Các ví dụ 21-26>

Các thí nghiệm được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ 20 ngoại trừ việc sử dụng các tiền polyme polycacbonat thom, các hợp chất diol béo và các lượng được sử dụng như được thể hiện ở bảng 7 để thu được các nhựa polycacbonat. Các tính chất của các nhựa polycacbonat thu được từ đó được thể hiện ở bảng 7.

<Ví dụ so sánh 6>

Các thí nghiệm được tiến hành theo cùng cách thức như trong ví dụ 20, tức là, phản ứng được tiến hành trong thời gian ngắn theo cùng cách thức như trong ví dụ 20, ngoại trừ việc hợp chất diol béo là không được bổ sung vào.

Mw của nhựa polycacbonat thu được là 22000 mà không được tăng lên bởi phản ứng.

Bảng 7

	Ví dụ 20	Ví dụ 21	Ví dụ 22	Ví dụ 23	Ví dụ 24	Ví dụ 25	Ví dụ 26	Ví dụ so sánh 6
Polyme được sử dụng	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D	PP-D
Lượng của polyme (g)	30,13	30,02	29,98	30,05	30,13	30,00	30,06	30,00
Diol	BEPD	DIBPD	EMPD	DEPD	MPPD	NPG-DI	1,2-PD	無添加
Điểm sôi của diol (°C)	271	280	226	250	230	-	188	-
Trọng lượng phân tử diol	180	188	118	132	132	234	76	-
Lượng của diol (g)	0,34	0,36	0,19	0,21	0,27	0,52	0,53	-
Lượng của diol (mol)	0,00211	0,00189	0,00163	0,00161	0,00205	0,00220	0,00693	-
Số mol diol trên mỗi mol tổng lượng mol các nhóm cuối mạch của PP	0,33	0,29	0,25	0,25	0,32	0,34	0,35	-
Tỷ lệ cấu trúc được thể hiện bởi công thức (I) tại thời điểm hoàn thành trộn và khuấy (mol%)	1,21	1,14	0,71	0,79	0,93	1,02	0,13	-
Mw của nhựa thu được	56400	41700	44000	42700	37000	38600	36100	22000
Trị số N của nhựa thu được	1,21	1,21	1,20	1,19	1,21	1,19	1,20	
Tg của nhựa thu được (°C)	149	149	149	149	148	148	148	
Tỷ lệ cấu trúc được thể hiện bởi công thức (I) của nhựa thu được (mol%)	0,00	0,07	0,09	0,03	0,00	0,34	0,00	
Hàm lượng carbonat vòng (ppm)	154,211	674,570	23,876	49,286	23,247	4,931	0,042	
Mw trước thử nghiệm lưu nhiệt 360 độ C - 50 phút	56400	41700	44000	42700	37000	38600	36100	
Mw sau thử nghiệm lưu nhiệt 360 độ C - 50 phút	55000	38300	33200	40000	31000	30000	22000	
Tỷ lệ lưu Mw (%)	98	92	75	94	84	78	61	
Trị số Y1 trước thử nghiệm lưu nhiệt 360 độ C - 50 phút	0,5	0,9	1,1	0,9	1,2	1,2	0,8	
Trị số Y1 sau thử nghiệm lưu nhiệt 360 độ C - 50 phút	6,0	24,5	17,3	16,3	25,1	29,4	18,8	
Mức thay đổi trị số Y1	5,0	23,6	16,2	15,4	23,9	28,2	18,0	

Như được thể hiện trong các ví dụ 20-26, tỷ lệ (số mol) của cấu trúc thu được từ hợp chất diol béo trong polyme thành phẩm thu được được giảm đáng kể so với tỷ lệ (số mol) polyme ở thời điểm mà việc bổ sung hợp chất diol béo và ngào trộn được hoàn tất. Theo quy trình sản xuất của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4), tỷ lệ (số mol) cấu trúc thu được từ hợp chất diol béo trong polyme thành phẩm thu được là 50% hoặc thấp hơn, tốt hơn là 40% hoặc thấp hơn, tốt hơn nữa là 30% hoặc thấp hơn, còn tốt hơn nữa là 20% hoặc thấp hơn, tốt nhất là 10% hoặc thấp hơn tính theo tỷ lệ (số mol) cấu trúc thu được từ hợp chất diol béo trong polyme ở thời điểm mà việc bổ sung hợp chất diol béo và việc ngào trộn được hoàn tất.

Từ các kết quả thể hiện trong các ví dụ 20-26, rõ ràng là nhựa polycacbonat được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) mà có cấu trúc tương tự với homopolyme polycacbonat là rất tuyệt vời về độ bền nhiệt. Hơn nữa, tỷ lệ lưu trọng lượng phân tử cao (M_w) (%) là cao và mức thay đổi trị số YI là thấp trước và sau thử nghiệm mức lưu nhiệt ở các điều kiện cực kỳ khắt khe là 360°C-50 phút.

Độ bền nhiệt của các copolyme polycacbonat thu được trong các ví dụ 1-3 trên được đo và các kết quả được thể hiện dưới đây. Theo các kết quả được thể hiện dưới đây, rõ ràng là nhựa polycacbonat được polyme hóa cao thu được theo quy trình của sáng chế bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4) là cực kỳ tuyệt vời về độ bền nhiệt thậm chí so với copolyme polycacbonat của sáng chế. Thử nghiệm mức lưu nhiệt cũng được tiến hành với nhựa polycacbonat thu được trong ví dụ so sánh 1 mà được polyme hóa cao theo phương pháp trùng hợp nóng chảy thông thường. Tuy nhiên, sự đông đặc xảy ra và khó đo các tính chất.

(Ví dụ 1)

Trước thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: $M_w=55000$

Sau thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: $M_w=21400$

Tỷ lệ lưu $M_w = 39\%$

Trước thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: trị số $YI = 1,0$

Sau thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: trị số $YI=58,0$

Mức thay đổi trị số YI ; 57,0

(Ví dụ 2)

Trước thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: $M_w=68000$

Sau thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: $M_w=28000$

Tỷ lệ lưu $M_w = 41\%$

Trước thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: trị số $YI=1,6$

Sau thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: trị số $YI=60,0$

Mức thay đổi trị số YI ; 58.4

(Ví dụ 3)

Trước thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: $M_w=48000$

Sau thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: $M_w=23000$

Tỷ lệ lưu $M_w = 48\%$

Trước thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: trị số $YI=1,0$

Sau thử nghiệm lưu 360°C-50 phút: trị số $YI=65,0$

Mức thay đổi trị số YI ; 64,0

<Ví dụ 27>

50,000g (0,219 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 48,019g (0,224 mol) diphenyl cacbonat và 1 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình bốn cổ loại 500cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt ở 180°C trong khí quyển nitơ đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 20kPa (150 torr) và đồng thời nhiệt độ được tăng lên 200°C với tốc độ 60°C/giờ và, duy trì nhiệt độ trên, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 40 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 225°C với tốc độ 75°C/giờ và nhiệt độ được giữ như trên trong 10 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 260°C với tốc độ 65°C/giờ and, áp suất được giảm đến 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ, rồi áp suất và nhiệt độ được giữ như trên thêm 40 phút để thu được 50g hợp chất polycarbonat thơm có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 29000, mà là tiền chất polyme để sử dụng để sản xuất nhựa polycarbonat thơm, sau đây gọi là "tiền polyme polycarbonat thơm" hoặc "PP".

Tiền polyme polycarbonat thơm thu được từ đó có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là 1500 ppm, hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch là 3,5% mol, và trị số N là 1,23. Các kết quả được thể hiện trong bảng 1.

10g tiền polyme polycarbonat thơm thu được từ đó được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và được làm nóng chảy dưới chân không ở 280°C.

