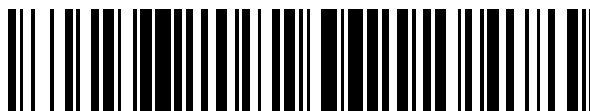


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 936**

51 Int. Cl.:

C08G 77/14 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012 E 12724027 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2015 EP 2710052**

54 Título: **Copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano**

30 Prioridad:

17.05.2011 US 201161486994 P

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

07.09.2015

73 Titular/es:

**MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS GMBH
(100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee Gebäude V 7
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**HUGGINS, JOHN M. y
EVERSHEIM, HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 544 936 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 bloques de polisiloxano-poliorgano

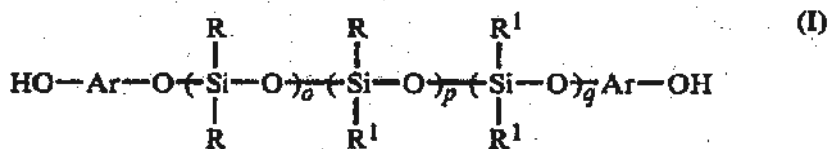
5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano de estructuras controladas, su preparación y los artículos preparados a partir de los mismos. La presente invención también se refiere a polisiloxanos con funcionalidad de éster apropiados para su incorporación a copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano.

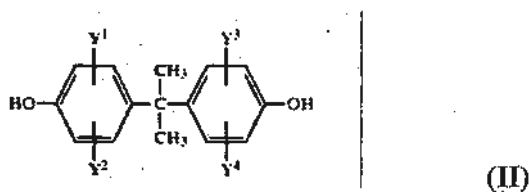
Antecedentes de la invención

Los copolímeros de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato son de conocimiento general. Normalmente, estos polímeros se preparan bien a partir de un proceso de interfase de dos fases o bien por medio de un proceso de fusión libre de disolvente haciendo reaccionar siloxanos con terminación de hidroxiariloxi con compuestos bisfenólicos o los oligómeros derivados de los mismos.

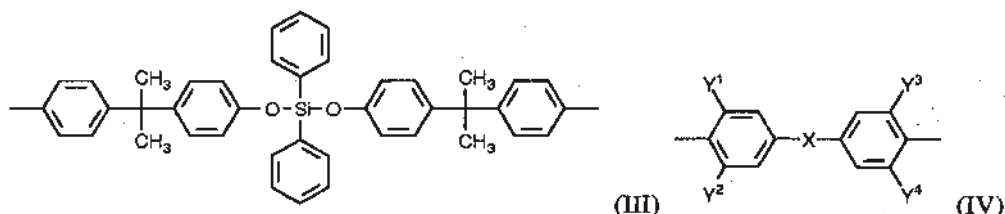
De manera ilustrativa, la patente de Estados Unidos N°. 4.732.949 describe un proceso de interfase de dos fases para la producción de un copolímero de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato. El proceso incluye hacer reaccionar (a) un siloxano lineal con terminación de hidroxiariloxi que tiene la fórmula general (I)



(b) un compuesto bisfenólico, (c) un obturador de cadena, tal como p-dodecilfenol, y (d) un agente de ramificación de cadena. Un ejemplo específico del compuesto bisfenólico divulgado es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (II), en el que Y¹-Y⁴ son todos hidrógeno.



La patente de Estados Unidos N°. 5.112.925 describe un proceso de interfase de dos fases para preparar un copolímero de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato haciendo reaccionar (a) un difenol y (b) un siloxano con terminación de hidroxiariloxi en el que el resto de arilo en la parte terminal del siloxano es un radical divalente de fórmula general (III) o fórmula (IV):

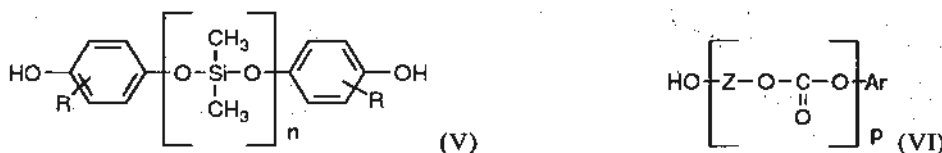


De acuerdo con los titulares de la patente, los copolímeros derivados de los siloxanos que tienen el resto arilo anteriormente descrito tienen una tensión superficial mejorada en comparación con los copolímeros derivados de los siloxanos que no contienen esos restos arilo específicos.

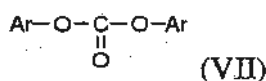
La patente de Estados Unidos N°. 5.783.651 describe un proceso de fusión libre de disolvente para preparar copolímeros de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato de (a) siloxanos con terminación de hidroxiariloxi de la estructura general (I), (b) compuestos bisfenólicos y (c) ésteres de diarilo de ácido carbónico usando compuestos

de fosfonio cuaternario y de amonio cuaternario como catalizadores.

La patente de Estados Unidos N^o. 6.066.700 describe un proceso de fusión libre de disolvente para preparar copolímeros de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato a partir de siloxanos con terminación de hidroxilariloxi de estructura general (V) y un oligocarbonato de la estructura general (VI):

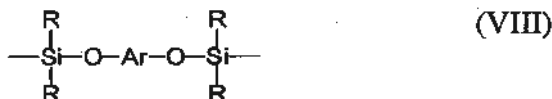


Los oligocarbonatos de fórmula (VI) se obtienen a partir de compuestos bisfenólicos y los carbonatos de diarilo (VII), en los cuales se prefiere Ar = C₆H₅.



