

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 901**

51 Int. Cl.:

C08G 77/445 (2006.01)

C08G 63/695 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2006 E 06816043 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 1945693**

54 Título: **Copolímeros de poliarilato-siloxano**

30 Prioridad:

11.10.2005 US 247535

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

19.11.2014

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.
(100.0%)
260 Hudson River Road
Waterford, NY 12188, US**

72 Inventor/es:

**MCLAUGHLIN, MICHAEL, JEFFREY y
O'BRIEN, MICHAEL, JOSEPH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 522 901 T3

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

DESCRIPCIÓN

Copolímeros de poliarilato-siloxano.

ANTECEDENTES

5 La invención se refiere en general a copolímeros de poliarilato-siloxano. Más particularmente, la presente invención se refiere a copolímeros de poliarilato-siloxano que tienen buenas características de flujo y también poseen buena termoestabilidad y resistencia a la intemperie.

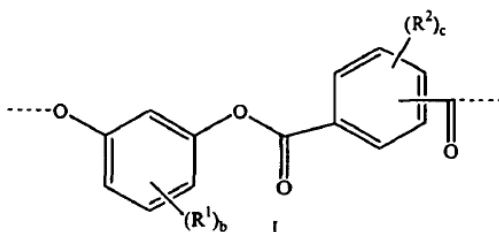
10 Las composiciones poliméricas para su uso en una variedad de aplicaciones modernas a menudo requieren características físicas sobresalientes tales como alta calidad de la superficie, resistencia a los solventes, resistencia al rayado, una fuerte adhesión a otros materiales, buena resistencia a la intemperie y la estabilidad UV. Los poliarilatos conocidos se desempeñan bien en algunas, pero no todas, estas categorías. Algunas mejoras del rendimiento del poliarilato se pueden obtener mediante el uso de aditivos, pero no obstante las limitaciones de rendimiento permanecen.

Por lo tanto existe una necesidad de nuevas composiciones poliméricas que posean características de rendimiento mejoradas relativas para materiales conocidos.

15 US 4894427 A1 se puede considerar como la técnica anterior más próxima a la presente invención. El documento revela un copolímero de bloque de poliorganosiloxano-poliéster aromático formado de un segmento de poliéster constituido principalmente por: (a) un poliéster aromático constituido por un ácido dicarboxílico aromático y un fenol dihidrico, un diol alifático inferior o un diol alicíclico, (b) un grupo aromático poliéster constituido de un ácido hidroxicarboxílico aromático, (c) un copolímero constituido por (a) y (b), y un segmento de poliorganosiloxano que
20 tiene unas unidades de siloxano recurrentes de las cuales la parte de enlace entre el segmento de poliéster y el segmento de poliorganosiloxano es un enlace éster formado por una reacción de condensación entre el grupo carboxilo terminal del segmento de poliéster y el grupo hidroxilo terminal del segmento de poliorganosiloxano.

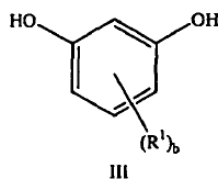
Breve descripción

25 En una modalidad, la presente invención provee una composición que comprende un copolímero de poliarilato-siloxano que comprende unidades estructurales de arilato que tienen la Fórmula I

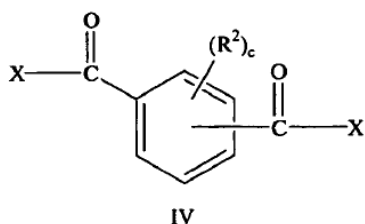


30 en donde R¹ y R² son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₃-C₂₀, o un radical aromático C₃-C₂₀; "b" y "c" son independientemente números enteros que tienen un valor de 0 a 4; y al menos una unidad estructural de organosiloxano, en donde dicho copolímero de poliarilato-siloxano está libre de enlaces de carbonato orgánico.

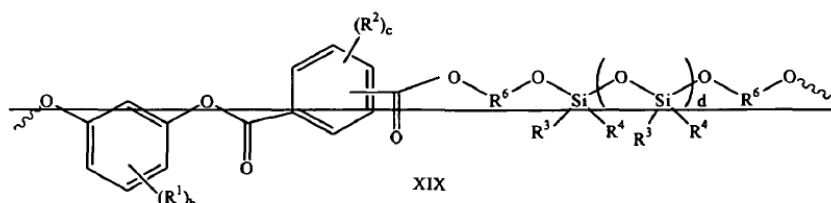
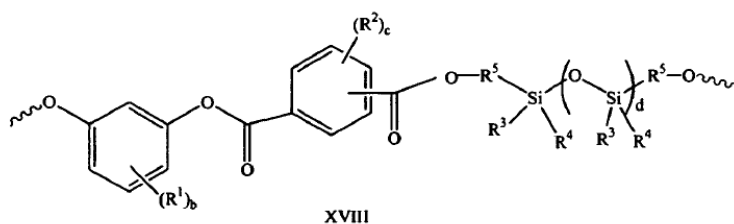
En otra modalidad, la presente invención provee un método para preparar una composición que comprende, la reacción de al menos un compuesto dihidroxi aromático III



y al menos un haluro de ácido dicarboxílico aromático IV



y al menos un compuesto hidroxilo organosiloxano, en la presencia de al menos un catalizador y al menos un solvente orgánico sustancialmente inmisible en agua para proveer un copolímero de poliarilato-siloxano que comprende la unidades estructurales XVIII



5

en donde R^1 y R^2 son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , o un radical aromático C_3-C_{20} ; "b" y "c" son independientemente números enteros que tienen un valor de 0 a 4; R^3 y R^4 son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , un radical aromático C_3-C_{20} , o R^3 y R^4 pueden formar juntos un radical cicloalifático C_3-C_{20} que contiene silicio o un radical aromático C_3-C_{20} ; R^5 es un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , o un radical aromático C_3-C_{20} ; y "d" es un número entero que tiene un valor de 1 a aproximadamente 500.

10

En incluso otro aspecto, la presente invención provee un artículo moldeado que comprende la composición de poliarilato-siloxano descrita en este documento.

15 En incluso otro aspecto, la presente invención provee una composición de poliarilato-siloxano preparada por medio del método descrito en el presente documento.

Descripción detallada

La presente invención se puede entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de modalidades preferidas de la invención y los ejemplos incluidos en la misma. En la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a un número de términos que se definirán para tener los siguientes significados:

20

Las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen los plurales referentes a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el evento o circunstancia descrito posteriormente puede o no producirse, y que la descripción incluye casos en los que el evento se produce y casos en que no lo hace.

25

El modificador "aproximadamente" utilizado en relación con una cantidad está incluido el valor establecido y tiene el significado estipulado por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado con la medición de la cantidad particular).

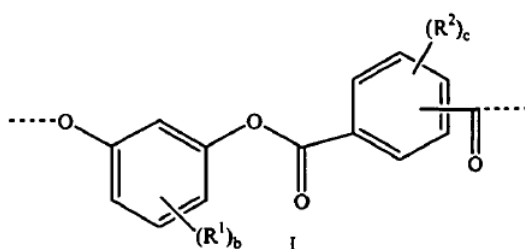
Tal como se utiliza en este documento, el término "unidad estructural de organosiloxano" se define como un componente de un polímero o un monómero, dicho componente comprende al menos una fracción ----SiOSi---- orgánica. La fracción se define como una fracción --SiOSi ---- "orgánica" porque cada uno de los átomos de silicio está unido directamente a al menos un átomo de carbono. Por lo tanto, los copolímeros de poliariolato-siloxano de la presente invención comprenden al menos una fracción ----SiOSi---- orgánica.

Como se utiliza en este documento, el término "radical aromático" se refiere a un serie de átomos que tiene una valencia de al menos una que comprende al menos un grupo aromático. La serie de átomos que tiene una valencia de al menos una que comprende al menos un grupo aromático puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Como se utiliza en este documento, el término "radical aromático" incluye pero no se limita a radical fenilo, piridilo, furanilo, tienilo, naftilo, fenileno, y bifenilo. Como se ha señalado, el radical aromático contiene al menos un grupo aromático. El grupo aromático es invariablemente una estructura cíclica que tiene $4n+2$ electrones "deslocalizados", donde "n" es un número entero igual a 1 o mayor, como se ilustra por grupos fenilo ($n = 1$), grupos tienilo ($n = 1$), grupos furanilo ($n = 1$), grupos naftilo ($n = 2$), grupos azuleno ($n = 2$), grupos antraceno ($n = 3$) y similares. El radical aromático también puede incluir componentes no aromáticos. Por ejemplo, un grupo bencilo es un radical aromático, que comprende un anillo de fenilo (el grupo aromático) y un grupo de metileno (el componente no aromático). Del mismo modo un radical tetrahidronaftilo es un radical aromático que comprende un grupo aromático (C_6H_3) fusionado a un componente no aromático $-(CH_2)_4$. Por conveniencia, el término "radical aromático" se define en el presente documento para abarcar una amplia gama de grupos funcionales tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos haloaromáticos, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehídos, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo derivados del ácido carboxílico tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro, y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilfenilo es un radical aromático C_7 que comprende un grupo metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Del mismo modo, el grupo 2-nitrofenilo es un radical aromático C_6 que comprende un grupo nitro, siendo el grupo nitro un grupo funcional. Los radicales aromáticos halogenados incluyen radicales aromáticos tales como 4-trifluorometilfenil, hexafluoroisopropilideno-bis (4-fen-1-iloxi) (i.e., $-OPhC(CF_3)_2PhO-$), 4-clorometilfen-1-ilo, 3-trifluorovinil-2-tienilo, 3-triclorometilfen-1-il (i.e., $3-CCl_3Ph-$), 4 (3-bromoprop-1-il) fen-1-il (i.e., $4-BrCH_2CH_2CH_2Ph-$), y similares. Otros ejemplos de radicales aromáticos incluyen 4-aliloxifen-1-oxi, 4-aminofen-1-il (i.e., $4-H_2NPh-$), 3-aminocarbonilfen-1-il (i.e., NH_2COPh-), 4-benzoilfen-1-il, dicianometilideno-bis (4-fen-1-iloxi) (i.e., $-OPhC(CN)_2PhO-$), 3-metilfen-1-il, metilen-bis (4-fen-1-iloxi) (i.e., $-OPhCH_2PhO-$), 2-etilfen-1-il, feniletleno, 3-formil-2-tienilo, 2-hexil-5-furanilo, hexametileno-1,6-bis (4-fen-1-iloxi) (i.e., $-Oph(CH_2)_6PhO-$), 4-hidroximetilfen-1-il (i.e., $4-HOCH_2Ph-$), 4-mercaptometilfen-1-il (i.e., $4-HSCH_2Ph-$), 4-metiltofen-1-il (i.e., $4-CH_3SPh-$), 3-metoxifen-1-il, 2-metoxicarbonilfen-1-iloxi (por ejemplo, metil salicil), 2-nitrometilfen-1-il (i.e., $2-NO_2CH_2Ph$), 3-trimetilsililfen-1-il, 4-t-butildimetilsililfen-1-il, 4-vinilfen-1-il, vinilideno-bis (fenilo), y similares. El término "un radical aromático $C_3 - C_{10}$ " incluye radicales aromáticos que contienen al menos tres pero no más de 10 átomos de carbono. El radical 1-imidazolil aromático ($C_3H_2N_2-$) representa un radical aromático C_3 . El radical bencilo (C_7H_7-) representa un radical aromático C_7 .

