



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 595**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05765325 .5**

96 Fecha de presentación : **30.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1764380**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.03.2007**

54 Título: **Procedimiento para producir copolímero de policarbonato y copolímero de policarbonato.**

30 Prioridad: **01.07.2004 JP 2004-195812**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.08.2011

73 Titular/es: **IDEMITSU KOSAN Co., Ltd.**
1-1, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321, JP

72 Inventor/es: **Suga, Koichi y**
Ishikawa, Yasuhiro

74 Agente: **Espiell Volart, Eduardo María**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para producir un copolímero de policarbonato que presenta una estructura específica con productividad mejorada, por polimerización interfacial usando un monómero que contiene diéster diol y un fenol divalente como materiales de partida, y un copolímero de policarbonato producido por el presente procedimiento.

Técnica anterior

Se conoce una resina de policarbonato (en lo sucesivo en este documento puede denominarse como PC) que consiste en una unidad de policarbonato aromático y una unidad de poliéter alifático como una resina que tiene un excelente propiedad de dureza. Por ejemplo, se ha descrito un procedimiento para copolimerizar un diol modificado con fenol (diéster diol) el cual se usa como un co-monómero y se obtiene a partir de ácido p-hidroxibenzoico o su éster alquílico o un cloruro de ácido y un diol (por ejemplo, consultar el Documento de Patente 1). Específicamente, se ha propuesto un copolímero de PC, el cual se obtiene copolimerizando un co-monómero de tetrametilenglicol (peso molecular:

2,000)-bis(4-hidroxibenzoato) o polietilenglicol (peso molecular: 8,000)-bis(4-hidroxibenzoato). El copolímero de PC usando estos diéster dioles pueden producirse mediante polimerización interfacial convencional, sin embargo, se han encontrado los siguientes problemas: un copolímero de PC con alta pureza no resulta fácil de obtener ya que en la etapa de lavado de la solución de polimerización la fase de cloruro de metileno que contiene el copolímero de PC se tiene una mala separación de la fase de agua la cual contiene impurezas; y la productividad se disminuye en gran medida cuando se intenta obtener un copolímero de PC con alta pureza.

Con el fin de evitar los problemas antes citados, en la memoria descriptiva de la Solicitud de Patente Japonesa N° 2004-04293, el presente solicitante ha propuesto un procedimiento para producir un copolímero de policarbonato, en el que la separación de la fase de agua de la fase de cloruro de metileno después de la polimerización se mejora usando un co-monómero el cual contiene 500 ppm en masa o menos de un ácido hidroxibenzoico. Sin embargo, la separación del copolímero de PC en un proceso de lavado ácido o de agua después de la polimerización no es necesariamente satisfactorio, aun cuando se haya solicitado un procedimiento mejorado.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (JP-A) N° Shou62-79222,

Descripción de la Invención

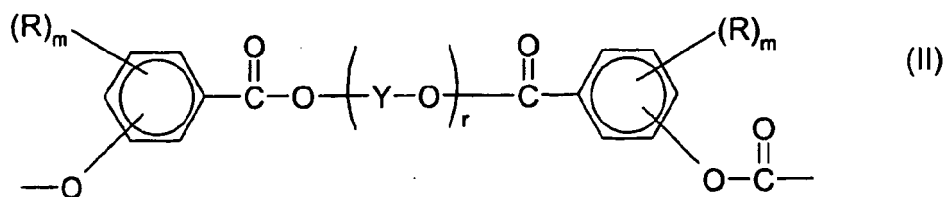
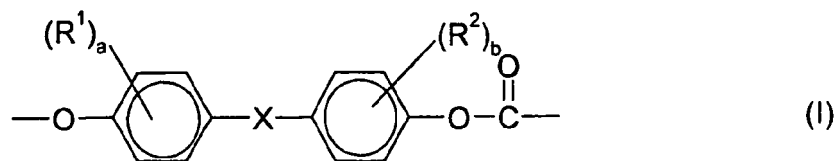
Problemas a resolver por la invención

La presente invención se ha ideado en vista de las circunstancias anteriores. En un procedimiento para producir un copolímero de PC que presenta una estructura específica usando un diéster diol y un fenol divalente como materiales de partida, es un objeto de la presente invención para proporcionar un procedimiento para producir un copolímero de PC con productividad mejorada, y un copolímero de PC obtenido gracias al procedimiento.

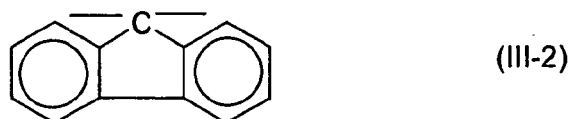
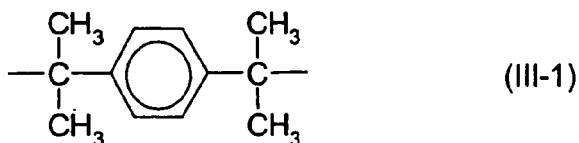
Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han realizado intensivos estudios con el fin de resolver los problemas que se han mencionado anteriormente, y como resultado, han descubierto que la separación de un copolímero de PC en un procedimiento de lavado ácido o de agua después de la polimerización se ha mejorado enormemente usando, entre los diéster dioles convencionales, un diéster diol que tiene un grado de esterificación en un intervalo específico como un material de partida (co-monómero). En base al hallazgo anterior, se ha realizado la presente invención. Concretamente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un copolímero de policarbonato y un copolímero de policarbonato, los cuales se describen a continuación.