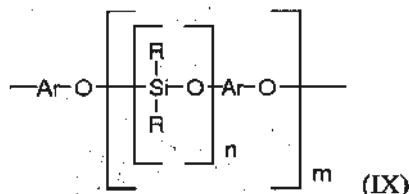
Existen tres mecanismos generales hasta los siloxanos con terminación de hidroxilariloxi de la estructura general (I) conocida en la técnica anterior: (A) la patente de Estados Unidos N^o. 3.189.662 describe la reacción de polisiloxanos con terminación de cloro con compuestos bisfenólicos eliminando ácido clorhídrico como subproducto: (B) la patente de Estados Unidos N^o. 4.732.949 describe la reacción de compuestos bisfenólicos con α,ω-bisaciloxipolidiorganosiloxanos en un disolvente, y (c) la patente de Estados Unidos N^o. 6.258.968 describe la reacción de compuestos bisfenólicos tales como hidroquinona con un dialquil siloxano cíclico tal como octametilciclotetrasiloxano en un disolvente, de manera que se usa un catalizador ácido y se retira agua de la mezcla de reacción por medio de destilación.

Desafortunadamente, todos estos mecanismos hasta los siloxanos lineales con terminación de hidroxilariloxi presentan la desventaja de que es igualmente probable que ambas funciones hidroxil del reaccionante bisfenólico reaccionen con el sustrato de siloxano para producir, junto con el siloxano con terminación de hidroxilariloxi deseado, también subproductos, por ejemplo, polímeros que contienen grupos de la estructura general (VIII):



Estos subproductos, si se forman, representan impurezas no deseadas si se incorporan a los copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano.

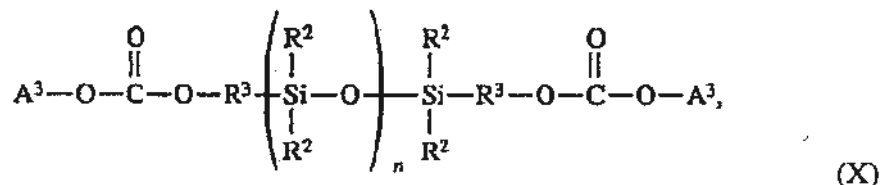
Además, los siloxanos con terminación de hidroxilariloxi preparados por medio de procesos de la técnica anterior tienden a tener variaciones de lote a lote en términos de longitud de cadena, debido a que resulta difícil controlar el número de unidades de repetición de oligómeros "m" que se muestra en la estructura IX siguiente en estos siloxanos.



Dicha variación en la longitud de cadena de polisiloxano conduciría a variaciones de estructura del copolímero de bloques polisiloxano-poliorgano, que a su vez pueden afectar a las propiedades del copolímero.

Existen métodos para controlar el número de unidades de repetición de oligómero "m". Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N^o. 4.732.949 describe el uso de diluciones elevadas de disolvente y compuestos bisfenólicos en exceso para controlar el número de unidades de repetición oligoméricas "m". No obstante, dicho proceso no es rentable.

Como alternativa a los siloxanos con terminación de hidroxiarilo, también se han usado los siloxanos con terminación de carbonato para preparar copolímeros de bloques de polisiloxano-policarbonato. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 5.504.177 describe un proceso de fusión libre de disolvente para la preparación de copolímeros de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato usando siloxanos con terminación de carbonato libres de Si-O-C de fórmula general (X):



No obstante, este mecanismo tiene la desventaja de que requiere el uso de precursores p-ailfenólicos costosos para el grupo R³, y el uso de catalizadores de platino, añadiendo ambos costes al proceso.

El documento US6664342 divulga policarbonatos procedentes de siliconas con funcionalidad de ácido aspártico, y describe el tratamiento de un dimetilsiloxano con funcionalidad de aspartato con bisfenol en presencia de fosgeno para preparar un polisiloxano-policarbonato.

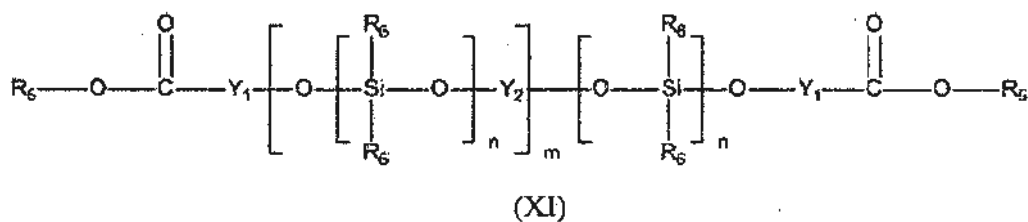
El documento US 2004071741 divulga un polisiloxano con un grupo lateral con funcionalidad de éster.

Por consiguiente, existe la necesidad de un proceso rentable para producir copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano que tengan una estructura de bloques de siloxano controlada, al mismo que tiempo que eviten la formación de subproductos no deseados. La presente invención responde a esa demanda.

Sumario de la invención

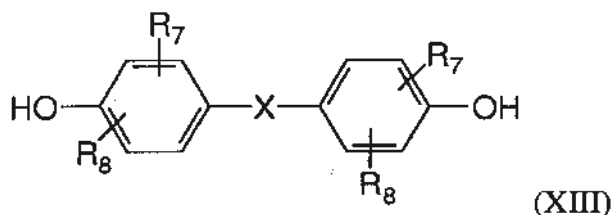
En un aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de un copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene (a) un polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster de fórmula (XI) y (b) un compuesto bisfenólico o un oligómero de compuesto bisfenólico.

El polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster apropiado para el uso en el proceso de la invención es un compuesto de la fórmula general (XI):

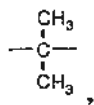


en la que Y₁ y Y₂ son de manera independiente un grupo arilo C₆-C₃₀ divalente, alquilo, alquilarilo o arilo, R₅ y R₆ son de manera independiente grupos alquilo C₁-C₂₀, alquilarilo o arilo, n tiene un valor de 10 a 400, y m tiene un valor de 0 a 10.