Como se utiliza en este documento, el término "radical alifático" se refiere a un radical orgánico que tiene una valencia de al menos uno que consiste en una serie de átomos lineal o ramificada, que no es cíclica. Los radicales alifáticos se definen para comprender al menos un átomo de carbono. Como se define en este documento, el término "radical alifático" abarca un grupo ciano ya que el grupo ciano se compone de una serie lineal de átomos que incluye un átomo de carbono. La serie de átomos que comprende el radical alifático puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, silicio, selenio y oxígeno o puede estar compuesta exclusivamente de carbono e hidrógeno. Por conveniencia, el término "radical alifático" se define en el presente documento para abarcar, como parte de la "serie lineal o ramificada de átomos que no es cíclica" una amplia gama de grupos funcionales tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehído, grupos cetona, grupos ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo derivados de ácido carboxílico tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro, y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilpent-1-il es un radical alifático C_6 que comprende un grupo metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Del mismo modo, el grupo 4-nitrobut-1-il es un radical alifático C_4 que comprende un grupo nitro, siendo el grupo nitro un grupo funcional. Un radical alifático puede ser un grupo haloalquilo que comprende uno o más átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Los átomos de halógeno incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo, y yodo. Los radicales alifáticos que comprenden uno o más átomos de halógeno incluyen los haluros de alquilo trifluorometilo, bromodifluorometilo, clorodifluorometilo, hexafluoroisopropilideno, clorometilo, difluorovinilideno, triclorometilo, bromodiclorometilo, bromoetilo, 2-bromotrimetileno (por ejemplo, $-CH_2CHBrCH_2-$), y similares. Otros ejemplos de radicales alifáticos incluyen alilo, aminocarbonilo (i.e., $-CONH_2$), carbonilo, 2,2-dicianoisopropilideno (i.e., $-CH_2C(CN)_2CH_2-$), metilo (i.e., $-CH_3$), metileno (i.e., $-CH_2-$), etilo, etileno, formilo (i.e., $-CHO$), hexilo, hexametileno, hidroximetilo (i.e., $-CH_2OH$) mercaptometilo (i.e., $-CH_2SH$), metilitio (i.e., $-SCH_3$), metiltiommetilo (i.e., $-CH_2SCH_3$), metoxi, metoxicarbonilo (i.e., CH_3OCO-), nitrometilo (i.e., $-CH_2NO_2$), tiocarbonilo, trimetilsililo (i.e., $(CH_3)_3Si-$), t-butildimetilsililo, 3-trimetiloxisililpropilo (i.e., $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2-$), vinilo, vinilideno, y similares. A modo de ejemplo adicional, un radical alifático $C_1 - C_{10}$ contiene al menos uno pero no más de 10 átomos de carbono. Un grupo metilo (i.e., CH_3) es un ejemplo de un radical alifático C_1 . Un grupo decilo (i.e., $CH_3(CH_2)_9$) es un ejemplo de un radical alifático C_{10} .

Como se utiliza en este documento, el término "radical cicloalifático" está destinado a designar los grupos alquilo cíclicos que tienen una valencia de al menos uno, y que comprende una serie de átomos que es cíclica pero que no es aromática. Como se define en el presente documento un "radical cicloalifático" no contiene un grupo aromático. Un "radical cicloalifático" puede comprender uno o más componentes no cíclicos. Por ejemplo, un grupo ciclohexilmetilo ($C_6H_{11}CH_2-$) es un radical cicloalifático que comprende un anillo de ciclohexilo (la serie de átomos que es cíclica pero que no es aromática) y un grupo de metileno (el componente no cíclico). El radical cicloalifático puede incluir heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, selenio, silicio y oxígeno, o puede estar compuesto exclusivamente de carbono e hidrógeno. Por conveniencia, el término "radical cicloalifático" se define en el presente documento para abarcar una amplia gama de grupos funcionales tales como grupos alquilo, grupos alqueno, grupos alquino, grupos haloalquilo, grupos dienilo conjugados, grupos alcohol, grupos éter, grupos aldehído, grupos cetona, grupos de ácido carboxílico, grupos acilo (por ejemplo derivados de ácido carboxílico tales como ésteres y amidas), grupos amina, grupos nitro, y similares. Por ejemplo, el radical 4-metilciclopent-1-il es un radical cicloalifático C_6 que comprende un grupo metilo, siendo el grupo metilo un grupo funcional que es un grupo alquilo. Del mismo modo, el radical 2-nitrociclobut-1-il es un radical cicloalifático C_4 que comprende un grupo nitro, el grupo nitro es un grupo funcional. Un radical cicloalifático puede comprender uno o más átomos de halógeno que pueden ser iguales o diferentes. Los átomos de halógeno incluyen, por ejemplo; flúor, cloro, bromo, y yodo. Los radicales cicloalifáticos que comprenden uno o más átomos de halógeno incluyen 2-trifluorometilciclohex-1-il, 4-bromodifluorometilciclooct-1-il, 2-clorodifluorometilciclohex-1-il, hexafluorisopropilideno-2,2-bis (ciclohex-4-il) (i.e., $-C_6H_{10}C(CF_3)_2C_6H_{10}-$), 2-clorometilciclohex-1-il, 3-difluorometilenciclohex-1-il, 4-triclorometilciclohex-1-iloxi, 4-bromodifluorometilciclohex-1-iloxi, 2-bromoetilciclopent-1-il, 2-bromopropilciclohex-1-iloxi (por ejemplo, $CH_3CHBrCH_2C_6H_{10}-$), y similares. Otros ejemplos de radicales cicloalifáticos incluyen 4-aliloxiciclohex-1-il, 4-aminociclohex-1-il (i.e., $H_2NC_6H_{10}-$), 4-aminocarbonilciclopent-1-il (i.e., $NH_2COC_5H_8-$), 4-acetiloxiciclohex-1-il, 2,2-dicianoisopropilideno-bis (ciclohex-4-iloxi) (i.e., $-OC_6H_{10}C(CN)_2C_6H_{10}O-$), 3-metilciclohex-1-il, metileno-bis (ciclohex-4-iloxi) (i.e., $-OC_6H_{10}CH_2C_6H_{10}O-$), 1-etilciclobut-1-il, ciclopropileno, 3-formil-2-tetrahidrofuranilo, 2-hexil-5-tetrahidrofuranilo, hexametileno-bis (1,6-ciclohex-4-iloxi) (i.e., $-O C_6H_{10}(CH_2)_6C_6H_{10}O-$), 4-hidroximetilciclohex-1-il (i.e., $4-HOCH_2C_6H_{10}-$), 4-mercaptometilciclohex-1-il (i.e., $4-HSCH_2C_6H_{10}-$), 4-metilciclohex-1-il (i.e., $4-CH_3SC_6H_{10}-$), 4-metoxiciclohex-1-il, 2-metoxicarbonilciclohex-1-iloxi ($2-CH_3OCOC_6H_{10}O-$), 4-nitrometilciclohex-1-il (i.e., $NO_2CH_2C_6H_{10}-$), 3-trimetilsililciclohex-1-il, 2-t-butildimetilsililciclopent-1-il, 4-trimetoxisililciclohex-1-il (por ejemplo, $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C_6H_{10}-$), 4-vinilciclohexen-1-il, vinilideno-bis (ciclohexilo), y similares. El término "un radical cicloalifático C_3-C_{10} " incluye radicales cicloalifáticos que contienen al menos tres pero no más de 10 átomos de carbono. El radical cicloalifático 2-tetrahidrofuranilo (C_4H_7O-) representa un radical cicloalifático C_4 . El radical ciclohexilmetilo ($C_6H_{11}CH_2-$) representa un radical cicloalifático C_7 .