1. Un procedimiento para producir un copolímero de policarbonato que comprende unidades de repetición representadas por las siguientes fórmulas (I) y (II):

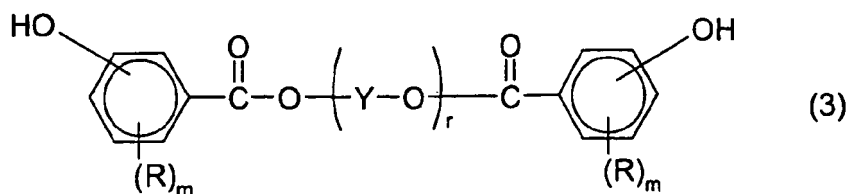


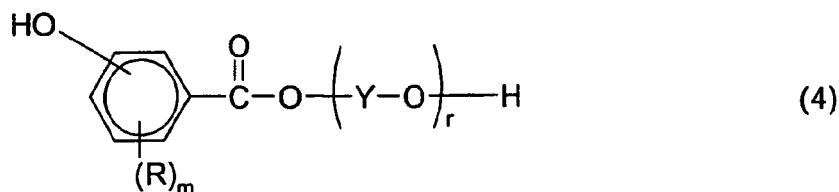
5 en las que cada uno de R¹ y R² es independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; cuando hay dos o más R¹s, cada R¹ puede ser diferente de o el mismo que los demás; cuando hay dos o más R²s, cada R² puede ser diferente de o el mismo que los demás; cada uno de a y b es independientemente un número entero de 0 a 4; y X representa un enlace sencillo, un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono; un grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO-, o un enlace representado por la siguiente fórmula (III-1) o (III-2):



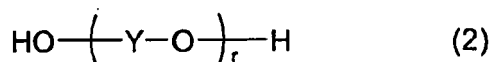
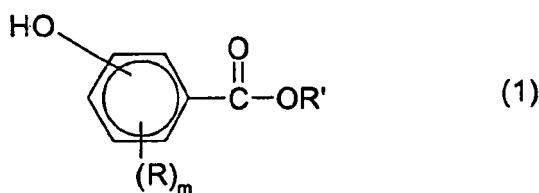
10 en las que R es un grupo alquilo que tiene 1 a 3 átomos de carbono; Y es un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 15 átomos de carbono; m es un número entero de 0 a 4; y r es un número entero de 2 a 450;

15 el procedimiento comprende: hacer reaccionar un monómero que contiene diéster diol, un fenol divalente y un precursor de carbonato por polimerización interfacial, en el que: el monómero que contiene diéster diol es una mezcla de un diéster diol de acuerdo con la siguiente fórmula (3) y un monoéster diol representado por la siguiente fórmula (4)





la mezcla se obtiene por reacción de un ácido hidroxibenzoico o un producto esterificado del mismo representado por la siguiente fórmula (1) y un polialquilenglicol representado por la siguiente fórmula (2)



- 5 en las que R' es un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo o propilo; un grado de esterificación de los grupos hidroxilo del polialquilenglicol es del 50 al 90% en moles.
2. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato como se ha descrito en el punto 1, en el que el grado de esterificación es del 75 al 90% en moles;
- 10 3. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato como se ha descrito en el punto 1 ó 2, en el que el ácido hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo es ácido p-hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo.
4. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato como se ha descrito en el punto 1 ó 2, en el que el ácido hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo es ácido o-hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo.
- 15 5. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, en el que la cantidad de un ácido hidroxibenzoico contenido en forma de una impureza en el monómero que contiene diéster diol es del 0,05% en masa o menos;
- 20 6. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con cualquier de los puntos 1 a 5, en el que la cantidad de un hidroxibenzoato contenido en forma de una impureza en el monómero que contiene diéster diol es del 1,0% en masa o menos.
7. Un copolímero de policarbonato producido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6.

Efecto de la invención

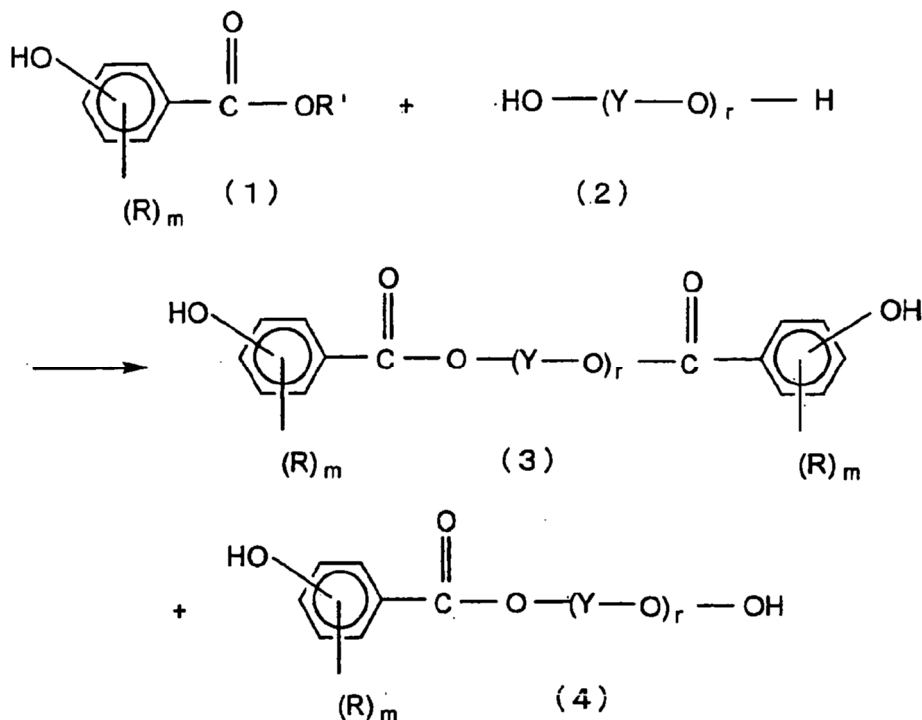
25 De acuerdo con la presente invención, en el método para producir un copolímero de PC que tiene una estructura específica en la que se usan un monómero que contiene diéster diol y un fenol divalente en forma de materiales de partida, no solo el procedimiento de producción puede hacerse para que sea simplificado y ahorre tiempo, sino también, la separación de un copolímero de PC puede mejorarse notablemente en el procedimiento de lavado ácido o de agua después de la polimerización.