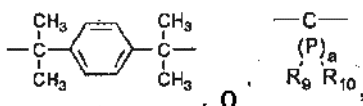
El compuesto bisfenólico apropiado para su uso en la preparación de los copolímeros de polisiloxano-poliorgano es la fórmula general (XIII) o sus oligómeros.



en la que R₇ y R₈ se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C₁ a C₈, cicloalquilo C₅ o C₆, arilo C₆ a C₁₀, y aralquilo C₇ a C₁₂, y X es un enlace sencillo -CH₂-,



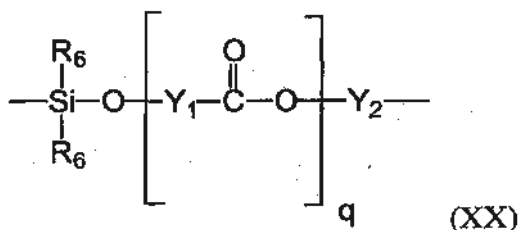
O, S, SO₂,



5 en la que a es un número entero de 4 a 7, R₉ y R₁₀ son de forma independiente hidrógeno, o alquilo C1-C6, P es carbono, provisto en al menos un átomo de carbono de anillo, R₉ y R₁₀ ambos representen alquilo C1-C6.

10 Dichos oligómeros incluyen oligómeros de policarbonato, polisulfona o poliéster del compuesto bisfenólico de fórmula (XIII).

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano producidos por medio del proceso de la invención. El copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano (A-B)_n contiene bloques de polidiorganosiloxano (A) con de 10 a 400 unidades de diorganosiloxano y policarbonato, polisulfona y/o bloques de poliéster (B) con de 2 a 150 grupos bisoxiorgano, en el que al menos un 50 % de los bloques (A) y (B) está conectado por medio de un enlace de éster de la estructura (XX).



20 en la que q es de 1 a 20, R₆ es un alquilo C1-C20 monovalente, alquilarilo o arilo, Y₁ es un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo, bisarilo, bisalquilarilo, bisoxialquilarilo e Y₂ es un grupo alquilo C6-C30 divalente terminal, arilo, bisarilo, bisarilalquilo o bisariloxi de los bloques (B) poliméricos de policarbonato, polisulfona o poliéster.

25 En otro aspecto, la presente invención se refiere a artículos de fabricación que comprenden los copolímeros de polisiloxano-poliorgano de la invención.

30 Estos y otros aspectos resultarán evidentes tras la lectura de la descripción detallada de la invención.

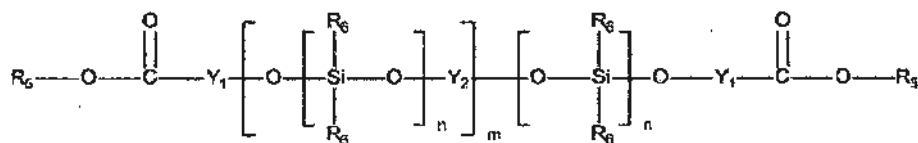
Descripción detallada de las realizaciones preferidas

35 Se ha comprobado que a diferencia de los siloxanos con terminación de hidroxiariloxi- se pueden preparar los siloxanos con funcionalidad de éster con un número controlado de unidades de repetición de oligómero, al mismo tiempo que se evita la formación no controlada de subproductos que se incorporan a los policarbonatos, polisulfonas o poliésteres.

40 Los siloxanos con terminación de éster de la invención se pueden condensar conjuntamente con compuestos bisfenólicos u oligómeros de compuesto bifenólico para producir los copolímeros de polisiloxano-poliorgano que tienen estructuras de bloque controladas pero sin las impurezas que pueden transportar procedentes de los hidroxiariloxi-siloxanos convencionales.

Polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster

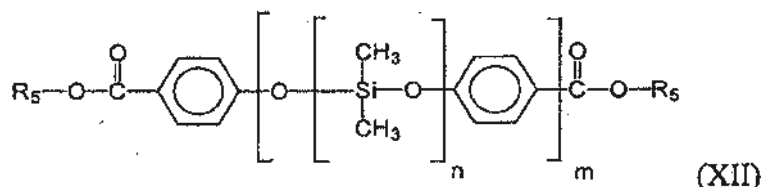
45 En una realización de la invención, se proporciona un polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster representado por medio de la fórmula general (XI):



(XI)

en la que Y₁ e Y₂ son de forma independiente un grupo arilo C₆-C₃₀, alquilo, alquilarilo o arilo, R₅ y R₆ son de forma independiente grupos alquilo C₁-C₂₀, alquilarilo o arilo, n tiene un valor de 10 a 400, m tiene un valor de 0 a 10. En particular, m puede ser 0, n puede ser de 15 a 80, específicamente de 10 a 50, y R₅ puede ser metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo. En una realización, al menos un 50 % de R₆ son grupos metilo.

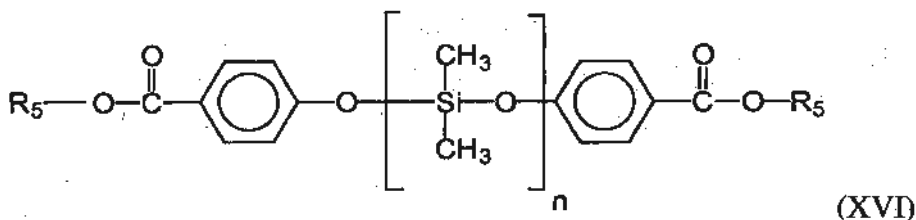
Específicamente, los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster de fórmula general (XI) pueden tener una estructura con cantidades definidas de grupos bis-oxiarilo y grupos terminales de p-oxibenzoato representados por medio de la fórmula (XII):



(XII)

en la que n tiene un valor de 10 a 400, específicamente de 15 a 80, más específicamente de 15 a 50, y m tiene un valor de 1 a 10.