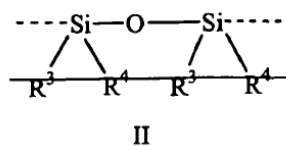
La composición proporcionada por la presente invención comprende un copolímero de poliarilato-siloxano, dicho copolímero que comprende unidades estructurales de arilato y al menos una unidad estructural de organosiloxano, en donde el copolímero de poliarilato-siloxano está libre de enlaces de carbonato orgánico. En una modalidad, la presente invención provee una composición que comprende unidades estructurales de organosiloxano y arilato unidades estructurales que tienen la fórmula I



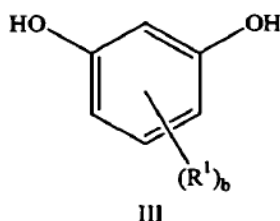
en donde R^1 y R^2 son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , o un radical aromático C_3-C_{20} ; y "b" y "c" son independientemente números enteros que tienen valor de 0 a 4; y en donde el copolímero de poliarilato-siloxano está libre de enlaces de carbonato orgánico.

Las composiciones poliméricas que comprenden unidades estructurales de arilato I y unidades estructurales de organosiloxano se denominan en el presente documento como copolímeros de poliarilato-siloxano, debido a la presencia de una pluralidad de unidades estructurales de arilato que tiene la fórmula I, y al menos una unidad estructural de organosiloxano como las características de la estructura del polímero. La estructura I no tiene por qué considerarse como la "unidad de repetición" del polímero, sino más bien como una unidad estructural presente en cualquier parte del polímero. Por ejemplo, una composición de polímero puede comprender una pluralidad de unidades estructurales I como parte de la cadena polimérica y, sin embargo no hay dos unidades estructurales I son adyacentes uno a otra en la cadena polimérica (i.e., repetición), como podría ser el caso en una composición aleatoria de copolímero poliarilato-siloxano que comprende unidades estructurales derivadas de resorcinol, dicloruro de tereftaloilo, dicloruro de isoftaloilo y eugenol siloxano bisfenol. Alternativamente, las unidades estructurales I

pueden constituir una unidad de repetición en un bloque de poliarilato en una composición de copolímero de poliarilato-siloxano que comprende bloques de poliarilato.

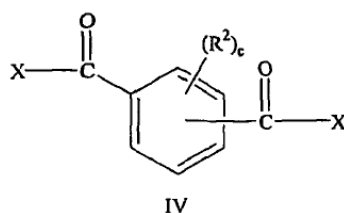


5 En una modalidad, la unidad estructural de arilato de Fórmula I, se deriva de al menos un compuesto dihidroxi aromático y al menos un haluro de ácido dicarboxílico aromático. En una modalidad particular, al menos un compuesto aromático dihidroxi es un compuesto 1,3-dihidroxibenceno que tiene la Fórmula (III), comúnmente conocida a lo largo de esta memoria descriptiva como resorcinol o un derivado de resorcinol.



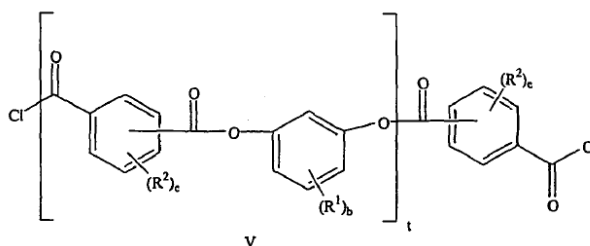
10 En la Fórmula (III), R¹ es, independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₃-C₂₀, o un radical aromático C₃-C₂₀; y "b" es un número entero que tiene un valor de 0 a 4. El "resorcinol" o "derivado de resorcinol" tal como se utiliza en el contexto de la presente invención debe entenderse que incluye tanto (b = 0) 1,3-dihidroxibenceno no sustituido como 1,3-dihidroxibencenos (b es 1 a 4) sustituidos a menos que se indique explícitamente lo contrario. Los grupos R¹ apropiados incluyen, pero no se limitan a, metilo, trifluorometilo, etilo, n-propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, hexilo, ciclohexilo, nonilo, decilo, y bencilo. En una modalidad particular en donde R¹ es metilo y "b" es 1, el compuesto de Fórmula (III) es 2-metilresorcinol. En otra modalidad en la cual "b" es cero, el compuesto resorcinol que tiene la Fórmula III, es resorcinol no sustituido.

Los haluros de ácido dicarboxílico aromáticos apropiados incluyen haluros de ácido dicarboxílico aromáticos monocíclicos IV



20 en donde X es halógeno, y haluros de ácido dicarboxílico aromáticos policíclicos. Generalmente, se prefieren los cloruros de ácidos dicarboxílicos (X = Cl) debido a su reactividad y facilidad de fabricación. Los haluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos monocíclicos ejemplares incluyen cloruro de ácido isoftálico (también denominado como cloruro de isoftaloilo y dicloruro de isoftaloilo), bromuro de ácido isoftálico, cloruro de ácido tereftálico (también conocido como cloruro de tereftaloilo y dicloruro de tereftaloilo), bromuro de ácido tereftálico y mezclas de los anteriores haluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos monocíclicos. Los haluros de ácido dicarboxílico aromáticos policíclicos ejemplares incluyen, pero no se limitan a, cloruro del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico; cloruro del ácido 4,5-criseno-dicarboxílico; cloruro del ácido dihidro-pireno-carboxílico; cloruro del ácido fenantreno-4,5-dicarboxílico, cloruro del ácido 1,4-naftaleno-dicarboxílico, bromuro del ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico; y cloruro del ácido antraceno-1,5-dicarboxílico.

En diversas modalidades, los copolímeros de poliarilato-siloxano de la presente invención comprenden unidades estructurales de arilato derivadas de resorcinol (o un derivado de resorcinol) y mezclas de cloruros de ácidos isoftálico y tereftálico. En una modalidad, el copolímero de poliarilato-siloxano comprende bloques de poliarilato derivados de un cloruro de diácido oligomérico que tiene la Fórmula V



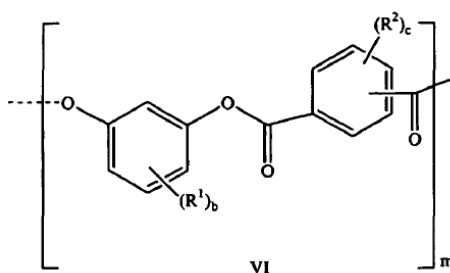
en donde R^1 , R^2 , "b" y "c" se definen como en la Fórmula I y "t" es un número entero de 1 a aproximadamente 50. Los cloruros de ácido dicarboxílico aromáticos oligoméricos se pueden preparar haciendo reaccionar un exceso

5 de al menos un cloruro de ácido dicarboxílico aromático con al menos un benceno dihidroxi, bajo condiciones de reacción interfacial. El término "condiciones de reacción interfacial" como se usa en el presente documento abarca una variedad de maneras de hacer que ambos intermedios de poliarilato y productos de copolímeros de poliarilato-siloxano. Generalmente, las condiciones interfaciales se ilustran mediante reacciones en las cuales los reactivos están presentes en una mezcla de reacción de dos fases que comprende agua, un solvente inmiscible en agua tal como cloruro de metileno, un hidróxido de metal soluble en agua (por ejemplo un hidróxido de metal alcalino

10 tal como hidróxido de sodio), y opcionalmente un catalizador de transferencia de fase orgánica. Por lo general, las condiciones de reacción interfacial implican la reacción a o cerca de la temperatura ambiente, por ejemplo a una temperatura en un rango entre aproximadamente 10 y aproximadamente 60 °C, aunque otros intervalos de temperatura son posibles. En una modalidad, el cloruro de ácido dicarboxílico aromático oligomérico representado por la estructura V se prepara haciendo reaccionar un exceso molar de dicloruro de isoftaloilo y dicloruro de tereftaloilo con resorcinol en condiciones de reacción interfacial. Como se ha indicado, en varias modalidades el componente de arilato de los copolímeros de poliarilato-siloxano de la presente invención se prepara a partir de una mezcla de dicloruros de ácido dicarboxílico. En una modalidad, se utiliza una mezcla de dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo en una relación molar de isoftaloilo con el tereftaloilo de cerca de 0.25-4:1; en incluso otra modalidad, la relación molar es de aproximadamente 0.4:2.5:1; y en incluso otra modalidad, la relación molar es de aproximadamente 0.6-1.5: 1.

Por lo general, las composiciones de la presente invención comprenden al menos una unidad estructural de poliarilato derivada de resorcinol o un derivado de resorcinol que tiene la Fórmula III y unidades estructurales derivadas de una mezcla de dicloruros de ácido iso y tereftaloilo, siendo dicha unidad estructural de poliarilato a veces denominada en el presente documento también conocida como la "ITR" o el "bloque de ITR". En relación con

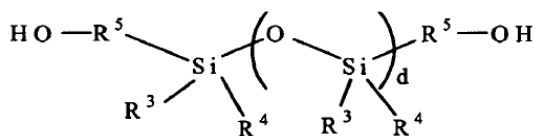
25 el término "ITR", la letra "I" se refiere a grupos isoftaloilo, la letra "T" a grupos tereftaloilo, y la letra "R" a grupos derivados de resorcinol o un derivado de resorcinol. Por lo tanto, en una modalidad, la presente invención se provee una composición polimérica que comprende un bloque de ITR que comprende unidades estructurales representadas por la Fórmula VI



30 en donde los paréntesis indican (como los expertos en la técnica apreciarán) que la estructura VI es una unidad de repetición de un bloque de poliarilato que tiene una longitud del bloque de "m", y en donde R^1 , R^2 , "b" y "c" se definen como en la Fórmula I, y en donde "m" es un número de aproximadamente 2 a aproximadamente 100.