Tiếp theo, 0,153g 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene (BPEF) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 30 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 280°C dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr) để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycarbonat thơm tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được copolyme polycarbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 60000. Các kết quả được thể hiện trong bảng 8.

<Các ví dụ 28-31>

Các thí nghiệm được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ 27 ngoại trừ việc thay đổi các lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan và diphenyl

cacbonat, các hợp chất diol béo và lượng của chúng như được thể hiện ở bảng 8 để thu được các nhựa polycacbonat. Các kết quả được thể hiện trong bảng 8.

<Ví dụ 32>

10,000g (43,8 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 10,322g (48,2 mol) diphenyl cacbonat và 1 μ mol/mol natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình phản ứng SUS316 loại 50 lít được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất, và khí trong bình phản ứng được thể bằng nitơ. Lượng chất xúc tác được tính dưới dạng số mol tính theo lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan.

Độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 27 kPa (200 torr) và các vật liệu khởi đầu được gia nhiệt và nóng chảy ở 200°C đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 4 giờ trong khi ngưng tụ phenol được chưng cất từ hệ phản ứng trong ống làm lạnh và loại bỏ, duy trì nhiệt độ bên trong ở 260°C và độ giảm áp suất ở 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ để thu được tiền polyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 23000.

Tiền polyme polycacbonat thơm thu được từ đó có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là 500 ppm, hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch là 6,6% mol, và trị số N là 1,20. Các kết quả được thể hiện trong bảng 8.

Trong bảng 8, hàm lượng các nhóm hydroxy có nghĩa là hàm lượng của tất cả các nhóm OH chứa trong polyme. Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch có nghĩa là hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch trên cơ sở tất cả các nhóm phenylen và các nhóm phenyl trong các nhóm phenyl cuối mạch, mà được tính bằng phân tích $^1\text{H-NMR}$

10g tiền polyme polycacbonat thơm thu được từ đó được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và được làm nóng chảy dưới chân không ở 280°C.

Tiếp theo, 0,33g 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene (BPEF) mà là hợp chất diol béo được nạp vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn

trong 15 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 280°C dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr) để thực hiện phản ứng chuyển hóa este. Liên quan đến chất xúc tác, chất xúc tác polyme hóa mà đã được sử dụng trong quy trình điều chế tiền polyme polycacbonat thom tiếp tục được sử dụng một cách trực tiếp.

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được copolyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 50000. Các kết quả được thể hiện ở bảng 8.

<Các ví dụ 33-36>

Các thí nghiệm được thực hiện theo cùng cách thức như trong ví dụ 32 ngoại trừ việc thay đổi các lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan và diphenyl cacbonat, các hợp chất diol béo và lượng của chúng như được thể hiện ở bảng 8 để thu được các nhựa polycacbonat. Các kết quả được thể hiện ở bảng 8.

Kết quả phân tích $^1\text{H-NMR}$ của tiền polyme polycacbonat thom thu được theo ví dụ 34 được thể hiện ở Fig.7. Fig.7 thể hiện hình vẽ phóng đại của các đỉnh cực đại thu được từ nhóm phenyl và nhóm phenylen của tiền polyme polycacbonat, theo đỉnh cực đại thu được từ nhóm phenyl cuối mạch.

Nhóm phenylen của đơn vị 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan có các tín hiệu ở 7,0-7,3 ppm, nhưng đỉnh cực đại thu được từ nhóm phenyl cuối mạch có gần 7,4 ppm. Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch được tính từ tỷ lệ giữa cường độ của các tín hiệu này.

<Ví dụ 37>

50,000g (0,219 mol) 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, 49,000g (0,229 mol) diphenyl cacbonat, 0,210g (0,00069 mol) 1,1,1-trisphenoletan (sau đây gọi là, "TPE") và 3 $\mu\text{mol/mol}$ natri hydro cacbonat dưới dạng chất xúc tác được nạp vào bình bốn cổ loại 500cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt ở 180°C trong khí quyển nitơ đồng thời khuấy trong 30 phút.

Tiếp theo, độ giảm áp suất được điều chỉnh đến 20kPa (150 torr) và đồng thời nhiệt độ được tăng lên 200°C với tốc độ 60°C/giờ và, duy trì nhiệt độ trên, phản ứng chuyển hóa este được tiến hành trong 40 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 225°C với tốc độ 75°C/giờ và nhiệt độ được giữ như trên trong 10 phút.

Tiếp theo, nhiệt độ được tăng lên 260°C với tốc độ 65°C/giờ and, áp suất được giảm đến 0,13kPa (1 torr) hoặc thấp hơn trong 1 giờ, nhờ đó thu được 50g tiền polyme polycarbonat thơm có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 27000.

Tiền polyme polycarbonat thơm thu được từ đó có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là 480 ppm, hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch là 7,3% mol, và trị số N là 1,31. Các kết quả được thể hiện ở bảng 9.

Trong bảng 9, hàm lượng các nhóm hydroxy có nghĩa là hàm lượng của tất cả các nhóm OH chứa trong polyme, mà được tính theo phân tích $^1\text{H-NMR}$. Hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch có nghĩa là hàm lượng của các nhóm phenyl cuối mạch trên cơ sở tất cả các nhóm phenylen và các nhóm phenyl trong các nhóm phenyl cuối mạch, mà được tính theo $^1\text{H-NMR}$.

10g tiền polyme polycarbonat thơm thu được từ đó được nạp vào bình bốn cổ loại 300cc được trang bị bộ phận khuấy và bộ phận cất và được gia nhiệt và được làm nóng chảy dưới chân không ở 290°C.

Tiếp theo, 0,328g (2,1 mmol) 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene (BPEF) được bổ sung vào đó, và hỗn hợp này được khuấy và ngào trộn trong 15 phút ở nhiệt độ áo giảm nhiệt là 290°C dưới áp suất giảm là 0,04 kPa (0,3 torr).

Phenol được chưng cất từ hệ phản ứng được ngưng tụ trong ống làm lạnh để được loại bỏ hết để thu được nhựa polycarbonat thơm có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) là 55000. Các kết quả được thể hiện ở bảng 9.

<Ví dụ 38>

Thí nghiệm được tiến hành theo cùng cách thức như trong ví dụ 37 ngoại trừ việc thay đổi lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, diphenyl cacbonat, 1,1,1-trisphenoletan và hợp chất diol béo như được thể hiện ở bảng 9. Các kết quả được thể hiện ở bảng 9.

<Ví dụ so sánh 7>

Thí nghiệm được tiến hành theo cùng cách thức như trong ví dụ 32 ngoại trừ changing lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, diphenyl cacbonat và hợp chất diol béo và lượng của chúng như được thể hiện ở bảng 8. Các kết quả được thể hiện ở bảng 8.

Nhựa polycarbonat thơm thu được từ đó có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch cao và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch thấp và do đó, polyme này được polyme hóa không đủ cao.

<Ví dụ so sánh 8>

Thí nghiệm được tiến hành theo cùng cách thức như trong ví dụ 37 ngoại trừ việc thay đổi lượng 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan, diphenyl cacbonat, 1,1,1-trisphenoletan và hợp chất diol béo như được thể hiện ở bảng 9. Các kết quả được thể hiện ở bảng 9.

Nhựa polycarbonat thơm thu được từ đó có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch cao và hàm lượng các nhóm phenyl cuối mạch thấp, và do đó, polyme này được polyme hóa không đủ cao.