Breve descripción de los dibujos

30 La FIG. 1 es un gráfico que muestra la separación de un copolímero de policarbonato de la solución de reacción en una etapa de producción del copolímero de policarbonato.

Mejor modo de realizar la invención

El monómero que contiene diéster diol usado en el procedimiento para producir un copolímero de PC en la presente invención es un producto de reacción entre un ácido hidroxibenzoico o un producto esterificado del mismo (es decir, hidroxibenzoatos) y un polialquilenglicol, y el grado de esterificación de los grupos hidroxilo del polialquilenglicol es del 50 al 90% en moles. Un ejemplo típico del hidroxibenzoato es hidroxibenzoato de metilo, hidroxibenzoato de etilo y similares. El monómero que contiene diéster diol se obtiene mediante la siguiente reacción.



en las que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; R' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo inferior; Y es grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 15 átomos de carbono; m es un número entero de 0 a 4; r es un número entero de 2 a 450.

Concretamente, a través de la reacción entre un ácido hidroxibenzoico o un producto esterificado del mismo representado por la fórmula general (1) y un polialquilenglicol representado por la fórmula general (2), se obtiene una mezcla de un diéster diol representado por la fórmula general (3) y un monoéster diol que es un subproducto y se representa por la fórmula general (4). En las fórmulas generales (1), (3) y (4) que se han descrito anteriormente, como un grupo alquilo que se representa por R puede enumerarse grupo metilo, etilo, n-propilo e iso-propilo. Cuando estas fórmulas tienen dos o más R, estos R pueden ser diferentes o el mismo entre sí. Entre R', grupo metilo, grupo etilo o grupo propilo se definen como el grupo alquilo inferior. Como grupo alquileo de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 15 átomos de carbono que se representa por Y en la fórmula general (2) que se ha descrito anteriormente, pueden enumerarse un grupo alquileo, tal como grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno, grupo isobutileno, grupo pentileno y grupo isopentileno; y un grupo alquilideno, tal como grupo etilideno, grupo propilideno, grupo isopropilideno, grupo butilideno, grupo isobutilideno, grupo pentilideno y grupo isopentilideno.

Como el polialquilenglicol (polialquilen éter glicol) representado por la fórmula (2) anterior, pueden enumerarse específicamente polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilen éter glicol y similares. En vista de la propiedad de disponibilidad e hidrofobicidad, se prefiere particularmente el politetrametilen éter glicol. El número de repetición de la parte de éter de alquileo del polialquilenglicol representado por r es de 2 a 200, preferentemente de 6 a 70. Cuando r es 2 o más, se copolimeriza ventajosamente un diéster diol a alta eficacia. Cuando r es 70 o menor, la disminución de la resistencia al calor también es ventajosamente pequeña.

Puede usarse cualquier isómero de ácido para-, meta- y orto-hidroxibenzoico o productos esterificados de los mismos, pero en vista de la copolimerización, se prefieren los isómeros para y orto, y se prefiere particularmente el isómero para.

La reacción entre un ácido hidroxibenzoico y un polialquilenglicol es una reacción de deshidratación. Para la reacción, puede usarse tolueno, xileno y similares como un disolvente de reacción. La reacción se realiza a la temperatura de ebullición del disolvente mientras el agua se retira por destilación azeotrópica. En este caso, puede añadirse un catalizador según sea apropiado. Como catalizador puede mencionarse ácido sulfúrico, ácido fosfórico, p-

tolueno ácido sulfónico, un catalizador organometálico de Ti, Sn y similares, entre otros.

La reacción entre un éster alquílico de ácido hidroxibenzoico y un polialquilenglicol es la reacción de condensación por desalcoholización. Estos dos reactivos se hacen reaccionar en una atmósfera de gas inerte, tal como una atmósfera de gas nitrógeno o a presión reducida mientras se elimina un alcohol que corresponde a un éster alquílico del mismo. La reacción se realiza generalmente en ausencia de disolvente. En este caso, puede añadirse un catalizador según sea apropiado. Como catalizador puede usarse un catalizador organometálico de Ti, Sn y similares.

La proporción de carga de un ácido hidroxibenzoico o un producto esterificado del mismo con respecto a un polialquilenglicol (ácido hidroxibenzoico o producto esterificado del mismo/polialquilenglicol) no se limita particularmente, pero en vista de la eficacia de producción, la proporción de carga es preferentemente 1,5 al 2,4 en proporción molar. La temperatura de reacción es preferentemente de 180 a 230°C, ya que se consigue una velocidad de reacción apropiada, y los materiales de partida y los productos de reacción no se descomponen. El tiempo de reacción no se limita particularmente, pero, en vista de la eficacia de producción, se prefiere que las condiciones de reacción sean seleccionadas a fin de limitar el tiempo de reacción en 10 h.

El monómero que contiene el diéster diol usado en la presente invención tiene un requisito tal que el grado de esterificación de los grupos hidroxilo del polialquilenglicol es del 50 al 90% en moles, preferiblemente del 75 al 90% en moles. Cuando el grado de esterificación es del 50% en moles o más, el monómero que contiene diéster diol contiene una cantidad suficiente de diéster dioles. Mientras que por otra parte, a un grado de esterificación del 90% en moles o menos, podrá evitarse el fallo en la separación de la fase de agua a partir de la fase orgánica cuando una solución de reacción de policarbonato, que se obtiene usando un monómero que contiene diéster diol como material de partida, se lava con agua que tiene un pH de 7 o menor.

El grado de esterificación se calcula a partir de los resultados obtenidos por la medición de la ^1H -RMN, usando la siguiente ecuación.

Grado de esterificación (% en moles) = [valor integrado de protones de grupos éster en la posición α /(valor integrado de protones de grupos hidroxilo alifáticos en la posición α + valor integrado de protones de grupos éster en la posición α)] x 100.