Las unidades estructurales de organosiloxano del copolímero poliarilato-siloxano de la presente invención se derivan de al menos un compuesto hidroxil organosiloxano (también denominado como dioles de organosiloxano en el caso

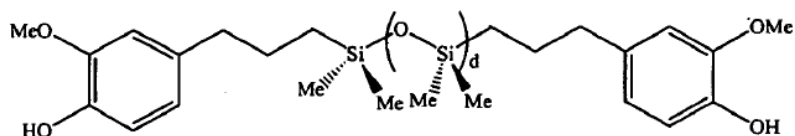
35 en el que ningún grupo R^3 o R^4 sea un grupo hidroxilo), que tiene la Fórmula VII



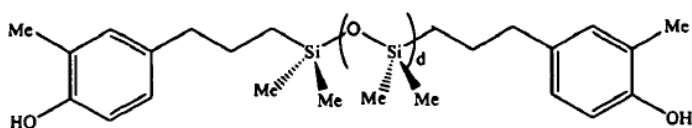
VII

5 en donde R^3 y R^4 son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , un radical aromático C_3-C_{20} , o R^3 y R^4 pueden formar juntos un radical cicloalifático C_3-C_{20} que contiene silicio o un radical aromático C_3-C_{20} que contiene silicio. Mientras que uno o
 10 ambos de R^3 y R^4 pueden comprender un grupo hidroxilo (por ejemplo R^3 es un grupo hidroximetileno (CH_2OH)), pero ninguno de R^3 y R^4 puede ser un grupo hidroxilo (grupo OH) cuando está unido al mismo átomo de silicio. R^5 es un radical aromático C_3-C_{20} , y "d" es un número entero que tiene un valor de 1 a aproximadamente 500, en una modalidad, al menos uno de R^3 o R^4 se selecciona del grupo que consiste de, un grupo ciano y un átomo de hidrógeno. En una modalidad "d" es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente
 15 400. En una modalidad particular, "d" es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 99. En otra modalidad "d" es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 1 a 50. En incluso otra modalidad particular "d" es un número entero que tiene un valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

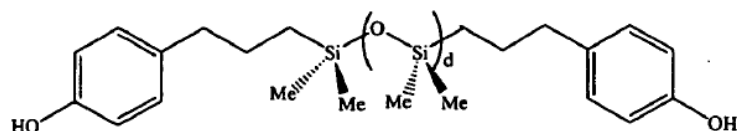
15 En una modalidad, el compuesto hidroxilo organosiloxano de fórmula VII, se selecciona del grupo que consiste de eugenol siloxano bisfenol que tiene la Fórmula IX, 4-aliil-2-metilfenol siloxano bisfenol que tiene la Fórmula X, 4-aliilfenol siloxano bisfenol que tiene la Fórmula XI, 2-aliilfenol siloxano bisfenol que tiene la Fórmula XII, y 4-vinilfenol siloxano bisfenol que tiene la fórmula XIV. En la descripción anterior, los dioles de siloxano IX-XIV se conocen como "bisfenoles", porque cada uno de dichos dioles de siloxano comprende dos grupos hidroxilo aromáticos. Además, la convención de nomenclatura empleó los nombres de los dioles de siloxano IX-XIV después del fenol insaturado correspondiente a partir del cual se pueden preparar los dioles de siloxano IX-XIV. Por ejemplo, el eugenol siloxano bisfenol IX se puede preparar a través de la hidrosililación del eugenol (4-aliil-2-metoxifenol) con un disilano que tiene la fórmula $HSi(CH_3)_2(OSi(CH_3)_2)_dH$ en presencia de un catalizador apropiado, por ejemplo el catalizador de Karstedt.



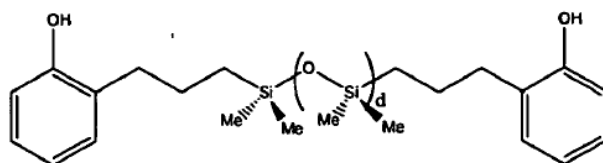
IX



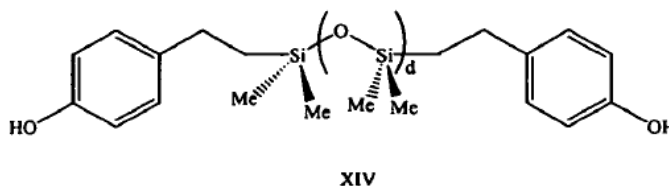
X



XI

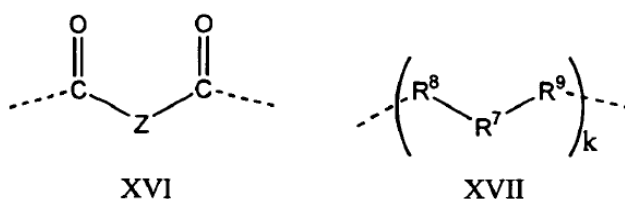


XII



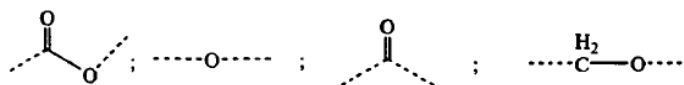
En las fórmulas IX, X, XI, XII, y XIV, "d" es un número entero que tiene un valor de 1 a aproximadamente 500. En una modalidad particular, la composición comprende unidades estructurales derivadas de eugenol siloxano bisfenol que tiene la Fórmula IX.

- 5 En una modalidad, el copolímero de poliariolato-siloxano puede comprender además un bloque blando que comprende las unidades estructurales de la fórmula XVI o fórmula XVII



en donde Z es un radical alifático C₃-C₂₀₀; R⁷ es un enlace, un radical alifático C₁-C₂₀, un radical cicloalifático C₃-C₄₀, o un radical aromático C₃-C₄₀, y R⁸ y R⁹ representan cada uno independientemente un enlace o uno cualquiera de los grupos seleccionados de

10

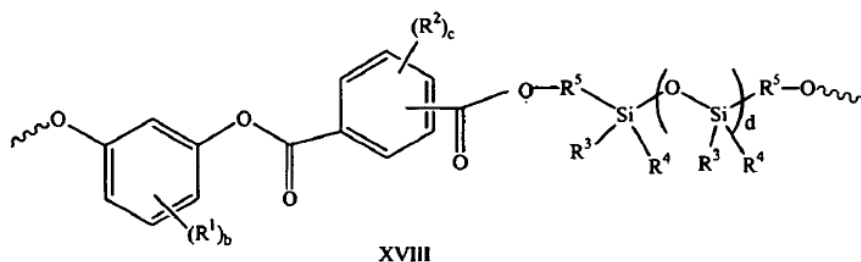


y "k" es un número entero que tiene un valor de 1 a aproximadamente 100. Las modalidades específicas de fórmula XVI se ilustran mediante los grupos ----CO(CH₂)₄CO----, ----CO(CH₂)₆CO----, y ----CO(CH₂)₁₀CO---- que representan, en una modalidad las unidades estructurales derivadas de al menos uno de los correspondientes diácido, haluro de diácido, o diéster. Por ejemplo, el grupo estructural ----CO(CH₂)₁₀CO---- es en una modalidad derivado del cloruro de diácido del ácido dodecanodioico. Las modalidades específicas de fórmula XVI incluyen unidades estructurales derivadas de polietilenglicol, polipropilenglicol, y similares, en donde Z representa un radical alifático que es un radical polioxilalqueno.

15

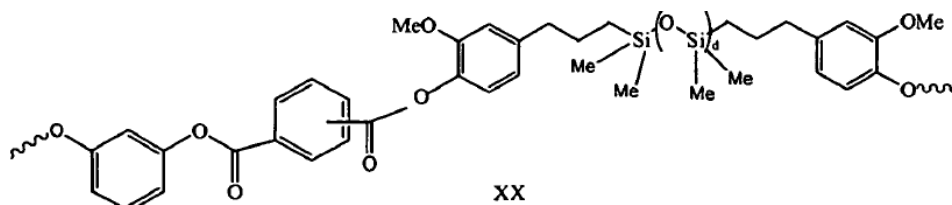
En ciertas modalidades las unidades estructurales derivadas de uno o más dioles alifáticos también pueden estar presentes en el copolímero de poliariolato-siloxano. Los dioles alifáticos apropiados incluyen 1,6-hexanodiol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, ácido 2,2-bis(hidroximetil) propiónico, policaprolactona diol, neopentilglicol, las mezclas de dichos dioles, y similares. Los dioles alifáticos pueden ser utilizados para modificar las propiedades del material (por ejemplo, control de la viscosidad de fusión y Tg) del producto de copolímero de poliariolato-poliariolato-siloxano. En una modalidad, el producto de copolímero de poliariolato-poliariolato-siloxano comprende unidades estructurales derivadas de uno o más dioles alifáticos, estando dichas unidades estructurales presentes en una cantidad correspondiente de aproximadamente 0.01 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, basándose en el peso total del producto de copolímero de poliariolato-siloxano. En otra modalidad, el producto del copolímero de poliariolato-siloxano comprende las unidades estructurales derivadas de uno o más dioles alifáticos, estando dichas unidades estructurales presentes en una cantidad correspondiente de aproximadamente 0.1 por ciento en peso a aproximadamente 25 por ciento en peso basándose en el peso total del producto del copolímero de poliariolato-siloxano. En incluso otra modalidad, el producto del copolímero de poliariolato-siloxano comprende unidades estructurales derivadas de uno o más dioles alifáticos, estando dichas unidades estructurales presentes en una cantidad correspondiente de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 2 por ciento en peso basándose en el peso total del producto del copolímero de poliariolato-siloxano. En una modalidad, los copolímeros de poliariolato-siloxano proporcionados por la presente invención comprenden unidades estructurales que tienen la Fórmula XVIII.

35



en donde R^1 y R^2 son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , o un radical aromático C_3-C_{20} ; "b" y "c" son independientemente números enteros que tienen un valor de 0 a 4; R^3 y R^4 son independientemente en cada caso un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} , un radical aromático C_3-C_{20} , o R^3 y R^4 pueden formar juntos un radical cicloalifático C_3-C_{20} que contiene silicio o un radical aromático C_3-C_{20} ; R^5 es un radical alifático C_1-C_{20} , un radical cicloalifático C_3-C_{20} o un radical aromático C_3-C_{20} ; y "d" es un número entero que tiene un valor de 1 a aproximadamente 500.