Más específicamente, cuando m es 0, el polidiorganosiloxano de la invención viene representado por medio de la fórmula general (XVI):

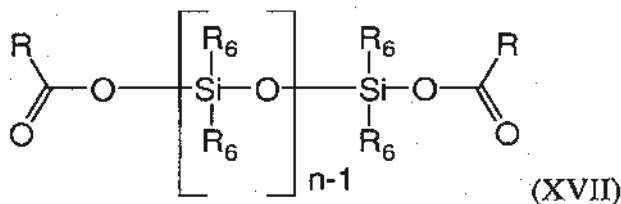


(XVI)

en la que R₅ puede ser un grupo metilo, etilo, propilo, butilo o fenilo, n puede ser de 10 a 400, específicamente de 15 a 80, más específicamente de 15 a 50.

Los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster de fórmula general (XI) se pueden preparar, por ejemplo, por medio de la reacción de (a) (α,ω)-bisaciloxipolidiorganosiloxanos con (b) hidroxioranoésteres, o mezclas de hidroxioranoésteres y compuestos fenólicos.

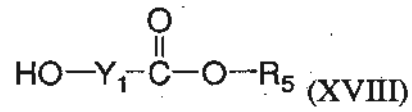
Los (α,ω)-bisaciloxipolidiorganosiloxanos apropiados incluyen compuestos representados por medio de la fórmula general (XVII):



(XVII)

en la que R es un grupo orgánico C₁-C₂₀ monovalente tal como un grupo metilo o etilo, R₆ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, alquilarilo o arilo, y n tiene un valor de 10 a 400, específicamente de 15 a 80, más específicamente de 15 a 50.

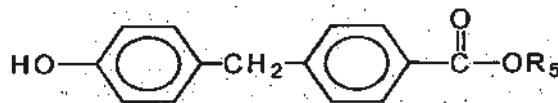
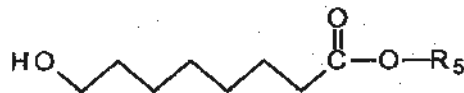
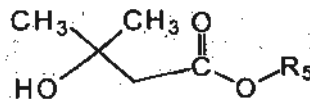
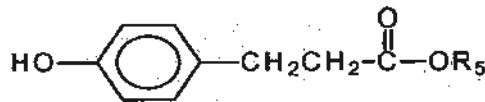
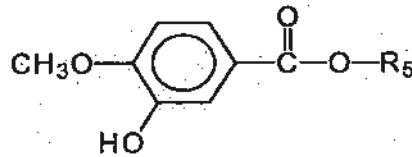
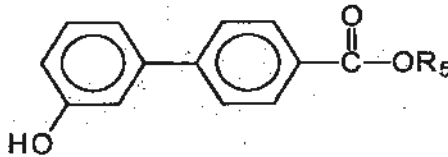
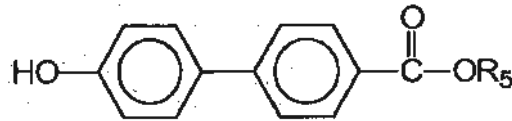
Los hidroxiorganoésteres apropiados incluyen compuestos representados por medio de la fórmula general (XVIII):



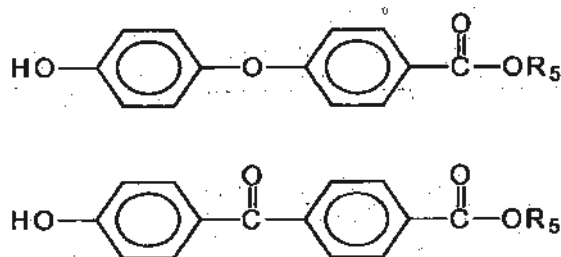
5 en la que Y₁ es un grupo arilo C₆-C₃₀, alquilo, alquilarilo o ariloxi, R₅ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, alquilarilo o arilo.

Los ejemplos no limitantes y representativos de hidroxiorganoésteres útiles en la preparación de polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster de la invención incluyen ésteres de hidroxibenzoato, hidroxí ésteres de bifenilo, difeniléter, benzofenona, naftaleno y similares, tales como

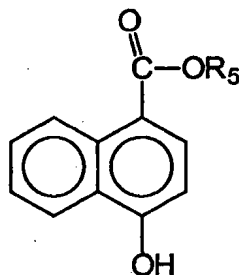
10



15

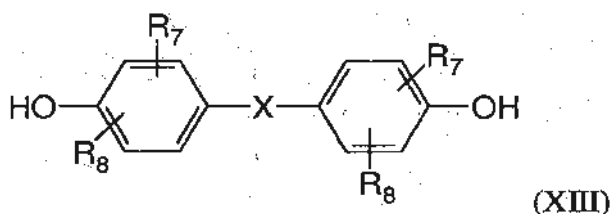


y

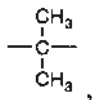


5 En algunas realizaciones, el hidroxiorcanoéster de fórmula (XVIII) es un hidroxiariléster en el que pueden estar presentes otros sustituyentes que no son hidrógeno sobre los anillos de arilo. Los sustituyentes a modo de ejemplo incluyen alquilo C1-C8, alquiloxi, tal como -OCH₃ o halógeno. Los ejemplos no limitantes y representativos de los hidroxiarilésteres son ésteres de metilo, metilo, propilo, butilo o fenilo de ácido 3-hidroxibenzoico o ácido 4-hidroxibenzoico.