El monómero que contiene diéster diol usado en la presente invención contiene un ácido hidroxibenzoico en una cantidad de preferentemente el 0,05% en masa o menor, más preferiblemente del 0,01% en masa o menor. Como procedimiento para retirar el ácido hidroxibenzoico del monómero que contiene diéster diol, se prefiere un procedimiento en el cual se utilice la diferencia en la solubilidad en agua entre el ácido hidroxibenzoico y el diéster diol. En este procedimiento, pueden seleccionarse la temperatura, el pH, las condiciones de agitación, las condiciones de separación y el disolvente entre otros según sea apropiado.

El monómero que contiene diéster diol usado en la presente invención contiene un hidroxibenzoato en una cantidad de preferentemente el 1,0% en masa o menos, más preferiblemente el 0,5% en masa o menos. Como procedimiento para retirar el hidroxibenzoato del monómero que contiene diéster diol, se prefiere un procedimiento en el que el hidroxibenzoato se retire por destilación reduciendo la presión del sistema de reacción como se describe en la Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (JP-A) N° Shou62-79222. Además, en otro procedimiento, esto también es eficaz, después de que el hidroxibenzoato se hidrolice con un álcali para dar un ácido hidroxibenzoico, para retirar el ácido hidroxibenzoico mediante el procedimiento que se ha descrito anteriormente.

Un ácido hidroxibenzoico contenido en el monómero que contiene diéster diol se obtiene a partir de un material de partida usado para la síntesis de un diéster diol o a partir de un producto descompuesto del material de partida. Específicamente, el ácido hidroxibenzoico incluye ácido (orto, meta o para)-hidroxibenzoico, un ácido hidroxibenzoico sustituido con alquilo y similares. El éster alquílico del ácido hidroxibenzoico se obtiene a partir de un material de partida usado para la síntesis de un diéster diol. Específicamente, el éster alquílico del ácido hidroxibenzoico incluye (orto, meta o para)-hidroxibenzoato de metilo, (orto, meta o para)-hidroxibenzoato de etilo, (orto, meta o para)-hidroxibenzoato de propilo y similares.

Un ácido hidroxibenzoico y un hidroxibenzoato que se contienen en forma de impureza se analizan cuantitativamente por HPLC (cromatografía líquida de alta resolución) en las condiciones que siguen. Las cantidades de los mismos se determinaron en base a una curva de calibración obtenida de una muestra convencional.

Columna: ODS-3 fabricada por GL Sciences Inc.;

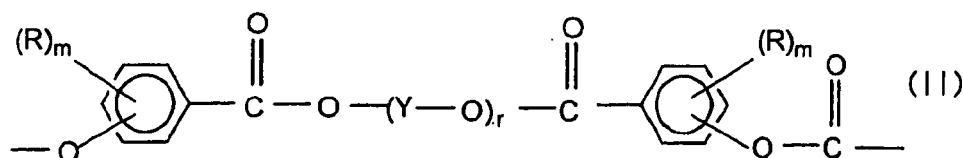
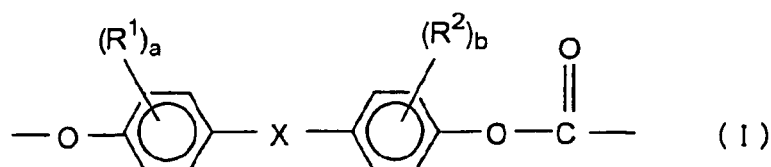
Temperatura de la columna: 40°C;

Disolvente: Una solución mixta de una solución acuosa al 0,5% en masa de ácido fosfórico y acetonitrilo con una proporción de volumen de 1:2;

Caudal: 1,0 ml/min.

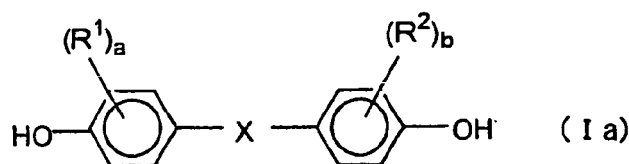
Un copolímero de PC producido por el procedimiento de acuerdo con la presente invención es un policarbonato

5 copolimerizado con diéster diol y se produce mediante un procedimiento convencional denominado polimerización interfacial. Es decir, en el procedimiento un fenol divalente, el monómero que se ha mencionado anteriormente que contiene diéster diol, y un precursor de carbonato, tal como fosgeno, se hacen reaccionar. Específicamente, por ejemplo, el fenol divalente, el monómero que contiene diéster diol y el precursor de carbonato, tal como fosgeno, se hacen reaccionar en un disolvente inerte, tal como cloruro de metileno, en presencia de un aceptor ácido conocido o un modificador de peso molecular, opcionalmente además añadiendo un catalizador o un agente de ramificación. De acuerdo con la presente invención, se produce un copolímero de PC que tiene las unidades de repetición representadas por las siguientes fórmulas generales (I) y (II).



10 en las que, R, Y, m y r son los mismos que se ha descrito anteriormente; R^1 , R^2 , X, a y b se describirán más adelante.

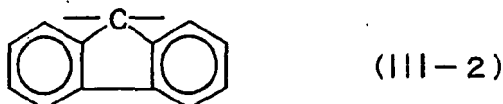
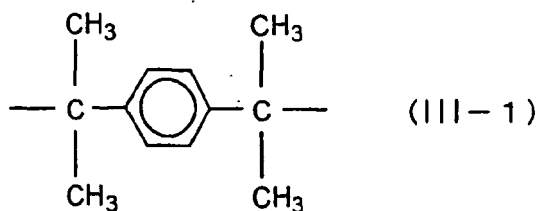
Como fenol divalente, puede mencionarse un compuesto que tiene la siguiente fórmula general (Ia).