En una modalidad particular, el copolímero de poliarilato-siloxano comprende las unidades estructurales representadas por la Fórmula XX,



en donde "d" es un número entero que tiene un valor de 1 a aproximadamente 500. Se entenderá por los expertos en la técnica que las líneas onduladas mostradas en la estructura XX y reveladas en otra parte en este documento, véase, por ejemplo las estructuras XVIII y XIX, representan otras partes de la estructura de copolímero de poliarilato-siloxano.

En una modalidad, el producto del copolímero de poliarilato-siloxano comprende organosiloxano estructural en una cantidad correspondiente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 por ciento en peso del peso total de la composición. En otra modalidad, el producto del copolímero de poliarilato-siloxano comprende las unidades estructurales de organosiloxano en una cantidad correspondiente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 por ciento en peso del peso total de la composición. En una modalidad particular, las unidades estructurales de organosiloxano están presentes en una cantidad correspondiente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso del peso total del copolímero de poliarilato-siloxano.

En una modalidad, el producto del copolímero de poliarilato-siloxano tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) superior a $50\text{ }^\circ\text{C}$. En otra modalidad la T_g del copolímero poliarilato-siloxano es mayor que $100\text{ }^\circ\text{C}$. En una modalidad particular la T_g del copolímero poliarilato-siloxano es mayor que $120\text{ }^\circ\text{C}$. En ciertas modalidades, el copolímero poliarilato-siloxano puede poseer múltiples transiciones vítreas, como por ejemplo cuando el copolímero de poliarilato-siloxano posee dominios ricos en poliarilato de fase separada y dominios ricos en organosiloxano, en donde cada uno de los dos dominios tiene una temperatura de transición vítrea observable y diferente.

En incluso otra modalidad, el copolímero de poliarilato-siloxano tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , en un intervalo de aproximadamente 1000 a aproximadamente 100,000 gramos por mol. En incluso otra modalidad, el copolímero de poliarilato-siloxano tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , en un rango de aproximadamente 2000 a aproximadamente 10,000 gramos por mol.

Como se ha indicado, y como se ilustrará en los ejemplos experimentales presentados en el presente documento, los copolímeros de poliarilato-siloxano de la presente invención se pueden preparar mediante la copolimerización de una mezcla que comprende al menos un compuesto resorcinol, al menos un haluro diácido, y al menos un compuesto hidroxil organosiloxano. En una modalidad la reacción de polimerización se lleva a cabo bajo condiciones interfaciales en presencia de al menos un catalizador, agua y al menos un solvente orgánico sustancialmente inmiscible en agua. Por lo general, una base inorgánica está presente, por ejemplo, un hidróxido de metal alcalino o un hidróxido de metal alcalinotérreo. En una modalidad, al menos se emplea una cantidad estequiométrica de hidróxido de sodio en la reacción de polimerización llevada a cabo bajo condiciones interfaciales.

Los catalizadores apropiados comprenden aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de hexaalquilguanidinio, y mezclas de las mismas. Las aminas terciarias apropiadas incluyen trietilamina, dimetilbutilamina, diisopropiletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y mezclas de las mismas. Otras aminas terciarias contempladas incluyen N-alquilo C₁-C₆-pirrolidinas, tales como N-etilpirrolidina, N-alquilo C₁-C₆-piperidinas, tales como N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, y N-isopropilpiperidina, N-alquilo C₁-C₆-morfolinas, tales como N-etil-morfolina y N-isopropil-morfolina, N-alquilo C₁-C₆-dihidroindoles, N-alquilo C₁-C₆-dihidroisoindoles, N-alquilo C₁-C₆-tetrahydroquinolinas, N-alquilo C₁-C₆-tetrahydroisoquinolinas, N-alquilo C₁-C₆-benzomorfolinas, 1-azabicyclo [3.3.0]-octano, quinuclidina,-alquil-2N-C₁-C₆-azabicyclo [2.2.1]-octanos, N-alquil-C₁-C₆-2-azabicyclo [3.3.1] -nonanos, y N-alquilo C₁-C₆-3-azabicyclo [3.3.1] -nonanos, N, N, N', N' -tetraalquilalquilenodiaminas, incluyendo N, N,N',N'-tetraetil-1,6-hexanodiamina. En diversas modalidades las aminas terciarias son trietilamina y N-etilpiperidina. También se incluyen la 4-dimetilaminopiridina, piridina 4-pirrolidino y otras 4-dialquilaminopiridinas.

Las sales de amonio cuaternario apropiadas incluyen sales de haluro, tales como bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, bromuro de tetrapropilamonio, cloruro de tetrapropilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, cloruro de metiltributilamonio, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio, cloruro de cetildimetilbencilamonio, bromuro de octiltrimetilamonio, bromuro de deciltrimetilamonio, bromuro de lauriltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro de N-laurilpiridinio, bromuro de N-laurilpiridinio, bromuro de N-heptilpiridinio, cloruro tricaprilmetilamonio (algunas veces conocido como ALIQUAT 336), cloruro de metiltri-alquilo C₈-C₁₀ amonio (algunas veces conocido como ADOGEN 464), y N,N,N',N',N'-pentaalquil-alfa, sales de omega- amina-amonio tales como las reveladas en U.S. Pat. No. 5,821,322, las sales de fosfonio cuaternario, apropiadas se ilustran mediante bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio, bromuro de trietiloctadecilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio, bromuro de trioctilfosfonio, y bromuro de cetiltriethylfosfonio. Sales de hexaalquilguanidinio apropiadas se ilustran por los haluros de hexaalquilguanidinio, cloruro de hexaetilguanidinio, bromuro de hexaetilguanidinio, fluoruro de hexaetilguanidinio, cloruro hexapropilguanidinio, y similares, y mezclas de los mismos. A pesar de que solo las especies que comprenden aniones de haluro como contraiones se mencionan expresamente en el listado anterior de catalizadores apropiados, casi cualquier especie aniónica puede servir como el contraión en sistemas catalizadores útiles en la preparación de los copolímeros de poliarilato-siloxano de la presente invención. Por ejemplo, se pueden emplear hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de fosfonio cuaternario, e hidróxidos de hexaalquilguanidinio. En una modalidad, el catalizador es el hidróxido de tributil metil amonio.

En una modalidad, la cantidad de catalizador presente puede ser de aproximadamente 0.1 a 10 por ciento en moles basándose en la cantidad molar total de grupos cloruro de ácido. En otra modalidad, la cantidad de catalizador presente puede ser de aproximadamente 0.2 a 6 por ciento en moles, basándose en la cantidad molar total de grupos cloruro de ácido. No obstante en otra modalidad, la cantidad de catalizador presente puede ser de aproximadamente 1 a 4 por ciento en moles basándose en la cantidad molar total de grupos cloruro de ácido. En una modalidad particular, la cantidad de catalizador presente puede ser de aproximadamente 2.5 a 4 por ciento en moles basado en la cantidad molar total de grupos cloruro de ácido.

Por lo general, el solvente orgánico empleado es sustancialmente inmiscible con agua. Por sustancialmente inmiscible se quiere decir que en una mezcla de agua y solvente de dos fases que comprende una capa acuosa rica en agua y una capa orgánica rica de solvente, la capa acuosa rica en agua comprenderá menos de aproximadamente 5 por ciento peso (wt.) del solvente, y en otra modalidad menos de aproximadamente 2 por ciento en peso del solvente. Los solventes orgánicos apropiados incluyen diclorometano, tricloroetileno, tetracloroetano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, tolueno, xileno, trimetilbenceno, clorobenceno, o-diclorobenceno, y mezclas de los mismos. En una modalidad particular, el solvente es el diclorometano.

La temperatura de la mezcla de reacción de polimerización puede ser cualquier temperatura conveniente, que proporcione una velocidad de reacción útil. Las temperaturas convenientes incluyen las de aproximadamente -20 °C hasta el punto de ebullición de la mezcla de agua y el solvente orgánico inmiscible en agua, bajo las condiciones de reacción. En una modalidad la reacción se realiza en el punto de ebullición del solvente orgánico en la mezcla de agua-solvente orgánico. En otra modalidad, la reacción se realiza en el punto de ebullición del diclorometano.

En una modalidad, al menos un tapón de cadena (también denominado a veces en lo sucesivo como un agente de terminación de la cadena) puede estar presente en la mezcla de polimerización. En una modalidad, se añade un tapón de cadena con el fin de controlar el peso molecular del producto del copolímero de poliarilato-siloxano, proporcionando así un copolímero de poliarilato-siloxano con un peso molecular controlado y una procesabilidad favorable. Un tapón de cadena, por lo general es un reactivo monofuncional y en una modalidad se selecciona del grupo que consiste de compuestos mono-fenólicos (por ejemplo fenol), y cloruros de ácido mono-carboxílico (por ejemplo, cloruro de benzoilo).

Por ejemplo, los compuestos mono-fenólicos apropiados como tapones de cadena incluyen fenoles monocíclicos, tales como fenol, fenoles sustituidos con alquilo C₁-C₂₂, p-cumil-fenol, p-terciari-butyl fenol, difenil hidroxil; y monoéteres de difenoles, tales como p-metoxifenol. En algunas modalidades un absorbente de UV-mono fenólico se

utiliza como agente de terminación de cadena. Tales absorbentes de UV mono-fenólicos incluyen, 4-sustituidas-2-hidroxibenzofenonas y sus derivados, arilo salicilatos, monoésteres de difenoles, tales como monobenzoato de resorcinol, 2-(2-hidroxiaril) benzotriazoles y sus derivados, 2-(2-hidroxiarilo)-1,3,5-triazinas y sus derivados, y compuestos similares. En una modalidad, el tapón de cadena mono-fenólico se selecciona del grupo que consiste de fenol, p-cumilfenol, y monobenzoato de resorcinol.