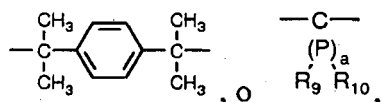
10 Los compuestos bisfenólicos apropiados para su uso en la preparación de los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster vienen representados por medio de la fórmula general (XIII):



15 En la que R₇ y R₈ están seleccionados de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C8, cicloalquilo C5 o C6, arilo C6 a C10, y aralquilo C7 a C12, y X es un enlace sencillo, -CH₂-.



20 O, S, SO₂,



25 en la que a es un número entero de 4 a 7, R₉ y R₁₀ son de forma independiente hidrógeno o alquilo C1-C6, P es carbono, provisto en al menos un átomo de carbono de anillo, R₉ y R₁₀ representen ambos alquilo C1-C6.

En particular, en relación con la fórmula general (XIII), R₇ y R₈ pueden ser hidrógeno, cloro, bromo, metilo, etilo, propilo, ciclohexilo, fenilo, fenilalquilo C1-C4 tal como bencilo, R₉ y R₁₀ pueden ser hidrógeno o metilo, y a puede ser 4 o 5.

30 Los ejemplos no limitantes de compuestos bisfenólicos usados para preparar el polidiorganosiloxano (XI) son

hidroquinona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4,4-bishidroxibenzofenona y bis(4-hidroxifenil)éter.

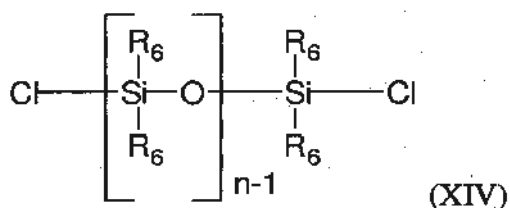
Los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster (XI) también se pueden preparar a partir de ciclosiloxanos e hidroxiorcanoésteres de fórmula general (XVIII), y opcionalmente los compuestos bisfenólicos de fórmula general (XIII) tal como hidroquinona, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 4,4-bishidroxibenzofenona y bis(4-hidroxifenil)éter, en presencia de catalizadores con retirada de agua.

Los ciclosiloxanos apropiados no están particularmente limitados. En algunas realizaciones, los ciclosiloxanos son dialquilsiloxanos cíclicos, en particular dialquilsiloxanos cíclicos que tienen 4, 5 o 6 átomos de silicio, y que portan residuos de metilo tal como el residuo de alquilo.

Los catalizadores apropiados para su uso en la preparación de los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster a partir de ciclosiloxanos incluyen catalizadores de equilibrio tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos N°. 6.258.968. Catalizadores de equilibrio representativos y no limitantes incluyen ácidos perfluoroalquilsulfónicos, específicamente, ácidos perfluoroalquilsulfónicos C1-C6, individuales o mezclados con ácido sulfúrico, o hidróxidos de metal alcalino, específicamente hidróxido de potasio o de cesio.

Alternativamente, se puede preparar el polidiorganosiloxano (XI) a partir de polidiorganosiloxanos con terminación de cloro e hidroxiorcanoésteres de fórmula general (XVIII) y opcionalmente compuestos bisfenólicos de fórmula general (XIII) tales como hidroquinona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4,4-bishidroxibenzofenona y bis(4-hidroxifenil)éter, con eliminación de ácido clorhídrico.

Los polidiorganosiloxanos con terminación de cloro apropiados incluyen los compuestos representados por medio de la fórmula general (XIV):



en la que R₆ es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo, y n tiene un valor de 10 a 400.

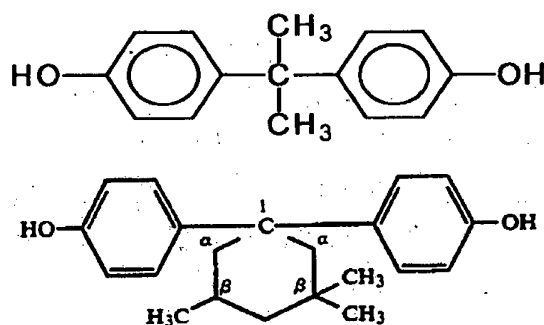
Copolímeros de bloques de polisiloxano-poliorgano

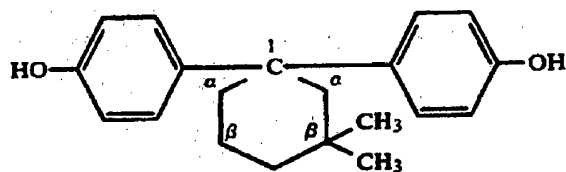
En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para producir un copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano. El proceso incluye hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene (a) un polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster que tiene la fórmula general (XI) y (b) un compuesto bisfenólico o un oligómero de compuesto bisfenólico.

Los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster apropiados se han descrito con anterioridad. Los compuestos bisfenólicos apropiados o sus oligómeros se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.732.949 y 5.310.793.

En particular, el compuesto bisfenólico apropiado para su uso en la preparación del copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano viene representado por medio de la fórmula general (XIII) descrita anteriormente en el contexto de la preparación de polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster.

Los ejemplos representativos y no limitantes de los compuestos bisfenólicos incluyen:

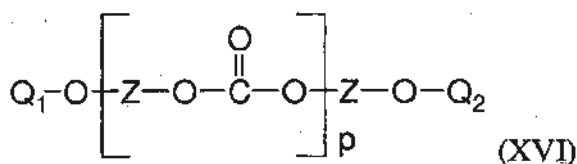




5 En algunas realizaciones, el componente (b) de la mezcla de reacción puede ser un oligómero de compuesto bisfenólico. El oligómero apropiado incluye un oligómero de policarbonato, polisulfona o poliéster del compuesto bisfenólico de fórmula (XIII).