15 En la fórmula general (Ia), cada uno de R^1 y R^2 es independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. El átomo de halógeno incluye un átomo de cloro, un átomo de bromo y similares. El grupo alquilo puede estar en cualquier forma de cadena lineal, ramificada y cíclica. Como grupo alquilo, pueden mencionarse específicamente un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo, grupo isopentilo, grupo n-hexilo, grupo isohexilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo y similares, a y b representan el número de sustitución de R^1 y R^2 , respectivamente, y cada uno es un número entero de 0 a 4. Cuando hay dos o más R^1 , estos R^1 pueden ser diferentes o el mismo entre sí. Cuando hay dos o más R^2 , estos R^2 pueden ser diferentes o el mismo entre sí. X representa un enlace sencillo; un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, grupo etileno, grupo propileno, grupo butileno, grupo pentileno y grupo hexileno; un grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, tal como un grupo etilideno y un grupo isopropilideno; un grupo cicloalquileo que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, tal como un grupo ciclopenteno y un grupo ciclohexileno; un grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, tal como un grupo ciclopentilideno y un grupo ciclohexilideno; un enlace -S-, -SO-, -SO₂-, -O- y -CO-; y un enlace representado por la siguiente fórmula (III-1) o (III-2).

20

25



Como el fenol divalente representado por la fórmula general (Ia) que se ha descrito anteriormente, pueden mencionarse diversos tipos de fenoles divalentes, pero particularmente se prefiere 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, [denominado bisfenol A]. Como un bisfenol además de un bisfenol A, por ejemplo, pueden enumerarse un bis(hidroxiaril)alcano, tal como bis(4-hidroxi-fenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano, bis(4-hidroxifenil)naftilmetano, 1,1-bis(4-hidroxi-t-butilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano y 2,2-bis(4-hidroxi-3-clorofenil)propano, un bis(hidroxiaril)cicloalcano, tal como 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,5,5-trimetilciclohexano y 2,2'-bis(4-hidroxifenil)norborneno; un dihidroxiaril éter, tal como 4,4'-dihidroxifenil éter y 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenil éter; un sulfuro de di-hidroxidiarilo, tal como sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo y sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo; un sulfóxido de dihidroxidiarilo, tal como sulfóxido de 4,4'-dihidroxidifenilo y sulfóxido de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo; una sulfona de dihidroxidiarilo, tal como sulfona de 4,4'-dihidroxidifenilo y sulfona de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo; un dihidroxidifenilo, tal como 4,4'-dihidroxidifenilo; un dihidroxidiaril fluoreno, tal como 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno y 9,9-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)fluoreno; bis(4-hidroxifenil)difenilmetano; un dihidroxidiaril adamantano, tal como 1,3-bis(4-hidroxifenil)adamantano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)adamantano y 1,3-bis(4-hidroxifenil)-5,7-dimetiladamantano; bis(4-hidroxifenil)difenilmetano; 4,4'-[1,3-fenilenobis(1-metiletilideno)]bisfenol, entre otros. Además, como fenol divalente también puede usarse 10,10-bis(4-hidroxifenil)-9-antrona, 1,5-bis(4-hidroxifenil)-2,3-dioxapentaeno, un compuesto de α,ω -bishidroxifenilo polidimetil siloxano y similares. Cada uno de estos fenoles divalentes puede usarse solo o como una mezcla de dos o más tipos.

Pueden usarse diversos tipos de modificadores del peso molecular que generalmente se usan para la polimerización de la resina de PC. Específicamente, como un fenol monovalente, por ejemplo, pueden indicarse fenol, o-n-butilfenol, m-n-butilfenol, p-n-butilfenol, o-isobutilfenol, m-isobutilfenol, p-isobutilfenol, o-t-butilfenol, m-t-isobutilfenol, p-t-butilfenol, o-n-pentilfenol, m-n-pentilfenol, p-n-pentilfenol, o-n-hexilfenol, m-n-hexilfenol, p-n-hexilfenol, p-t-octilfenol, o-ciclohexilfenol, m-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, o-n-nonilfenol, m-nonilfenol, p-n-nonilfenol, o-cumilfenol, m-cumilfenol, p-cumilfenol, o-naftilfenol, m-naftilfenol, p-naftilfenol, 2,5-di-t-butilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 3,5-di-t-butilfenol, 2,5-dicumilfenol, 3,5-dicumilfenol, p-cresol, bromofenol, tribromofenol, un monoalquilfenol el cual tiene un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene un número de carbonos promedio de 12 a 35 en la posición orto, meta o para, 9-(4-hidroxifenil)-9-(4-metoxifenil)fluoreno, 9-(4-hidroxi-3-metilfenil)-9-(4-metoxi-3-metilfenil)fluoreno, 4-(1-adamantil)fenol, entre otros. Entre estos fenoles monovalentes, se usan adecuadamente p-t-butilfenol, p-cumilfenol y p-fenilfenol.

Como catalizador, puede usarse preferentemente un catalizador de transferencia de fase, el cual incluye, por ejemplo, una amina terciaria o una sal de la misma, una sal de amonio cuaternario, una sal de fosonio cuaternario y similares. Como amina terciaria, por ejemplo, puede indicarse trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, piridina, dimetilnilina y similares. Como sal de amina terciaria, por ejemplo, pueden indicarse los hidroclorehidratos y bromatos de estas aminas terciarias. Como sal de amonio cuaternario, por ejemplo, puede indicarse cloruro de trimetilbencilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, cloruro de tributilbencilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio y similares. Como sal de fosonio cuaternario, por ejemplo, pueden indicarse cloruro de tetrabutilfosonio, bromuro de tetrabutilfosonio y similares. Estos catalizadores pueden usarse solos o en combinación con dos o más tipos. Entre los catalizadores que se han mencionado anteriormente, se prefieren las aminas terciarias, se prefiere en particular trietilamina.

Como disolvente orgánico, pueden mencionarse diversos tipos. Por ejemplo, puede indicarse un hidrocarburo clorado, tal como diclorometano (cloruro de metileno), triclorometano, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano y clorobenceno; tolueno; y acetofenona. Cada uno de estos disolventes orgánicos puede usarse solo o en una combinación de dos o más tipos. Entre estos, se prefiere en particular el cloruro de metileno.