Bảng 8

	BPA		DPC		Tỷ số mol DPC/ BPA	PP Mw	DPC còn lại ppm	PhOH còn lại ppm	Hàm lượng OH cuối mạch ppm	Hàm lượng Ph cuối mạch mol%	Trị số N	PP (g)	Diol	Trọng lượng phần tử diol	Lượng của diol (g)	Mw của Copolymer
	(g)	(mol)	(g)	(mol)												
Ví dụ 27	50,000	0,219	48,091	0,224	1,025	29000	200	240	1500	3,5	1,23	10	BPEF	438,51	0,153	60000
Ví dụ 28	50,000	0,219	49,264	0,230	1,050	30000	600	120	700	5,7	1,23	10	BPA-2EO	316,39	0,182	60000
Ví dụ 29	50,000	0,219	50,437	0,235	1,075	21000	1500	20	70	7,4	1,15	10	BP-2EO	274,31	0,209	42000
Ví dụ 30	50,000	0,219	51,610	0,241	1,100	21000	1600	20	30	7,7	1,18	10	PCPDM	262,39	0,210	42000
Ví dụ 31	50,000	0,219	48,091	0,224	1,025	48000	100	40	1000	2,0	1,29	10	BPEF	438,51	0,086	55000
Ví dụ 32	10000	43,8	10322	48,2	1,100	23000	900	150	500	6,6	1,20	10	BPEF	438,51	0,295	50000
Ví dụ 33	10000	43,8	10557	49,3	1,125	20000	1900	140	300	7,9	1,14	10	BPA-2EO	316,39	0,257	44000
Ví dụ 34	10000	43,8	10322	48,2	1,100	21000	900	250	600	6,8	1,13	10	BP-2EO	274,31	0,190	45000
Ví dụ 35	10000	43,8	10557	49,3	1,125	19000	1500	190	500	7,6	1,12	10	PCPDM	262,39	0,207	41000
Ví dụ 36	10000	43,8	10791	50,4	1,150	17000	2600	140	250	8,9	1,11	10	FG	226,27	0,209	35000
Ví dụ so sánh 7	10000	43,8	9618	44,9	1,025	31000	30	150	2700	1,9	1,24	10	BPEF	438,51	0,082	32000

Bảng 9

	BPA		TPE		DPC		Tỷ số mol DPC/ BPA	PP Mw	DPC còn lại ppm	PhOH còn lại ppm	Hàm lượng OH cuối mạch ppm	Hàm lượng Ph cuối mạch mol%	Trị số N	PP	Diol	Trọng lượng phần từ diol	Lượng của diol	Mw của Copolyme
	(g)	(mol)	(g)	(mol)	(g)	(mol)												
Ví dụ 37	50,000	0,219	0,210	0,00069	49,000	0,229	1,047	27000	800	120	480	7,3	1,31	10	BPEF	438,51	0,328	55000
Ví dụ 38	50,000	0,219	0,339	0,00111	49,000	0,229	1,049	28000	700	130	300	5,1	1,50	10	BPEF	438,51	0,225	60000
Ví dụ so sánh 8	50,000	0,219	0,210	0,00069	45,000	0,210	0,962	28000	50	100	2500	1,9	1,32	10	BPEF	438,51	0,082	29000

Các mã viết tắt được sử dụng trong các bảng 1-9 là như sau:

PP: hợp chất polycarbonat thơm (=tiền polyme)

BPA: 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propan

DPC: diphenylcacbonat

TPE: 1,1,1-triphenoletan

BPEF: 9,9-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]florene (Bp=625°C)

BPA-2EO: 2,2'-bis[4-(2-hydroxyetoxy)phenyl]propan (Bp=480°C)

BP-2EO: 4,4'-bis(2-hydroxyetoxy)biphenyl (Bp=430°C)

PCPDM: pentacyclopentadecandimetanol (Bp=420°C)

FG:florenglycol (Bp=370°C)

CHDM: 1,4-cyclohexandimetanol (Bp=283°C)

DDM: decalindimetanol (Bp=341°C)

BEPD:2-butyl-2-etoxypropan-1,3-diol

DIBPD: 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol

EMPD: 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol

DEPD:2,2-dietylpropan-1,3-diol

MPPD:2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol

NPG-D1: bis(3-hydroxy-2,2-dimetylpropyl)cacbonat

1,2-PD: propan-1,2-diol

Khả năng ứng dụng trong công nghiệp

Copolymer polycacbonat mới của sáng chế có độ chảy loãng được cải thiện trong khi có trọng lượng phân tử cao giữ được các tính chất hữu ích của polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách thông thường mà không sử dụng các nhựa hoặc các chất phụ gia khác. Ngoài ra, có thể sản xuất copolymer polycacbonat theo quy trình đơn giản mà không cần các điều kiện sản xuất nghiêm ngặt.

Khi copolymer polycacbonat có độ chảy loãng cao của sáng chế được sử dụng để thay thế cho các nhựa polycacbonat hoặc các chế phẩm nhựa thông thường được sử dụng, nó có các ưu điểm như chu trình đúc sẽ được rút ngắn,

nhiệt độ đúc sẽ được giảm hoặc tương tự.

Do đó, có thể được sử dụng cho các sản phẩm đúc hoặc các sản phẩm dạng tấm hoặc màng thu được bằng cách đúc phun, đúc thổi, đúc ép đùn, đúc thổi phun, đúc quay, đúc ép hoặc tương tự. Ngoài ra, nó sẽ có các ưu điểm như giảm tải trọng lên môi trường tự nhiên và giảm chi phí sản xuất nhờ tiết kiệm điện năng tiêu hao hoặc tương tự. Do đó, copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao của sáng chế là nhựa tuyệt vời về mặt kinh tế và thân thiện với tự nhiên.

Theo quy trình sản xuất nhựa bằng cách sử dụng hợp chất diol béo có các cấu trúc có công thức bất kỳ trong số các công thức (g1)-(g4), nhựa polycacbonat không những có trọng lượng phân tử cao, độ chảy loãng cao và chất lượng tuyệt vời mà hầu như còn có cùng cấu trúc như polycacbonat thu được bằng cách trùng hợp phân cách và độ bền nhiệt tuyệt vời có thể đạt được bằng cách loại bỏ ít nhất một phần cacbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ khỏi hệ phản ứng.

Khi nhựa polycacbonat được polyme hóa cao thu được từ đó được sử dụng để thay thế cho các nhựa polycacbonat hoặc các chế phẩm nhựa thông thường được sử dụng, nó có các ưu điểm như chu trình đúc sẽ được rút ngắn, nhiệt độ đúc sẽ được giảm hoặc tương tự, cũng nhưng copolyme polycacbonat nêu trên của sáng chế.

Do đó, nó có thể được sử dụng cho các sản phẩm đúc hoặc các sản phẩm dạng tấm hoặc màng thu được bằng cách đúc phun, đúc thổi, đúc ép đùn, đúc thổi phun, đúc quay, đúc ép hoặc tương tự. Ngoài ra, nó sẽ có các ưu điểm như giảm tải trọng lên môi trường tự nhiên và giảm chi phí sản xuất nhờ tiết kiệm điện năng tiêu hao hoặc tương tự. Do đó, nhựa polycacbonat được polyme hóa cao của sáng chế là nhựa tuyệt vời về mặt kinh tế và thân thiện với tự nhiên.

Đặc biệt, nó thể hiện độ bền nhiệt cực kỳ tuyệt vời. Thậm chí n bản ghi nhiệt tức là mức tối đa có thể của nhiệt độ đúc thông thường cho quy trình đúc được đưa ra, nhựa polycacbonat được polyme hóa cao của sáng chế vẫn có thể

duy trì tỷ lệ lưu phân tử lượng (M_w) cao bằng 70% hoặc cao hơn và mức thay đổi nhỏ về trị số YI bằng +25 hoặc thấp hơn. Do đó, nó có thể được sử dụng một cách ổn định để đúc chính xác cao trong đó đòi hỏi việc duy trì độ nhớt nóng chảy của polyme thấp.