Los cloruros de ácido mono-carboxílico apropiados como tapones de cadena incluyen, cloruros de ácido mono-carboxílico, monocíclicos, tales como cloruro de benzoílo, cloruro de benzoílo sustituido con alquilo C₁-C₂₂, cloruro de toluoilo, cloruro de benzoílo sustituido con halógeno, cloruro de bromobenzoílo, cloruro de cinamoilo, cloruro de 4-nadimidobenzoílo, y mezclas de los mismos, cloruros de ácidos monocarboxílicos, policíclicos, tales como cloruro anhídrido trimelítico, y cloruro de naftoilo; y mezclas de cloruros de ácido mono-carboxílico monocíclicos y policíclicos. También son apropiados, los cloruros de ácidos monocarboxílicos alifáticos con hasta 22 átomos de carbono. También son apropiados, los cloruros funcionalizados de ácidos monocarboxílicos alifáticos, tales como cloruro de acrililo y cloruro de metacrililo.

En otra modalidad, al menos un agente de ramificación tal como un cloruro de ácido trifuncional o de mayor funcionalidad y/o un fenol trifuncional o de mayor funcionalidad, se puede incluir durante la reacción de polimerización. Tales agentes de ramificación, si se incluyen, por lo general se pueden utilizar en cantidades de 0.005 a 1 por ciento en moles, basándose en los compuestos de haluro de ácido dicarboxílicos aromáticos o de resorcinol utilizados. Los agentes de ramificación apropiados incluyen, por ejemplo, cloruros de ácidos trifuncionales o superiores, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3', 4,4'-benzofenona tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftaleno-tetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, y fenoles trifuncionales o mayores, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri (4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4, 6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri (4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenil metano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metil fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis-[(4,4-dihidroxitriifenil) metil]-benceno.

En una modalidad, la presente invención provee una composición de mezcla que comprende un copolímero de poliarilato-siloxano y al menos otro polímero, por ejemplo un policarbonato (en lo sucesivo designado a veces "PC"), un poliéster, un copoliéstercarbonato, un poliarilato, una polieterimida, un éter de polifenileno, o un polímero de olefina.

En una modalidad, la presente invención provee una composición de mezcla que comprende bisfenol A policarbonato. En una modalidad alternativa, la presente invención provee una composición de mezcla que comprende al menos un copolicarbonato. En una modalidad, el peso molecular promedio en peso del policarbonato varía de aproximadamente 5,000 a aproximadamente 100,000 gramos por mol. En otra modalidad, el peso molecular promedio en peso del policarbonato varía de aproximadamente 25,000 a aproximadamente 65,000 gramos por mol. Cabe destacar aquí que, aunque la composición de mezcla proporcionada por la presente invención puede comprender un policarbonato y por lo tanto los enlaces de carbonato orgánico, el componente de copolímero de poliarilato-siloxano de la mezcla es en sí misma libre de enlaces de carbonato orgánicos.

Como se ha indicado, en un aspecto la presente invención provee una mezcla de un copolímero de poliarilato-siloxano y al menos un poliéster. Los poliésteres apropiados se ilustran mediante poli(alquileno dicarboxilatos), especialmente poli(etileno tereftalato) (en lo sucesivo designado a veces "PET"), poli (1,4-butileno tereftalato) (en lo sucesivo designado a veces "PBT"), poli (trimetileno tereftalato) (en lo sucesivo designado a veces "PTT"), poli (etileno naftalato) (en lo sucesivo designado a veces "PEN"), poli (butileno naftalato) (en lo sucesivo designado a veces "PBN"), poli (ciclohexanodimetanol tereftalato), poli (ciclohexanodimetanol-co-etileno tereftalato) (en lo sucesivo designado a veces "PETG"), y poli (1,4-ciclohexanodimetil-1,4-ciclohexanodicarboxilato) (en lo sucesivo designado a veces "PCCD"), y especialmente siendo preferidos en algunas modalidades poli (arenodioatos de alquileno), con poli (tereftalato de etileno) y poli (tereftalato de 1,4-butileno).

Las composiciones de la presente invención pueden contener aditivos reconocidos en la técnica incluyendo, pero no limitado a, colorantes, pigmentos, tintes, modificadores de impacto, estabilizadores, estabilizadores de color, estabilizadores de calor, filtros UV, absorbentes de UV, retardantes de llama, agentes de carga, auxiliares de flujo, inhibidores de intercambio de ésteres, y agentes de liberación del molde.

EJEMPLOS

Los cloruros de ácido empleados en la reacción se compraron de Twin Lakes Chemical, Inc, Lockport, NY. El resorcinol fue adquirido de Sumitomo. La trietilamina y los solventes se adquirieron de Fisher Scientific. El polidimetilsiloxano terminado en hidroxil y ácido 2,2-bis (hidroximetil) propiónico, fueron adquiridos de Aldrich. Policaprolactonadiol, CAPA® 2054, se adquirió de Solvay. Se utilizaron todos los reactantes/reactivos que se compraron.

Los pesos moleculares se determinaron por GPC, usando estándares de poliestireno. Las temperaturas de transición vítrea (Tg) se midieron por DSC calibrado con un estándar de indio.

Ejemplo 1: Este ejemplo proporciona un copolímero de poliariolato-siloxano que comprende bloques de ITR y unidades estructurales derivadas de eugenol siloxano bisfenol.

5 Se adicionó una solución de resorcinol (17.6 gramos (g); 160 milimoles (mmol)) y NaOH (29.1 g; 364 mmoles); 50% en peso de solución), en 50 mililitros (ml) de agua desionizada, utilizando un embudo de adición durante un periodo de aproximadamente 10 min a una solución de cloruro de isoftaloilo (20.3 g; 100 mmol), cloruro de tereftaloilo (20.3 g; 100 mmol), eugenol siloxano bisfenol (también denominado como tetrametildisiloxano terminado en eugenol) (6.51 g; 21.8 mmol) y trietilamina (2.53 ml; 18.2 mmol) en 350 ml de diclorometano. Después de unos 20 minutos de
10 agitación a temperatura ambiente (25 °C) en atmósfera de N₂, se adicionaron 200 ml de agua y se continuó la agitación durante unos 5 minutos adicionales. Las fases se separaron y la fase orgánica se recargó en el reactor. Se adicionaron otros 200 ml de agua y trietilamina (253 ml; 182 mmoles) y la reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con 150 ml de ácido sulfúrico 0.5 M. Las fases se separaron de nuevo y se evaporó el solvente de la fase orgánica. El residuo restante se secó en un
15 horno de vacío a 40 °C, durante 24 h. Esto produjo 35.4 g de un sólido de color blanco con un peso molecular promedio en peso (Mw) = 6558 gramos por mol, un peso molecular promedio en número (Mn) = 2748 gramos por mol, y la temperatura de transición vítrea (Tg) de 105 °C.

Ejemplo 2: Este ejemplo provee un copolímero de poliariolato-siloxano que comprende bloques de ITR y unidades estructurales derivadas de un eugenol siloxano bisfenol.

20 Se adicionó una solución de resorcinol (17.6 g; 160 mmoles) y NaOH (29.1 g; 364 mmoles); 50% en peso de solución), en 50 ml de agua desionizada, mediante un embudo de adición durante 10 minutos, a una solución de cloruro de isoftaloilo (20.3 g; 100 mmoles), cloruro de tereftaloilo (20.3 g; 100 mmoles), polidimetilsiloxano eugenol-terminado (Mn = 720; 15.7 g; 21.8 mmoles) y 2.53 ml de trietilamina (2.53 ml; 18.2 mmoles) en 350 ml de diclorometano. Después de 20 minutos de agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno, se
25 adicionaron 200 ml de agua y se continuó la agitación durante unos 5 minutos adicionales. A continuación, las fases se separaron y la fase orgánica se recargó en el reactor. Se adicionaron otros 200 ml de agua y 25.3 ml de trietilamina (253 ml; 182 mmoles) y la reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con 150 ml de ácido sulfúrico 0,5 M. Después, la fase orgánica se somete a eliminación del solvente. El residuo restante se secó en un horno de vacío a 40 °C, durante aproximadamente 24 h.
30 Esto proporcionó 55 g de un sólido de color blanco con Mw = 7176, Mn = 2739, y Tg = 82 °C.

Ejemplo 3: Este ejemplo provee un copolímero de poliariolato-siloxano que comprende unidades estructurales de ITR y unidades estructurales derivadas de ácido 2,2-bis(hidroximetil) propiónico, policaprolactona diol, y eugenol siloxano bisfenol.

35 Se adicionó una solución de resorcinol (17.5 g; 159 mmoles), ácido 2,2-bis (hidroximetil) propiónico ((DMPA); 1.29 g; 9.56 mmoles), e hidróxido de sodio (30.7 g; 383 mmoles); 50% en peso de solución), en 50 ml de agua desionizada, mediante un embudo de adición durante 10 min a una solución de cloruro de isoftaloilo (21.4 g; 105 mmoles), cloruro de tereftaloilo (21.4 g; 105 mmoles), policaprolactona diol (PCLD, que tiene peso molecular promedio en número ((Mn) = 530 gramos por mol; 11.2 g; 21.1), polidimetilsiloxano eugenol-terminado (Mn = 1130 gramos por mol; 2.97 g; 1.92 mmoles), y trietilamina (2.67 ml; 19.2 mmoles) en 350 ml de diclorometano. Después de agitar durante
40 aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente (25 °C) bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 200 ml de agua y se continuó la agitación durante 5 minutos adicionales. Las fases se separaron y la fase orgánica se recargó en el reactor. Se adicionaron otros 200 ml de agua y de trietilamina (26.7 ml; 192 mmoles) y la reacción se agitó durante aproximadamente 30 minutos. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó con 150 ml de ácido sulfúrico 0.5 M. Después, la fase orgánica se sometió a eliminación del solvente. El residuo restante se secó en un
45 horno de vacío a 40 °C, durante aproximadamente 24 horas. Esto produjo 42.8 g de un sólido de color blanco con Mw = 5604 gramos por mol, Mn = 2541 gramos por mol, y Tg = 54 °C.