Como agente de ramificación, por ejemplo, puede usarse un compuesto que tiene tres o más grupos funcionales, tales como 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, 4,4'-[1-[4-(4-hidroxifenil)-1-metiletil]fenil]etilideno]bisfenol, α,α',α'' -tris(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno, 1-[α -metil- α' -(4'-hidroxifenil)etil]-4-[α',α' -bis(4"-hidroxifenil)etil]benceno, floroglucina, ácido trimelítico e isatin bis(o-cresol).

- 5 En un copolímero de PC, el porcentaje de la unidad de repetición que se representa por la fórmula general (II) que se ha descrito anteriormente es preferentemente del 0,1 al 5% en moles en vista de las propiedades del copolímero de PC. Además, la proporción molar del residuo del diéster diol representada por la fórmula general (3) que se ha descrito anteriormente con respecto al residuo del monoéster diol representado por la fórmula general (4) que se ha descrito anteriormente, es decir (3)/(4), es preferentemente de 80/20 a 50/50. Una proporción molar de este tipo puede conseguirse limitando el grado de esterificación de los grupos hidroxilo de un polialquilenglicol en el intervalo del 50 al 90% en moles.

Ejemplos

La presente invención se describirá adicionalmente en detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero deberá interpretarse que la invención no se limita de ningún modo a estos ejemplos.

- 15 Ejemplo de Producción 1 (Síntesis de un monómero que contiene diéster diol)

- 20 En un matraz de 100 ml equipado con un tubo de entrada de gas nitrógeno, un equipo de vacío, un termómetro y un agitador, se cargaron 20 g (0,01 mol) de politetrametileno éter glicol (PTMG, $M_n = 2000$), 2,3 g (0,015 mol) de p-hidroxibenzoato metilo y 0,01 g de óxido de dibutil estaño. La evacuación y la purga del gas nitrógeno se repitieron tres veces, y después la mezcla de reacción se hizo reaccionar en una atmósfera de gas nitrógeno mientras se agitaba a 220°C durante 4 h. Después de que la mezcla de reacción se enfriara, el matraz se abrió para obtener un producto de reacción. El producto de reacción, es decir, un monómero que contiene diéster diol, tenía un grado de esterificación del 72% en moles. El grado de esterificación anterior se calculó a partir del resultado de la medición de la ^1H -RMN usando la siguiente ecuación.

- 25
$$\text{Grado de esterificación (\% en moles)} = \frac{[\text{valor integrado de protones de grupos éster en la posición } \alpha / (\text{valor integrado de protones de grupos hidroxilo alifáticos en la posición } \alpha + \text{valor integrado de protones de grupos éster en la posición } \alpha)] \times 100}$$

El protón de un grupo hidroxilo en la posición α de politetrametilenglicol se observó a 3,6 ppm y el protón de un grupo éster en la posición α se observó a 4,3 ppm.

Ejemplos de Producción 2 a 6 (Síntesis del monómero que contiene diéster dioles)

- 30 Los productos de reacción se obtuvieron de una manera similar al Ejemplo de Producción 1 con la excepción de que las condiciones de reacción se cambiaron a las mostradas en la Tabla 1. Los grados de esterificación de los productos de reacción resultantes (monómero que contiene diéster dioles) se muestran en la

Tabla 1.

[Tabla 1]

- 35 Tabla 1

	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 2	Ejemplo de Producción 3	Ejemplo de Producción 4	Ejemplo de Producción 5	Ejemplo de Producción 6
Hidroxibenzoato de metilo	isómero para	isómero para	isómero para	isómero para	isómero para	isómero para
Tiempo de reacción (h)	4	4	4	4	4	4
Grados de carga (mol/mol)	1,5	1,8	1,9	2,0	2,1	2,3
Grados de esterificación (% en moles)	72	78	80	87	88	93

Ejemplo 1 (Producción de un copolímero de policarbonato)

- (1) Etapa de síntesis para el oligómero de PC

Se preparó una solución acuosa en hidróxido sódico de bisfenol A (BPA) disolviendo el 13,5% en masa de BPA

5 en una solución acuosa al 5,6% en masa de hidróxido sódico. A través de un reactor tubular que tenía un diámetro interno de 6 mm y una longitud de 30 m se pasó la anterior solución acuosa en hidróxido sódico de BPA a un caudal de 40 l/h y se pasó cloruro de metileno a un caudal de 15 l/h, ambos continuamente, y también se pasó continuamente fosgeno a un caudal de 4,0 kg/h. El reactor tubular se equipó con una camisa a través de la cual pasó el agua de refrigeración a fin de mantener la temperatura de la solución de reacción a 40°C o inferior.

10 La solución de reacción descargada desde el reactor tubular se introdujo continuamente en un tanque reactor con deflectores con un volumen interior de 40 l equipado con palas en flecha; además, al tanque reactor se le suministró la solución acuosa en hidróxido sódico de BPA a un caudal de 2,8 l/h, una solución acuosa al 25% en masa de hidróxido sódico a un caudal de 0,07 l/h, agua a un caudal de 17 l/h y una solución acuosa al 1% en masa de trietilamina a un caudal de 0,64 l/h; la reacción continuó a una temperatura entre 29 y 32°C. La solución de reacción se extrajo continuamente del tanque reactor, se dejó en reposo para separar y retirar la fase de agua resultante y recoger la fase de cloruro de metileno resultante. Por lo tanto, la solución de oligómero de policarbonato obtenida tenía una concentración de oligómero de 329 g/l y una concentración de agrupación de cloroformiato de 0,74 mol/l.

(2) Etapa de polimerización para el copolímero de PC

15 En un tanque reactor con un volumen interno de 1 l equipado con palas con deflectores y palas de agitación de tipo paleta, se cargaron 274 ml de la solución de oligómeros obtenida en la etapa anterior (1), 156 ml de cloruro de metileno y 10 g del monómero que contiene diéster diol obtenido en el Ejemplo de Producción 1. Después de que se cargaran 168 µl más de trietilamina, se añadieron 19,2 g de una solución acuosa al 6,4% en masa de hidróxido sódico mientras se agitaba y después la mezcla resultante se hizo reaccionar durante 10 min.