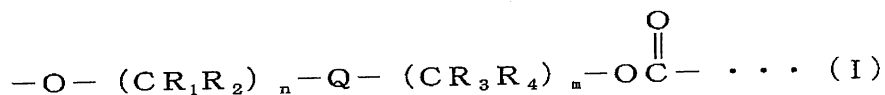
Hợp chất polycarbonat thơm mới có các tính chất cuối mạch cụ thể và là thích hợp để sử dụng làm vật liệu tiền polyme để sản xuất nhựa polycarbonat bằng cách phản ứng với hợp chất diol béo có các nhóm hydrocacbon béo liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch thông qua phản ứng chuyển hóa este.

Việc cho hợp chất polycarbonat thơm của sáng chế phản ứng với hợp chất diol béo cụ thể thông qua phản ứng chuyển hóa este cho phép gia tăng trọng lượng phân tử của nhựa polycarbonat thơm một cách thỏa mãn theo phương pháp đơn giản trong khi vẫn duy trì chất lượng tốt của nhựa. Đặc biệt, copolyme polycarbonat được polyme hóa cao có độ chảy loãng cao chắc chắn không chứa cấu trúc phân nhánh có thể được sản xuất mà không cần sử dụng các chất phụ gia.

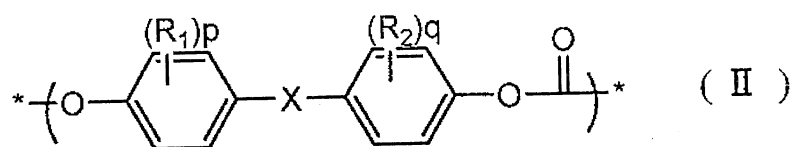
Mặt khác, trong trường hợp đưa cấu trúc phân nhánh vào hợp chất polycarbonat thơm bằng cách sử dụng lượng định trước tác nhân phân nhánh, nhựa polycarbonat thơm có độ phân nhánh mong muốn có thể được sản xuất dễ dàng.

YÊU CẦU BẢO HỘ

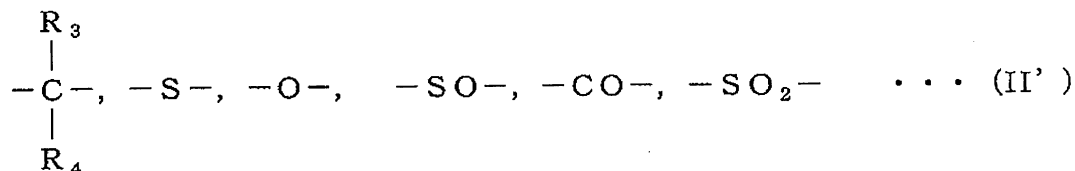
1. Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao thỏa mãn các dấu hiệu từ (a) đến (d) dưới đây mà chủ yếu được tạo thành từ đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) dưới đây có nguồn gốc từ hợp chất diol béo có các nhóm hydrocacbon béo liên kết với các nhóm hydroxy cuối mạch và đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) dưới đây:



trong đó "Q" là nhóm hydrocacbon có ít nhất 3 nguyên tử cacbon mà có thể chứa nguyên tử khác loại; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất mỗi một trong số R_1 và R_2 và ít nhất mỗi một trong số R_3 và R_4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo nêu trên; mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10 hoặc mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 1-10 trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo,

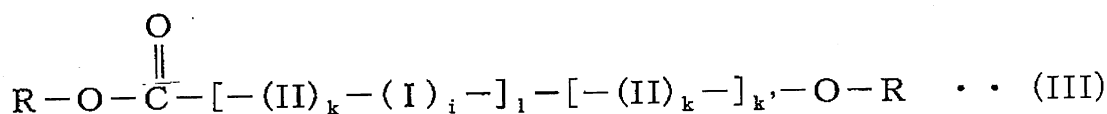


trong đó mỗi R_1 và R_2 độc lập là nguyên tử halogen, nhóm alkyl có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm alkoxy có 1-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkyl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm aryl có 6-20 nguyên tử cacbon, nhóm xycloalkoxyl có 6-20 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryloxy có 6-20 nguyên tử cacbon, mỗi "p" và "q" độc lập là số nguyên từ 0-4 và X là liên kết đơn hoặc nhóm hữu cơ hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm các nhóm hữu cơ hóa trị hai có công thức chung (II') dưới đây:



trong đó mỗi R_3 và R_4 độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl có 1-10 nguyên tử cacbon hoặc nhóm aryl có 6-10 nguyên tử cacbon, với điều kiện là R_3 và R_4 có thể được liên kết với nhau để tạo thành vòng béo,

(a) copolyme polycacbonat có cấu trúc có công thức chung (III) dưới đây:



trong đó "k" là số nguyên ít nhất là 4, "i" là số nguyên ít nhất là 1, "l" là số nguyên ít nhất là 1, "k'" là số nguyên từ 0 hoặc 1, R là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh, nhóm phenyl mà có thể chứa nguyên tử flo, hoặc nguyên tử hydro, với điều kiện là ít nhất 70% trọng lượng các phân tử copolyme tính theo tổng lượng của các phân tử copolyme polycacbonat có "i" là 1,

(b) hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là 1-30% mol và hàm lượng đơn vị cấu trúc có công thức chung (II) là 99-70% mol tính theo tổng lượng của các đơn vị cấu trúc cấu thành copolyme polycacbonat,

(c) copolyme polycacbonat có trị số Q (280°C, tải trọng 160kg) mà là chỉ số độ chảy loãng nằm trong khoảng từ 0,02 đến 1,0ml/s, và

(d) copolyme polycacbonat có khối lượng phân tử trung bình khối (Mw) nằm trong khoảng từ 30000 đến 100000.

2. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 1, mà có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) có công thức toán học (1) dưới đây bằng 1,25 hoặc thấp hơn:

$$\text{Trị số } N = (\log(Q_{160}) - \log(Q_{10})) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

trong đó Q_{160} là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 160kg; và Q_{10} là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 10kg.

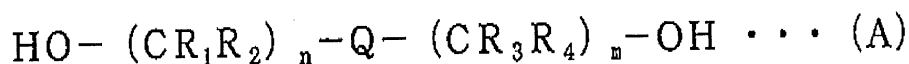
3. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 1, trong đó M_w và trị số Q thỏa mãn công thức toán học (2) dưới đây:

$$4,61 \times \text{EXP}(-0,0000785 \times M_w) < Q(\text{ml/s}) \cdots (2)$$

4. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 1, trong đó M_w và trị số Q thỏa mãn công thức toán học (3) dưới đây:

$$4,61 \times \text{EXP}(-0,0000785 \times M_w) < Q(\text{ml/s}) < 2,30 \times \text{EXP}(-0,0000310 \times M_w) \cdots (3)$$

5. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 1, trong đó hợp chất diol béo mà tạo ra đơn vị cấu trúc có công thức chung (I) là hợp chất có công thức chung (A) dưới đây:



trong đó "Q" là nhóm hydrocacbon có ít nhất 3 nguyên tử cacbon mà có thể chứa nguyên tử khác loại; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon, với điều kiện là ít nhất mỗi một trong số R_1 và R_2 và ít nhất mỗi một trong số R_3 và R_4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro và nhóm hydrocacbon béo; mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 0-10 hoặc mỗi "n" và "m" độc lập là số nguyên từ 1-10 trong trường hợp mà Q không chứa các nhóm hydrocacbon béo.

6. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 5, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất có công thức chung (i) dưới đây:



trong đó Q_1 là nhóm hydrocacbon có 6-40 nguyên tử cacbon chứa (các) vòng thơm; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon; mỗi " n_1 " và " m_1 " độc lập là số nguyên từ 1-10.

7. Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 6, 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, 9,9'-bis(hydroxymetyl)florene, và 9,9'-bis(hydroxyetyl)florene.

8. Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 5, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất có công thức chung (ii) dưới đây:



trong đó Q_2 là nhóm hydrocacbon mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 3-40 nguyên tử cacbon mà có thể chứa (các) vòng dị vòng; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon; mỗi " n_2 " và " m_2 " độc lập là số nguyên từ 0-10.

9. Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 8, trong đó Q_2 là nhóm hydrocacbon béo mạch nhánh có 6-40 nguyên tử cacbon mà không chứa các vòng dị vòng.

10. Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 9, trong đó hợp chất diol béo được chọn từ nhóm bao gồm 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol, 2,2-dietylpropan-1,3-diol và 2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol.

11. Copolyme polycarbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 5, trong đó hợp chất diol béo là hợp chất có công thức chung (iii) dưới đây:



trong đó Q_3 là nhóm hydrocacbon vòng có 6-40 nguyên tử cacbon; mỗi R_1 , R_2 , R_3 và R_4 độc lập là nhóm được chọn từ nhóm bao gồm nguyên tử hydro, nhóm hydrocacbon béo có 1-30 nguyên tử cacbon và nhóm hydrocacbon thơm có 6-20 nguyên tử cacbon; mỗi " n_3 " và " m_3 " độc lập là số nguyên từ 0-10.

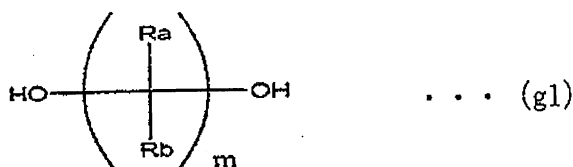
12. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 11, trong đó hợp chất diol béo được chọn từ nhóm bao gồm pentaxyclopentadecandimetanol, 1,4-xyclohexandimetanol, 1,3-adamantandimetanol, decalin-2,6-dimetanol và trixyclodecandimetanol.

13. Copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 5 đến 12, trong đó hợp chất diol béo có điểm nóng chảy là 240°C hoặc cao hơn.

14. Sản phẩm đúc được đúc theo phương pháp được chọn từ nhóm bao gồm đúc phun, đúc thổi, đúc ép đùn, đúc thổi phun, đúc quay và đúc ép bằng cách sử dụng copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 1.

15. Sản phẩm đúc được chọn từ nhóm bao gồm sản phẩm tấm hoặc sản phẩm màng được tạo bởi copolyme polycacbonat có độ chảy loãng cao theo điểm 1.

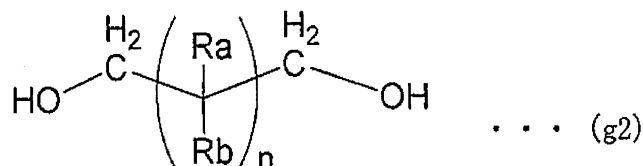
16. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao mà bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có công thức chung (g1) sau đây bằng phản ứng chuyển hóa este trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este để làm tăng trọng lượng phân tử:



trong đó mỗi R_a và R_b độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và " m " là số nguyên từ 1-30.

17. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16, trong đó “m” đã nêu trong công thức chung (g1) là số nguyên từ 2-8.

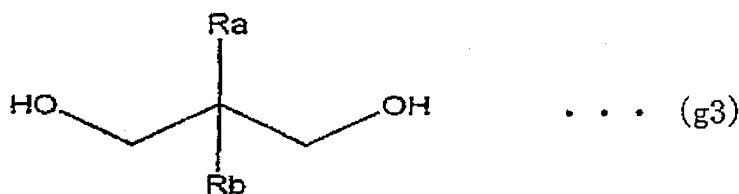
18. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16, trong đó hợp chất diol béo có công thức chung (g1) là hợp chất có công thức chung (g2) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và “n” là số nguyên từ 1-28.

19. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 18, trong đó “n” đã nêu trong công thức chung (g2) là số nguyên từ 1-6.

20. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 18, trong đó hợp chất diol béo có công thức chung (g2) là hợp chất có công thức chung (g3) sau đây:



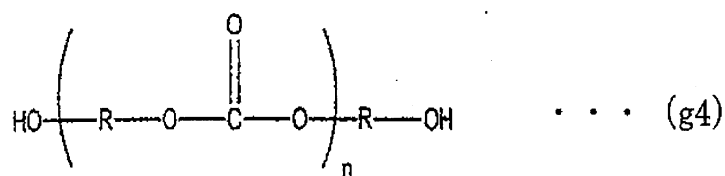
trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

21. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 20, trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon.

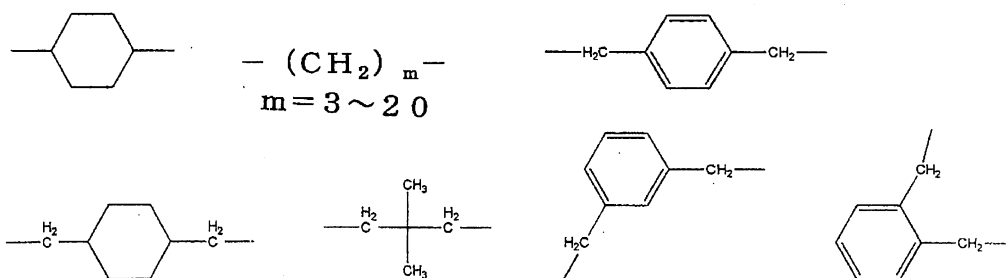
22. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 20, trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-4 nguyên tử cacbon.

23. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 22, trong đó hợp chất diol béo được chọn từ nhóm bao gồm 2-butyl-2-etylpropan-1,3-diol, 2,2-diisobutylpropan-1,3-diol, 2-etyl-2-metylpropan-1,3-diol, 2,2-dietylpropan-1,3-diol và 2-metyl-2-propylpropan-1,3-diol.

24. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao mà bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo có công thức chung (g4) sau đây bằng phản ứng chuyển hóa este trong sự có mặt của chất xúc tác chuyển hóa este để làm tăng trọng lượng phân tử:



trong đó R là nhóm hydrocacbon hóa trị hai được chọn từ nhóm bao gồm các cấu trúc có các công thức sau đây và "n" là số nguyên từ 1-20:

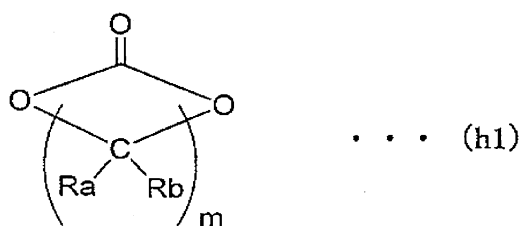


25. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 24, trong đó R trong công thức chung (g4) là nhóm hydrocacbon hóa trị hai

được thể hiện bởi $-(CH_2)_m-$ trong đó "m" là số nguyên từ 3-20 hoặc $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$, và "n" là số nguyên từ 1-3.

26. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16 hoặc 24, mà bao gồm quy trình polyme hóa cao trong đó polycacbonat thơm được cho phản ứng với hợp chất diol béo và quy trình loại bỏ cacbonat vòng trong đó ít nhất một phần cacbonat vòng được tạo ra dưới dạng sản phẩm phụ trong quy trình polyme hóa cao được loại bỏ khỏi hệ phản ứng.