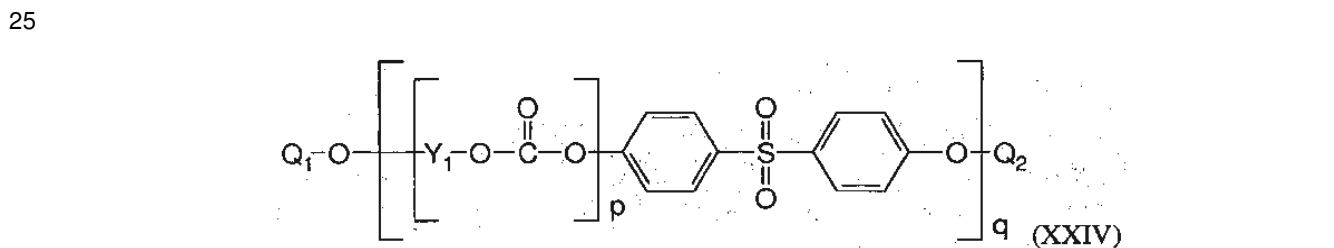
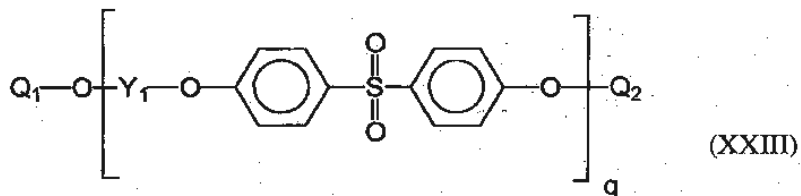
10 En particular, el oligómero de compuesto bisfenólico puede ser un oligómero de policarbonato en el que el menos un 90 % de los grupos bisoxiarilo proceden de los compuestos bisfenólicos que tienen la fórmula (XIII) y al menos un 50 % de los grupos terminales son bien fenólicos (-C₆H₄OH), carbonato (-O-C(=O)-OR) o un grupo de éster de benzoato (-C₆H₄-C(=O)-OR).

Más específicamente, el oligómero de policarbonato puede venir representado por medio de la fórmula general (XVI):



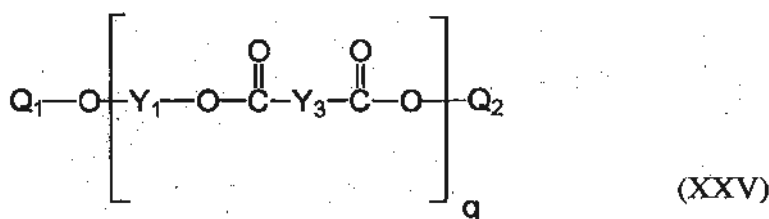
15 en la que Z es un grupo arilo C6-C30 divalente, bisarilalquilo o bisariloxi, p es un número entre 2 y 150, Q₁ y Q₂ son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo -C(=O)-OX, y X es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo.

20 El oligómero de polisulfona apropiado del compuesto bisfenólico (XIII) es de la fórmula general (XXIII) o la fórmula (XXIV).



30 en la que Y₁ es un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo o ariloxi, p y q están de forma independiente entre 1 y 150, Q₁ y Q₂ son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo -C(=O)-OX y X es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo.

El oligómero de poliéster apropiado del compuesto bisfenólico (XIII) es de fórmula general (XXV):



en la que Y_1 e Y_3 son cada uno de forma independiente un grupo arilo C6-C30, alquilo, alquilarilo o ariloxi, q es de 2 a 150, Q_1 y Q_2 son cada uno de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C20, alquilarilo, arilo o $C(=O)-OX$ y X es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo.

Los copolímeros de bloques de polidiorganosiloxano-poliorgano de la invención se pueden preparar por medio de condensación de los polidiorganosiloxanos con funcionalidad de éster de estructura general (XI) con compuestos bisfenólicos u oligómeros de compuestos bisfenólicos, y obturadores de cadena opcionales bajo las condiciones de un proceso de interfase de dos fases junto con fosgeno, seguido de la retirada del disolvente y el subproducto R_5OH .

Se conocen los procesos de interfase de dos fases y se han descrito por ejemplo en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.732.949.

Se conocen los obturadores de cadena apropiados e incluyen monoalquilfenoles y dialquilfenoles que contienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente de alquilo. Específicamente, los monoalquilfenoles o dialquilfenoles pueden contener radicales alquilo lineales y radicales alquilo ramificados. Los ejemplos representativos y no limitantes de los obturadores de cadena son p-isooctilfenol, p-nonilfenol, 3,4-di-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol.

En lugar de los monoalquilfenoles o dialquilfenoles, también es posible emplear sus ésteres de ácido halogenocarbónico.

Alternativamente, se pueden preparar los copolímeros de bloques a partir de siloxanos con funcionalidad de éster (XI) y compuestos bisfenólicos u oligómeros de compuestos bisfenólicos en un proceso de fusión libre de disolvente. La condensación conjunta de los grupos terminales de éster del polisiloxano con los grupos hidroxilo de los compuestos bisfenólicos o sus oligómeros conduce a la eliminación del alcohol R_5OH . Este proceso puede incluir el uso de obturadores de cadena, tales como monoalquilfenoles y dialquilfenoles como se ha descrito anteriormente, y grupos de enlace de condensación, tales como diésteres de ácido carbónico, en particular los ésteres de di-C6-C20-diarilo tales como carbonato de difenilo y carbonato de dicresilo, y catalizadores conocidos en la técnica.