20 Además, se añadieron 1,40 g de p-terc-butilfenol disuelto en 20 ml de cloruro de metileno y 16,1 g de BPA disuelto en 142 ml de una solución acuosa al 6,4% en masa de hidróxido sódico y la polimerización continuó durante 50 min.

(3) Etapa de lavado

25 A la solución de reacción obtenida en la etapa anterior (2) se le añadieron 200 ml de cloruro de metileno. Después de agitar durante 10 min, la solución de reacción se separó por centrifugación en una fase de agua y una fase orgánica. La fase orgánica se cargó en el tanque reactor que se ha descrito anteriormente con un volumen interno de 1 l. Se añadió una solución acuosa de 0,03 mol/l de hidróxido sódico de manera que la solución acuosa de hidróxido sódico se compusiera al 15% en volumen de toda la solución. Después de que toda la solución se lavara por agitación, se separó por centrifugación en una fase de agua y una fase orgánica.

30 Después, de una manera similar, la fase orgánica se lavó con 0,2 mol/l de ácido clorhídrico. Mientras la solución completa se agitaba, se recogieron 50 ml de ésta, se vertieron en un cilindro de medición de 50 ml y se dejaron sedimentar. El tiempo de medición comenzó inmediatamente después de que comenzara la sedimentación, y después de 30 min, se midió la cantidad de la fase de agua que se separó de la solución, que se usó como una medida para evaluar la separación de un polímero de PC. La separación obtenida de este modo se muestra en la Fig. 1 junto con los resultados de los Ejemplos 2 a 5 y el Ejemplo Comparativo 1 que se describirá más adelante. La fase orgánica restante se lavó adicionalmente dos veces con agua purificada y se confirmó que la conductividad eléctrica de la fase de agua resultante después del lavado se había reducido a 0,01 µS/m o menos.

(4) Etapa de desprendimiento en pedacitos

La solución de cloruro de metileno que contiene el copolímero de PC que se ha obtenido en la etapa anterior (3) se concentró y se pulverizó en pedacitos, que después se secaron a presión reducida a 100°C.

40 El número de viscosidad del copolímero de PC resultante se midió de acuerdo con la Norma ISO 1628-4 (1999). Los resultados se muestran en la Tabla 2. La cantidad de la unidad de repetición representada por la fórmula general que se ha descrito anteriormente (II) era del 0,6% en moles en el copolímero de PC resultante, que se representa como "(II) proporción de copolimerización" en la Tabla 2. En el copolímero de PC, la proporción del residuo de diéster diol representado por la fórmula general (3) con respecto al residuo de monoéster diol representado por la fórmula general (4) es 45/55, que se representa como "(3)/(4)" en la Tabla 2.

Ejemplos 2 a 5 y Ejemplo Comparativo 1

Se obtuvieron copolímeros de PC de una manera similar al Ejemplo 1 excepto que el producto de reacción obtenido en el Ejemplo de Producción 1 en el Ejemplo 1 se reemplazó por los productos de reacción mostrados en la Tabla 2. Los resultados de la evaluación obtenidos de una manera similar al Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 2.

50 [Tabla 2]

Tabla 2

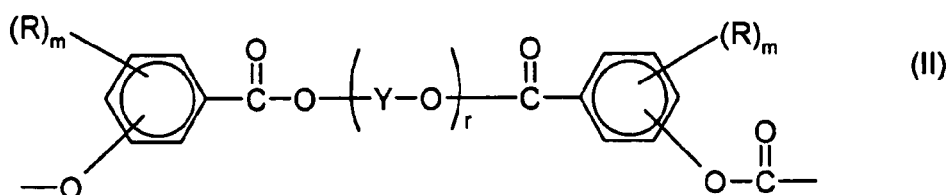
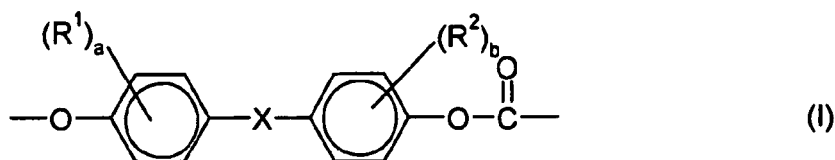
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo Comparativo 1
Diéster diol	Ejemplo de Producción 1	Ejemplo de Producción 2	Ejemplo de Producción 3	Ejemplo de Producción 4	Ejemplo de Producción 5	Ejemplo de Producción 6
Copolímero de PC						
(II) Proporción de copolimerización (% en moles)	0,6	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9
(3)/(4) (mol/mol)	45/55	55/45	60/40	75/25	75/25	85/15
Número de viscosidad	44,6	45,4	45,4	46,0	45,8	46,1
Separación (ml)	6,5	6,5	6,5	4,5	3,5	0,0

Aplicabilidad industrial

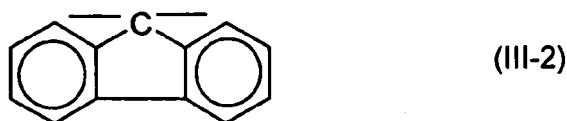
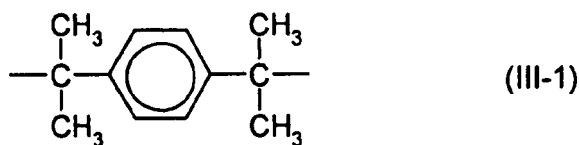
5 De acuerdo con la presente invención, un copolímero de PC que tiene una estructura específica puede producirse con una productividad mejorada usando un monómero que contiene diéster diol como material de partida.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un copolímero de policarbonato que comprende unidades de repetición representadas por las siguientes fórmulas (I) y (II):