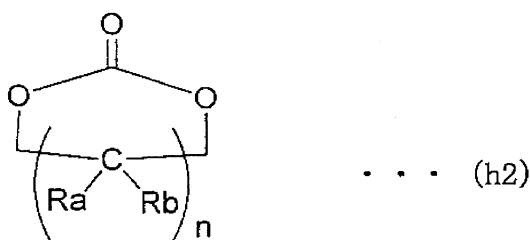
27. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 26, trong đó cacbonat vòng là hợp chất có công thức chung (h1) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "m" là số nguyên từ 1-30.

28. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 27, trong đó "m" đã nêu trong công thức chung (h1) là số nguyên từ 2-8.

29. Quy trình sản xuất nhựa polycacbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 27, trong đó cacbonat vòng có công thức chung (h1) là hợp chất có công thức chung (h2) sau đây:

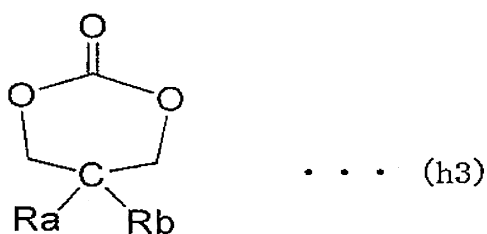


trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "n" là

số nguyên từ 1-28.

30. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 29, trong đó “n” trong công thức chung (h2) là số nguyên từ 1-6.

31. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 29, trong đó cacbonat vòng có công thức chung (h2) là hợp chất có công thức chung (h3) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

32. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 31, trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon.

33. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16 hoặc 24, trong đó hợp chất diol béo được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 0,01 đến 1,0 mol trên mỗi mol tổng lượng nhóm cuối mạch của polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao.

34. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16 hoặc 24, trong đó polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao được chặn cuối mạch ít nhất một phần.

35. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16 hoặc 24, trong đó polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao là tiền polyme được chặn cuối mạch thu được bởi phản ứng giữa hợp chất dihydroxy thơm và dieste cacbonat.

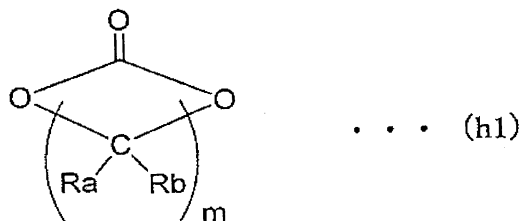
36. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm

16 hoặc 24, trong đó polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao có hàm lượng các nhóm hydroxy cuối mạch là 1500 ppm hoặc thấp hơn.

37. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16 hoặc 24, trong đó khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) của nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao sau phản ứng trong quy trình polyme hóa cao được tăng thêm 5000 hoặc cao hơn so với khối lượng phân tử trung bình khối của polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao.

38. Quy trình sản xuất nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao theo điểm 16 hoặc 24, trong đó khối lượng phân tử trung bình khối (M_w) là polycarbonat thơm trước phản ứng trong quy trình polyme hóa cao là 5000 đến 60000.

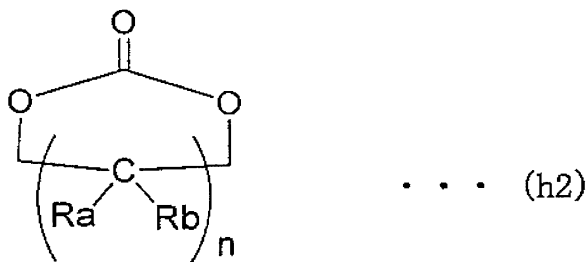
39. Chế phẩm nhựa polycarbonat bao gồm nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao thu được theo quy trình theo điểm 16 hoặc 24 làm thành phần chính và polycarbonat vòng có công thức chung (h1) sau đây với lượng không nhiều hơn 3000 ppm:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "m" là số nguyên từ 1-30.

40. Chế phẩm nhựa polycarbonat theo 39, trong đó "m" trong công thức chung (h1) là số nguyên từ 2-8.

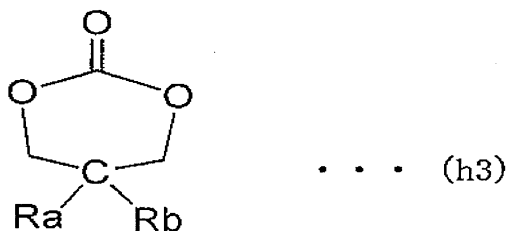
41. Chế phẩm nhựa polycarbonat theo điểm 39, trong đó cacbonat vòng có công thức chung (h1) là hợp chất có công thức chung (h2) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl, và "n" là số nguyên từ 1-28.

42. Chế phẩm nhựa polycarbonat theo điểm 41, trong đó "n" trong công thức chung (h2) là số nguyên từ 1-6.

43. Chế phẩm nhựa polycarbonat theo điểm 41, trong đó cacbonat vòng có công thức chung (h2) là hợp chất có công thức chung (h3) sau đây:



trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro, nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-12 nguyên tử cacbon hoặc nhóm phenyl.

44. Chế phẩm nhựa polycarbonat theo điểm 43, trong đó mỗi Ra và Rb độc lập là nguyên tử hydro hoặc nhóm alkyl mạch thẳng hoặc mạch nhánh có 1-5 nguyên tử cacbon.

45. Chế phẩm nhựa polycarbonat theo điểm 39, trong đó nhựa polycarbonat thơm được polyme hóa cao đã nêu có chỉ số độ nhớt cấu trúc (trị số N) có công thức toán học (1) dưới đây bằng 1,25 hoặc thấp hơn:

$$\text{Trị số } N = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \cdots (1)$$

trong đó Q160 là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian

(ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 160kg; và Q_{10} là thể tích dòng nóng chảy trên mỗi đơn vị thời gian (ml/giây) được đo dưới các điều kiện 280°C và tải trọng 10kg.