Ejemplo 4: Este ejemplo provee un copolímero de poliariolato-siloxano que comprende unidades estructurales de ITR y unidades estructurales derivadas de un polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo.

50 A una solución de cloruro de isoftaloilo (8.65 g, 42.6 mmoles) y cloruro de tereftaloilo (8.65 g; 42.6 mmoles) en 100 ml de diclorometano se le adicionaron trietilamina (1.19 ml; 8.50 mmoles) y 0.15 ml de agua desionizada. La reacción se agitó durante aproximadamente 20 minutos. Una solución de polidimetilsiloxano terminado en hidroxilo (6.34 g; 11.5 mmol) y trietilamina (3.56 ml; 30 mmoles) en 40 ml de diclorometano se adicionó utilizando un embudo de adición durante 5 min y se agitó durante 20 minutos. A continuación, se adicionó una solución de resorcinol (7.17 g; 65.2 mmoles) y trietilamina (20.0 ml; 143 mmoles) en 100 ml de diclorometano, utilizando un embudo de adición
55 durante unos 20 minutos. Después de agitar a Temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 2 h, se adicionaron 100 ml de agua y la mezcla se agitó durante 20 minutos adicionales. La mezcla de reacción se acidificó con ácido clorhídrico 2 M hasta que el pH de la fase acuosa fue inferior a 2. Las fases se separaron y la fase

orgánica se lavó dos veces con agua desionizada. La fase orgánica se adicionó a 600 ml de metanol dando como resultado la formación de un precipitado. El precipitado se filtró y se secó en un horno de vacío a 40 °C durante aproximadamente 24 horas para dar 12.5 g de un sólido de color blanco con Mw = 5766 gramos por mol, Mn = 2096 gramos por mol, y Tg = 116 ° C.

- 5 **Ejemplo 5:** Este ejemplo provee un poliarilato-siloxano que comprende bloques de ITR, unidades estructurales derivadas de neopentil glicol, y unidades estructurales derivadas de un siloxano terminado en aminopropilo.

10 A una solución de cloruro de isoftaloilo (15.0 g; 73.8 mmoles), 200 ml de cloruro de metileno, resorcinol (2.1 g; 19.1 mmoles), y neopentilglicol (4.6 g; 44.2 mmoles) se le adicionó a través de un embudo de adición una solución de trietilamina (13.4 g; 112.9 mmol), polidimetilsiloxano terminado en aminopropilo (equiv peso aprox 490; 2.8 g; 2.9 mmoles), 20 ml de diclorometano y dimetilaminopiridina (0.2 g; 1.64 mmol). Se mantuvo la velocidad de adición para mantener un reflujo suave. Después de que se completó la adición, la mezcla de reacción se agitó durante la noche a temperatura ambiente (25 °C). A continuación, la mezcla de reacción se filtró y combinó con 100 ml de agua desionizada y trietilamina (6 ml; 50.6 mmoles) y se agitó vigorosamente durante aproximadamente una hora. Después, la fase orgánica se trató con 100 ml de ácido sulfúrico diluido. Las fases se separaron y la fase orgánica se lavó dos veces con agua desionizada. Luego el solvente se eliminó a presión reducida para producir 18.4 g del producto del copolímero de poliarilato-siloxano como un sólido de color amarillo claro. Este material tenía un Mw de 6281 gramos por mol, un Mn de 2843 gramos por mol, y una Tg de 64 ° C.

- 15 **Ejemplo 6:** Este ejemplo provee un copolímero de poliarilato-siloxano que comprende bloques de ITR y unidades estructurales derivadas de un siloxano terminado en hidroxibutoxietilo, y unidades estructurales derivadas de neopentilglicol.

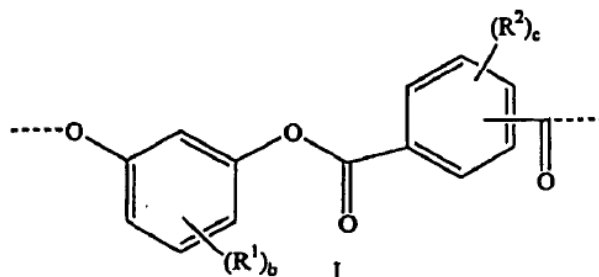
20 El cloruro de isoftaloilo (20.0 g; 98.49 mmoles), 130 ml de cloruro de metileno, polidimetilsiloxano terminado en hidroxibutoxietilo (peso equivalente de hidroxilo 1036; 4.0 g; 1.93 mmoles), resorcinol (4.8 g; 43.6 mmoles), y neopentilglicol (4.5 g; 44.16 mmoles) se cargaron en un matraz de reacción. Se adicionó dimetilaminopiridina (0.4 g; 3.2 mmoles) al matraz de reacción seguido de la adición gota a gota de trietilamina (24.5 ml; 206.5 mmoles). De nuevo se observó una reacción exotérmica después de la adición de la amina. Después de que la adición de la trietilamina se completó, la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente, durante aproximadamente 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se filtró, y después se trató con 100 ml de agua y trietilamina (9 ml; 81.67 mmoles)), y se trató como se describe en el anterior ejemplo 5. El solvente se eliminó entonces a presión reducida para dar 25.2 g del producto del copolímero de poliarilato-siloxano como un sólido de color amarillo claro. Este material tenía un Mw de 6617 gramos por mol, un Mn de 3471 gramos por mol, y una Tg de 76 ° C.

25
30

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un copolímero de poliarilato-siloxano, dicho copolímero que comprende

(i) unidades estructurales de arilato que tienen la Fórmula I

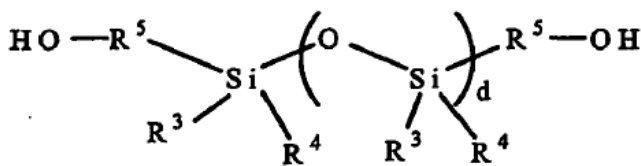


5 en donde

R¹ y R² son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, o un radical aromático C₃ a C₂₀,

b y c son independientemente números enteros que tienen un valor de 0 a 4; y

10 (ii) al menos una unidad estructural de organosiloxano derivada de al menos un compuesto hidroxil organosiloxano de Fórmula VII



VII

en donde

15 R³ y R⁴ son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, un radical aromático C₃ a C₂₀, o R³ y R⁴ pueden formar juntos un silicio que contiene un radical cicloalifático C₃ a C₂₀ o un radical aromático C₃ a C₂₀;

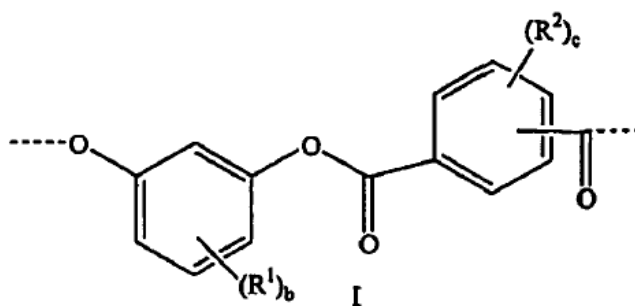
R⁵ es un radical aromático C₃ a C₂₀, y

d es un número entero de 1 a 500;

en donde dicho copolímero de poliarilato-siloxano está libre de enlaces de carbonato orgánico.

20 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde al menos uno de R³ y R⁴ se selecciona del grupo que consiste de un grupo ciano, y un átomo de hidrógeno.

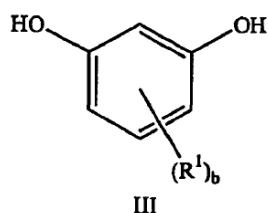
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las unidades estructurales de arilato tienen la Fórmula I



que comprenden unidades estructurales derivadas de al menos un compuesto aromático dihidroxi-sustituido y unidades estructurales derivadas de al menos un haluro de ácido dicarboxílico aromático.

4. La composición de acuerdo con la reivindicación 3,

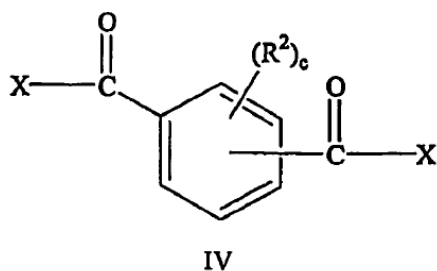
- 5 (i) en donde al menos un compuesto dihidroxi aromático es un 1,3-dihidroxibenceno (III)



en donde R¹ es independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, o un radical aromático C₃ a C₂₀; y b es un número entero de 0 a 4; o

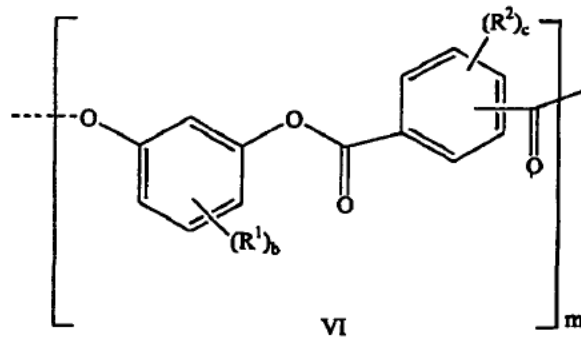
(ii) en donde al menos un compuesto dihidroxi aromático es el resorcinol; o

- 10 (iii) en donde al menos un haluro de ácido dicarboxílico aromático comprende una mezcla de haluros de ácidos isoftálico y tereftálico que tienen la Fórmula (IV)



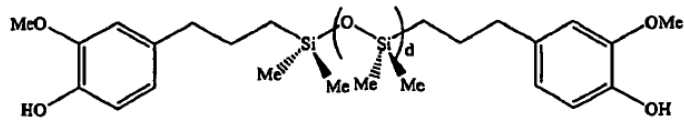
- 15 en donde R² es independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, o un radical aromático C₃ a C₂₀; c es un número entero de 0 a 4; y X es halógeno.