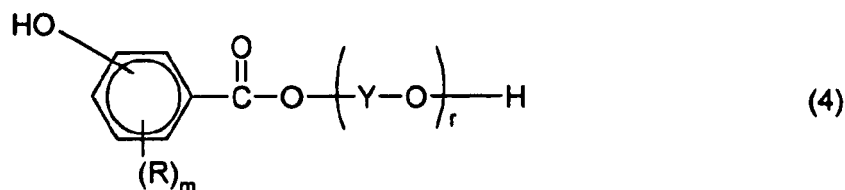
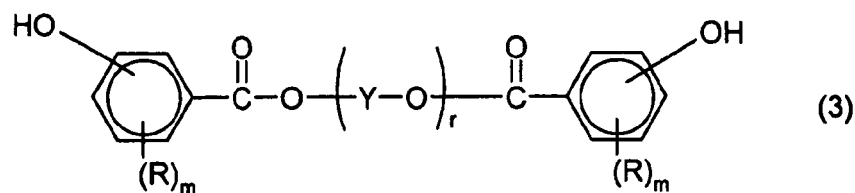


- 5 en las que cada uno de R¹ y R² es independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono; cuando hay dos o más R¹s, cada R¹ puede ser diferente de o el mismo que los demás; cuando hay dos o más R²s, cada R² puede ser diferente de o el mismo que los demás; cada uno de a y b es independientemente un número entero de 0 a 4; y X representa un enlace sencillo, un grupo alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno que tiene de 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquileno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono; un grupo cicloalquilideno que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO-, o un enlace representado por la siguiente formula (III-1) o (III-2):
- 10

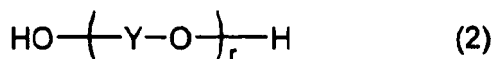
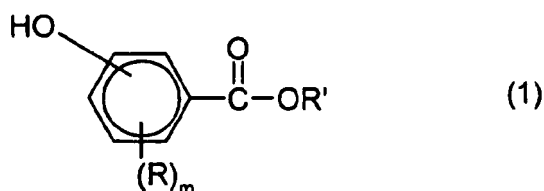


en las que R es un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono; Y es un grupo alquileno de cadena lineal o ramificada que tiene de 2 a 15 átomos de carbono; m es un número entero de 0 a 4; y r es un número entero de 2 a 450;

- 15 comprendiendo el procedimiento: hacer reaccionar un monómero que contiene diéster diol, un fenol divalente y un precursor de carbonato por polimerización interfacial, en el que: el monómero que contiene diéster diol es una mezcla de un diéster diol de acuerdo con la siguiente fórmula (3) y un monoéster diol representado por la siguiente fórmula (4)



la mezcla se obtiene por reacción de un ácido hidroxibenzoico o un producto esterificado del mismo representado por la siguiente fórmula (1) y un polialquilenglicol representado por la siguiente fórmula (2)



- 5 en las que R' es un átomo de hidrógeno, o un grupo metilo, etilo o propilo; un grado de esterificación de grupos hidroxilo del polialquilenglicol es del 50 al 90% en moles.
2. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado de esterificación es del 75 al 90% en moles.
- 10 3. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el ácido hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo es ácido p-hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo.
4. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el ácido hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo es ácido o-hidroxibenzoico o el producto esterificado del mismo.
- 15 5. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad de un ácido hidroxibenzoico contenida en forma de una impureza en el monómero que contiene diéster diol es del 0,05% en masa o menos.
- 20 6. El procedimiento para producir un copolímero de policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la cantidad de un hidroxibenzoato contenido en forma de una impureza en el monómero que contiene diéster diol es del 1,0% en masa o menos.
7. Un copolímero de policarbonato producido mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

DOCUMENTOS INDICADOS EN LA DESCRIPCIÓN

En la lista de documentos indicados por el solicitante se ha recogido exclusivamente para información del lector, y no es parte constituyente del documento de patente europeo. Ha sido recopilada con el mayor cuidado; sin embargo, la EPA no asume ninguna responsabilidad por posibles errores u omisiones.

5 Documentos de patente indicados en la descripción

- JP 2004004293 A [0002]
- JP SHOU6279222 A [0003] [0015]

1/1

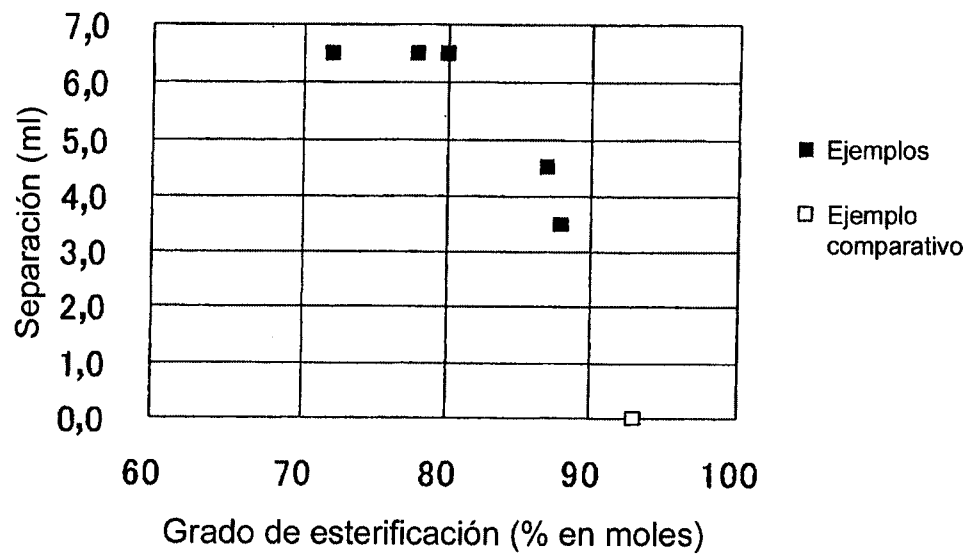


FIG. 1