Fig.1

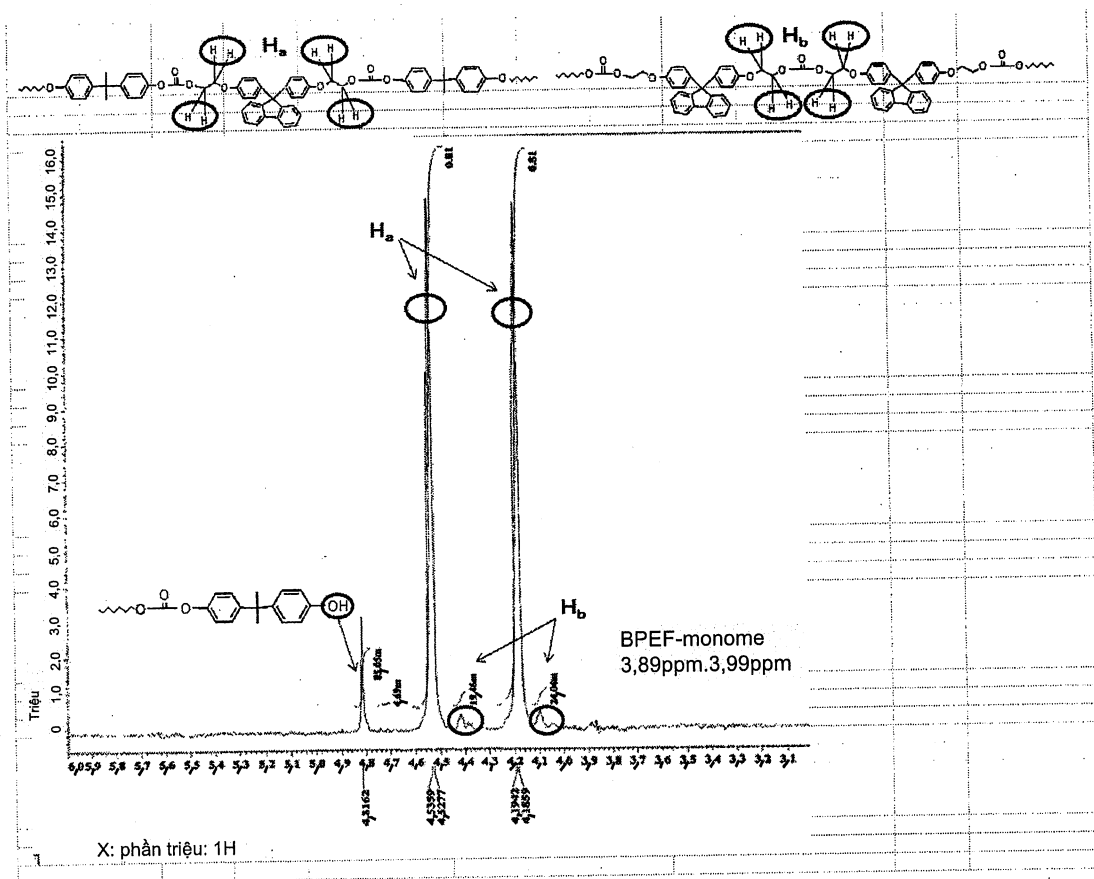
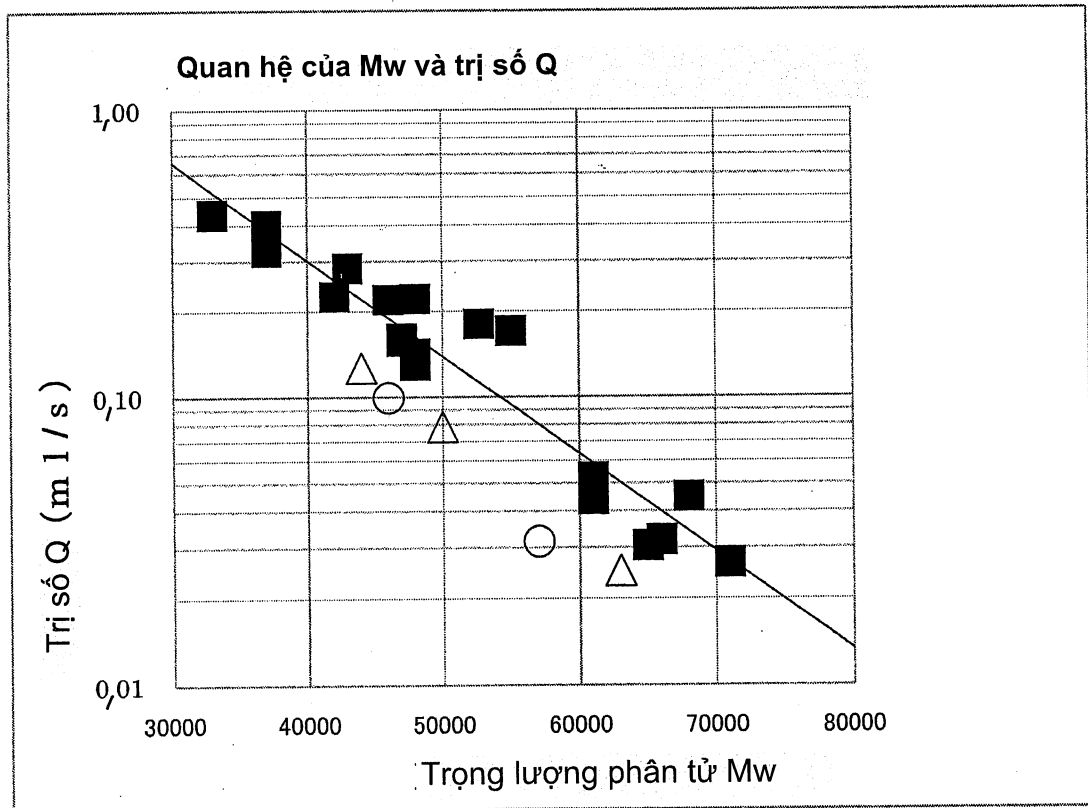