Específicamente, los catalizadores apropiados incluyen compuestos de amonio cuaternario y/o fosfonio cuaternario como se describe por ejemplo en la patente de Estados Unidos N^o. 5.783.651. Los ejemplos representativos y no limitantes de los catalizadores son: tetrafenilhidridoborato de hexadeciltrimetilamonio, tetrafenilhidridoborato de hexadeciltributilfosfonio, fluoruro de hexadeciltrimetilamonio, fluoruro de hexadeciltributilfosfonio.

Otro proceso para preparar los copolímeros de bloques de la invención es hacer reaccionar los siloxanos con funcionalidad de éster (XI) con compuestos bisfenólicos en una primera etapa, seguido de la reacción con compuestos bisfenólicos adicionales o sus oligómeros en condiciones de reacción, ya sea un proceso de interfase de dos etapas o un proceso de fusión libre de disolvente en una segunda etapa.

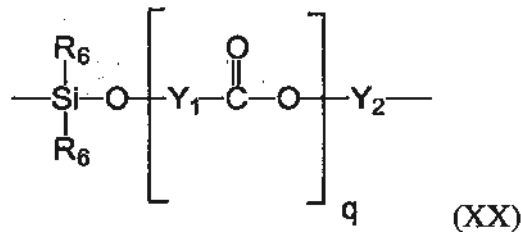
En una realización, la preparación de copolímeros de bloques de la invención es a partir de siloxanos con funcionalidad de éster (XI) y oligómeros de compuestos bisfenólicos en un proceso de fusión, usando obturadores de cadena y diarilcarbonatos u oligocarbonatos para controlar el peso molecular del copolímero resultante y los catalizadores con el fin de favorecer la reacción. Los catalizadores apropiados son catalizadores de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario conocidos en la técnica. Más específicamente, los copolímeros de bloques de la invención se preparan en un proceso de fusión a temperaturas entre 160 y 280 °C y empleando vacío para contribuir a la retirada de los subproductos, incluyendo alcohol R_5OH .

En una realización adicional de la presente invención, la co-condensación de los polidiorganosiloxanos (XI) con compuestos bisfenólicos u oligómeros de compuestos bisfenólicos también puede incluir la condensación conjunta con compuestos de mono o diéster u oligómeros de poliéster para formar copolímeros de tribloque de polidiorganosiloxano-poliéster-policarbonato.

En otra realización de la invención, se proporciona un copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano $(A-B)_n$ por medio del proceso de acuerdo con la presente invención. Estos copolímeros de bloques tienen muchas propiedades ventajosas. Exhiben propiedades mejoradas a baja temperatura, tales como resistencia a impactos mejorada a temperaturas por debajo de -20 °C. Los copolímeros de bloques de la invención también exhiben propiedades reológicas mejoradas durante el moldeo. Además, los copolímeros de bloques pueden tener mejor claridad,

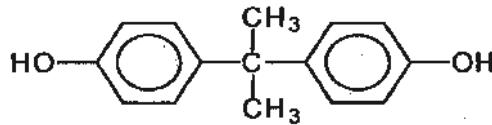
resistencia frente al rayado y resistencia química. Además, los copolímeros de bloques pueden presentar propiedades de aislamiento eléctrico mejoradas, como en el ensayo CTI.

- 5 Los copolímeros de bloques de la presente invención pueden contener bloques de polidiorganosiloxano (A) con de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 unidades de bloques de diorganosiloxano y policarbonato, polisulfona y/o poliéster (B) con de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 grupos bisoxiorgano, en los que al menos un 50 % de los bloques (A) y (B) están conectados por un enlace de éster de la estructura (XX).

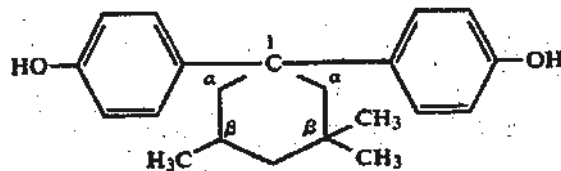


- 10 en la que q es de 1 a 20, R₆ es un grupo alquilo C1-C20 monovalente, alquilarilo o arilo, Y₁ es un grupo arilo C6-C30, alquilo, alquilarilo, bisarilo, bisalquilarilo, bisoxialquilarilo e Y₂ es un grupo alquilo C6-C30, arilo, bisarilo, bisarilalquilo o bisariloxi de los bloques poliméricos de policarbonato, polisulfona o poliéster (B).

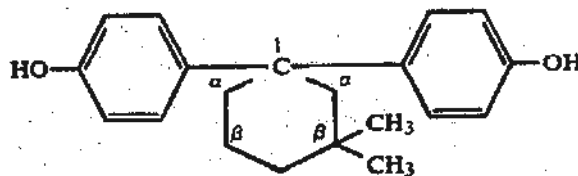
- 15 En particular, en el copolímero de bloques de polidiorganosiloxano-poliorgano (A-B)_n de la invención, al menos un 90 % de los bloques de diorganosiloxano (A) son polidimetilsiloxanos y al menos un 90 % de los bloques (B) son polímeros de policarbonato preparados a partir de compuestos bisfenólicos seleccionados entre el grupo que consiste en