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero de poliariolato-siloxano comprende al menos un bloque de poliariolato que tiene la Fórmula VI

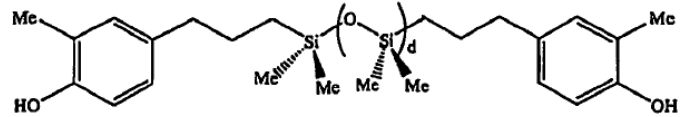


en donde R^1 y R^2 son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C_1 a C_{20} , un radical cicloalifático C_3 a C_{20} , o un radical aromático C_3 a C_{20} ; b y c son independientemente números enteros de 0 a 4; y m es un número entero de 2 a 100.

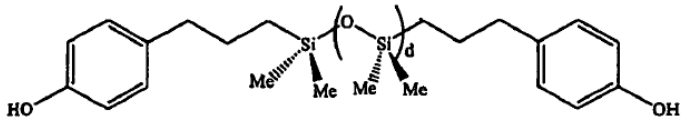
- 5 **6.** La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde R^5 es un radical aromático C_6 a C_{10} .
- 7.** La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho compuesto hidroxilorganosiloxano VII, comprende al menos un bisfenol seleccionado del grupo que consiste de eugenol siloxano bisfenol IX, 4-aliil-2-metilfenol siloxano bisfenol X, 4-aliilfenol siloxano bisfenol XI, 2-aliilfenol siloxano bisfenol XII, y 4-viniilfenol siloxano bisfenol XIV



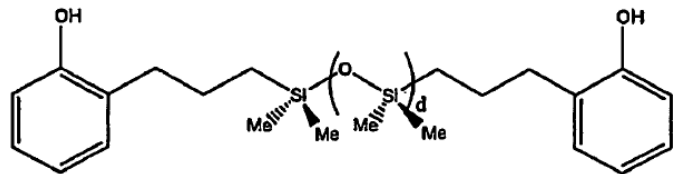
IX



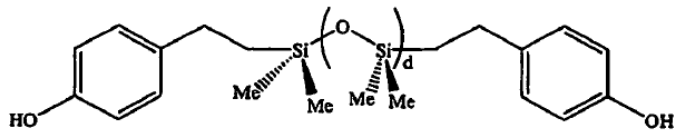
X



XI



XII

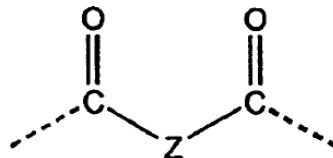


XIV

en donde en las fórmulas IX, X, XI, XII, y XIV, d es un número entero que tiene un valor de 1 a 500.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dichas unidades estructurales de organosiloxano están presentes en una cantidad correspondiente del 1 al 50 por ciento en peso del peso total de la composición.

- 5 9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende al menos una unidad estructural en bloque blando XVI



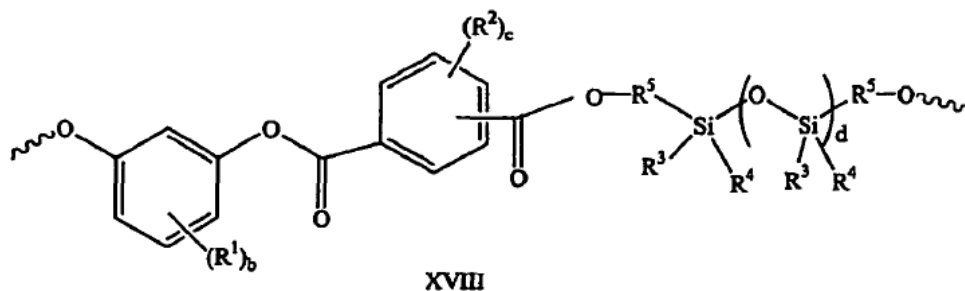
Fórmula XVI

en donde Z es un radical alifático C₃ a C₂₀₀.

10. La composición de la reivindicación 9, en donde la unidad estructural en bloque blando se selecciona del grupo que consiste de $-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$, $-\text{CO}(\text{CH}_2)_6\text{CO}-$ y $-\text{CO}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$.

5 11. La composición de la reivindicación 1, que además comprende las unidades estructurales derivadas de al menos un diol alifático, en donde el diol alifático se selecciona del grupo que consiste de 1,6-hexanodiol, etilenglicol, di-etilenglicol, dipropilenglicol, propilenglicol, 1,2-butano diol, 1,3-butano diol, 1,4-butanodiol, ácido 2,2-bis(hidroxi metil) propiónico, neopentil glicol, y policaprolactona diol.

12. La composición de la reivindicación 1, en donde dicho copolímero de poliariolato-siloxano comprende las unidades estructurales XVIII



10 en donde

R^1 y R^2 son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C_1 a C_{20} , un radical cicloalifático C_3 a C_{20} , o un radical aromático C_3 a C_{20} ;

b y c son independientemente números enteros que tienen un valor de 0 a 4;

15 R^3 y R^4 son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C_1 a C_{20} , un radical cicloalifático C_3 a C_{20} , un radical aromático C_3 a C_{20} , o R^3 y R^4 pueden formar juntos un radical cicloalifático C_3 a C_{20} que contiene silicio o un radical aromático C_3 a C_{20} ;

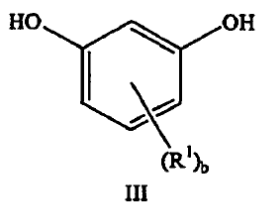
R^5 es un radical alifático C_1 a C_{20} , un radical cicloalifático C_3 a C_{20} , o un radical aromático C_3 a C_{20} ; y

d es un número entero de 1 a 500.

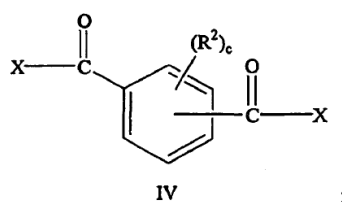
13. Un método para preparar un copolímero de poliariolato-siloxano, dicho método que comprende:

20 la reacción en la presencia de al menos un catalizador y al menos un solvente orgánico sustancialmente inmisible en agua

(i) al menos un compuesto dihidroxi aromático III

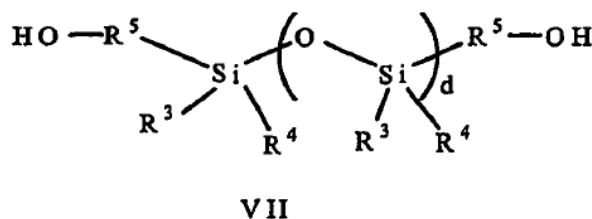


(ii) al menos un haluro de ácido dicarboxílico aromático IV



y

(iii) al menos un compuesto hidroxilado organosiloxano derivado de al menos un compuesto hidroxilado organosiloxano de Fórmula VII



5

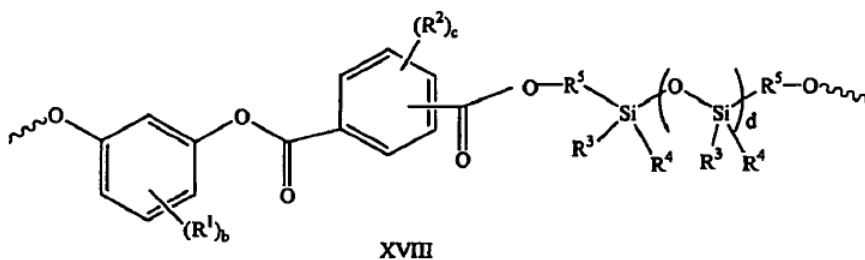
en donde

R³ y R⁴ son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, un radical aromático C₃ a C₂₀, o R³ y R⁴ pueden formar juntos un radical cicloalifático C₃ a C₂₀ que contiene silicio o un radical aromático C₃ a C₂₀;

10 R⁵ es un radical aromático C₃ a C₂₀, y

d es un número entero de 1 a 500;

para proveer un copolímero de poliariolato-siloxano, que comprende unidades estructurales que tienen la Fórmula XVIII



15 en donde

R¹ y R² son independientemente en cada aparición un átomo de halógeno, un grupo nitro, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, o un radical aromático C₃ a C₂₀;

b y c son independientemente números enteros que tienen un valor de 0 a 4;

20 R³ y R⁴ son independientemente en cada aparición un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀, un radical aromático C₃ a C₂₀, o R³ y R⁴ pueden formar juntos un radical cicloalifático C₃ a C₂₀ que contiene silicio o un radical aromático C₃ a C₂₀;

R⁵ es un radical alifático C₁ a C₂₀, un radical cicloalifático C₃ a C₂₀ o un radical aromático C₃ a C₂₀; y

d es un número entero de 1 a 500.

14. La composición de la reivindicación 1, que además comprende al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de colorante, agente de carga, retardante de llama, estabilizante UV, agente anti-estático, secuestrante de ácido y potenciador de efecto visual.

15. Un artículo moldeado que comprende la composición de la reivindicación 1.