Fig. 3



- Các ví dụ 1-19
- Các ví dụ so sánh 2, 3
- △ Các ví dụ so sánh 1, 4, 5

Fig. 4

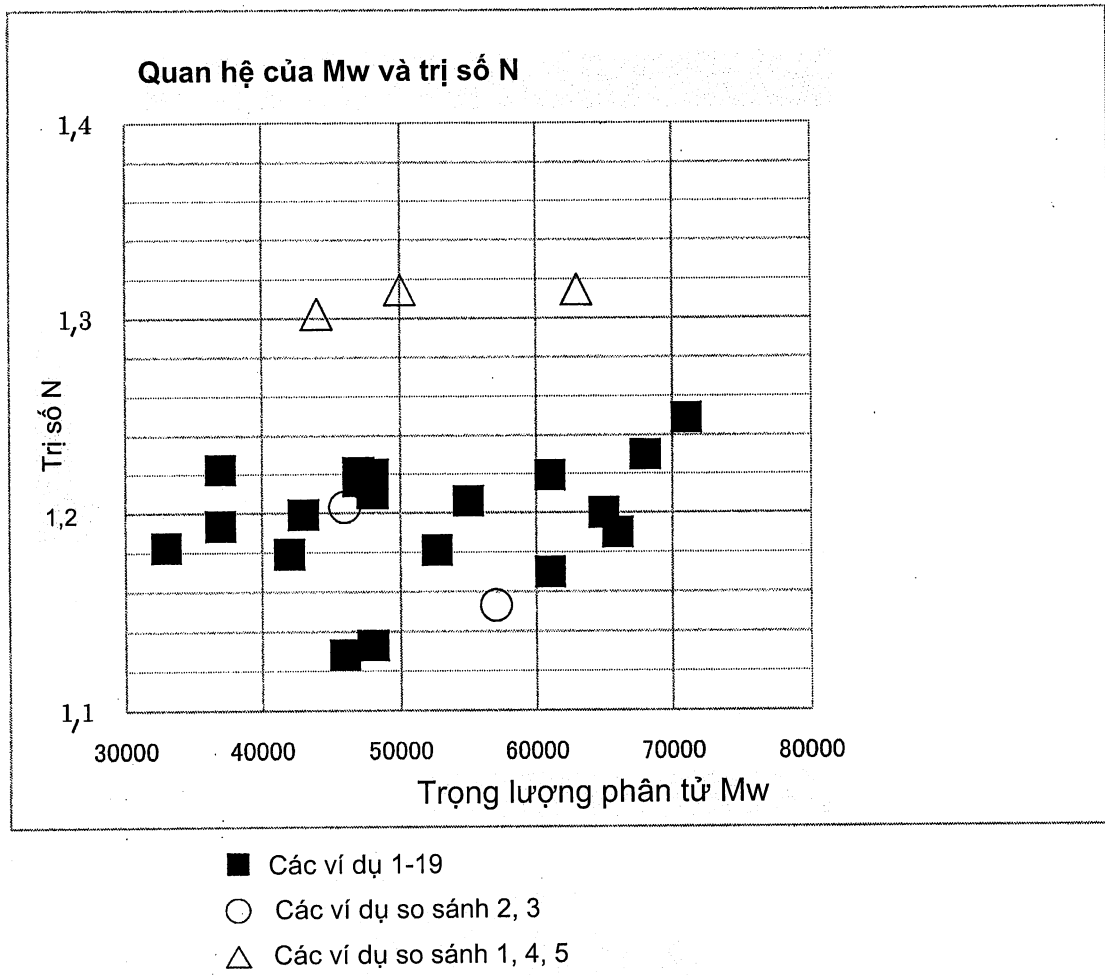


Fig. 5

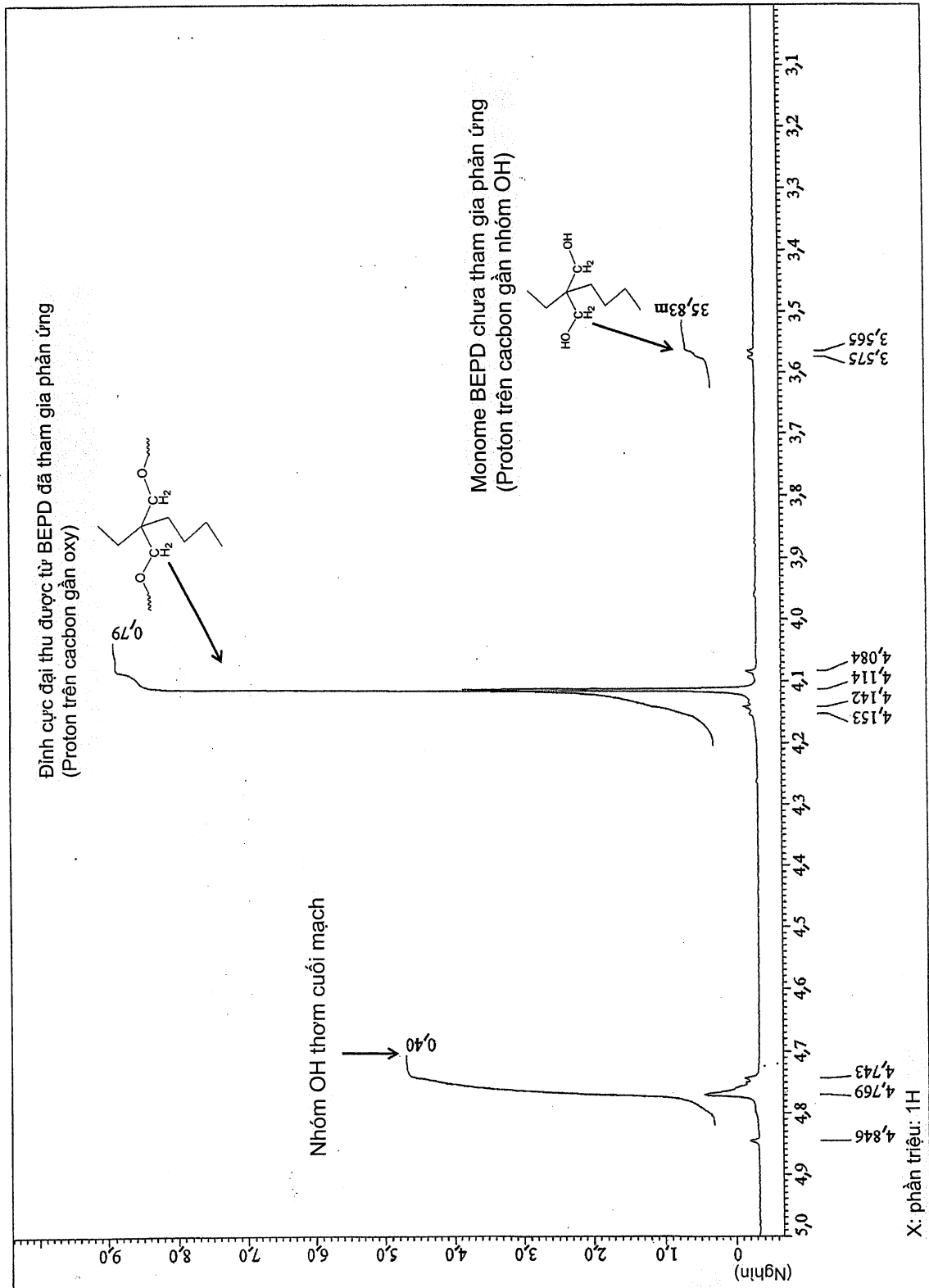


Fig.6

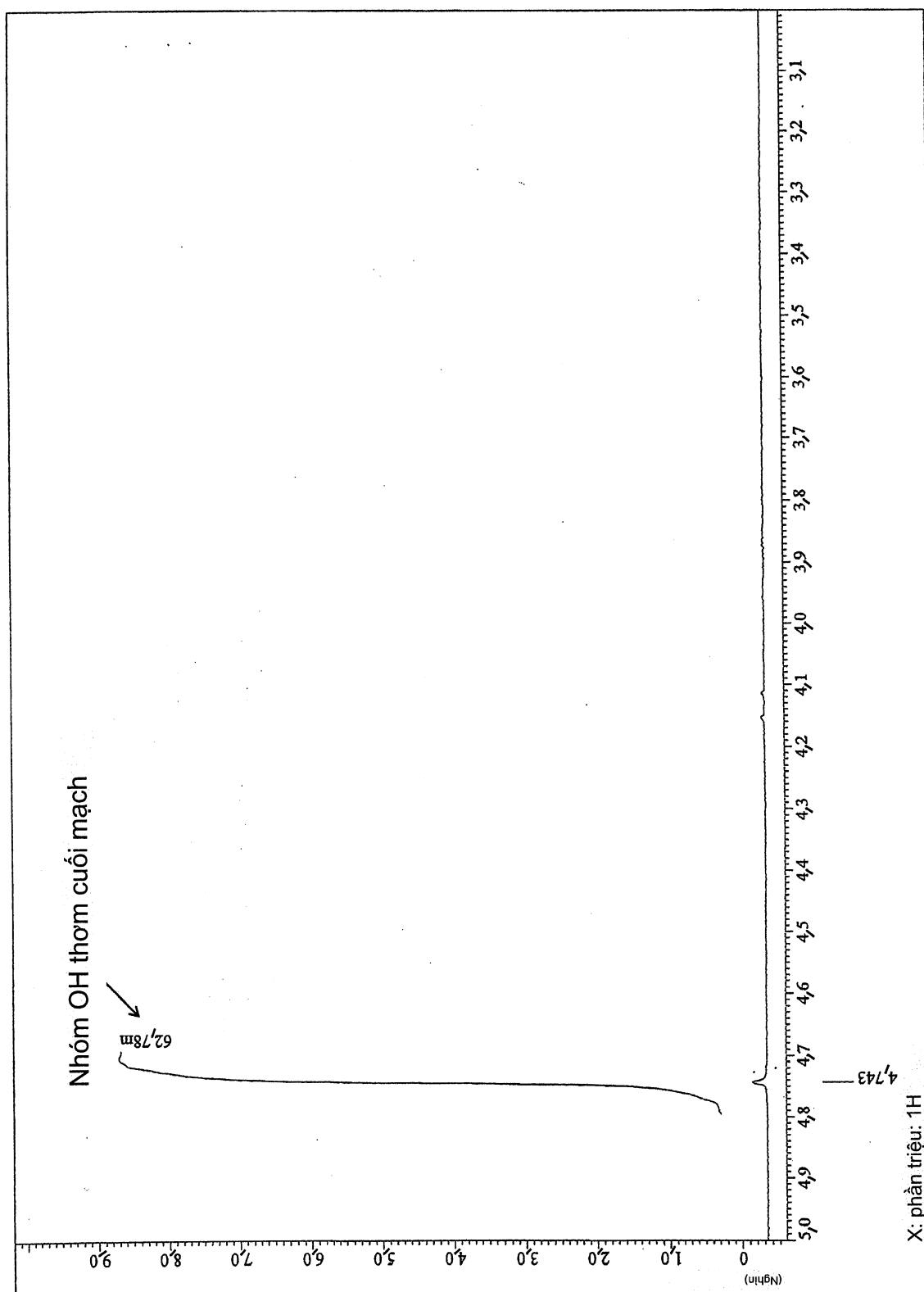


Fig. 7

Proton của nhóm phenyl cuối mạch