20

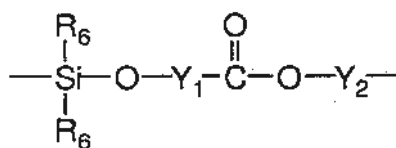


y



25

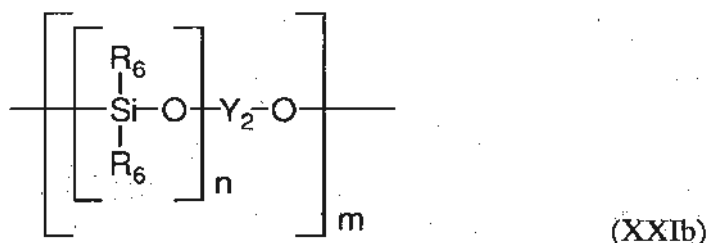
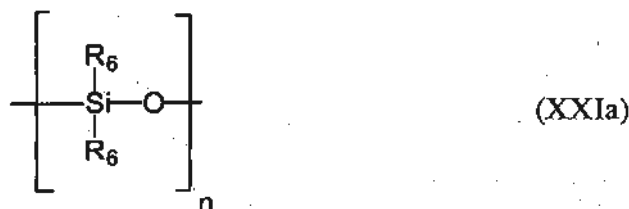
Además, el enlace entre los bloques A y B tiene la estructura de



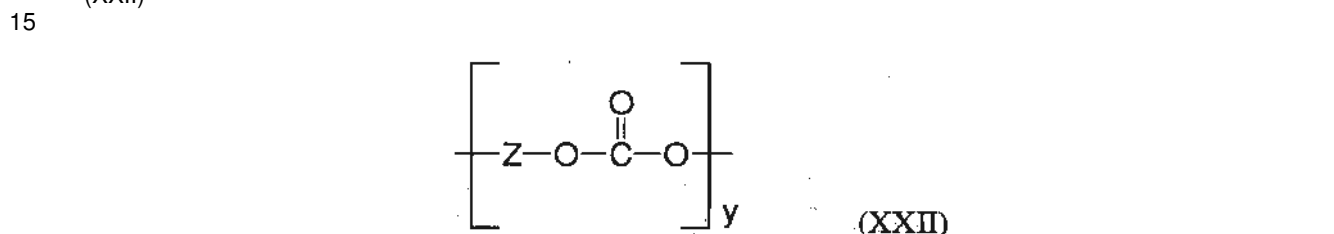
30

en la que R₆ es un grupo alquilo C1-C20 monovalente, alquilarilo o arilo, Y₁ es un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo, bisarilo, bisalquilarilo, bisoxialquilarilo e Y₂ es un grupo alquilo divalente, arilo C6-C30, bisarilo, bisarilalquilo o bisariloxi de los bloques de policarbonato, polisulfona o poliéster (B), específicamente, Y₁ e Y₂ son un grupo arilo C6-C30 o alquilarilo.

5 En conexión con el copolímero de bloques de polidiorganosiloxano-poliorgano (A-B)_n preferido de la invención, el bloque A viene representado por medio de la fórmula general (XXIa) o (XXIb)



10 en las que n es un número de 10 a 400, específicamente de 15 a 80, más específicamente de 15 a 50, m es un número de 1 a 10, R₆ es un grupo alquilo C1-C20 monovalente, alquilarilo o arilo, e Y₂ es un grupo alquilo divalente, arilo C6-C30, bisarilo, bisarilalquilo o bisariloxi, y el bloque B viene representado por medio de la fórmula general (XXII)



en la que Z es un grupo arilo C6-C30 divalente, bisarilalquilo o bisariloxi e y es un número entre 2 y 150.

20 Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren, pero en ningún modo limiten el alcance de la presente invención. Todos los porcentajes están en peso, basándose en el peso total de la composición y todas las temperaturas están en grados Celsius a menos que se afirme explícitamente lo contrario.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

30 Se introdujeron 300 g de tolueno y 890 g de octametilciclotetrasiloxano, 33,0 g de hidroquinona y 36 g de propiléster de ácido hidroxibenzoico en un matraz de reacción equipado con un agitador magnético, termómetro y condensador de reflujo con un separador de agua. Después de someter a inertización el matraz por medio de purga con nitrógeno, se añadieron 0,9 g de ácido sulfúrico concentrado y 0,45 g de ácido perfluorobutanossulfónico y se calentaron los contenidos a reflujo. Trascurridas 4 horas a reflujo se habían recogido un total de 7,0 g de agua y el separador de agua. Se enfrió la reacción a una temperatura por debajo de 100 °C y se añadieron 10 g de carbonato de sodio. Se agitó la mezcla a 100 °C durante 3 horas. Un ensayo encontró menos de 2 ppm de ácido residual. Se retiraron el disolvente y los volátiles por medio de destilación a 150 °C y < 10 mbar. Se enfrió el producto a una temperatura por debajo de 30 °C y se filtró a través de un filtro Seitz K300 para retirar las sales de neutralización. El producto resultante tenía las siguientes características:

40 Viscosidad (23 °C): 197 mPas

% de sólidos (160 °C, 15 minutos): 93,8 %

RMN ¹H (encontrado): C₃H₇O-C(=O)-C₆H₄-O[(Si(Me₂)O)_{36,7}]_{1,95}-C₆H₄-C(=O)-OC₃H₇

5 Ejemplo 2

Se introdujeron 300 g de tolueno y 740 g de octametilciclotetrasiloxano, 74 g de etiléster de ácido p-hidroxibenzoico en un matraz de reacción equipado con un agitador magnético, termómetro y condensador de reflujo con un separador de agua. Después de someter a inertización el matraz por medio de purga con nitrógeno, se añadieron 0,8 g de ácido sulfúrico concentrado y 0,4 g de ácido perfluorobutanosulfónico y se calentaron los contenidos a reflujo. Trascorridas 4 horas a reflujo se habían recogido un total de 3,8 g de agua y el separador de agua. Se enfrió la reacción a una temperatura por debajo de 100 °C y se añadieron 10 g de carbonato de sodio. Se agitó la mezcla a 100 °C durante 3 horas. Un ensayo encontró menos de 2 ppm de ácido residual. Se retiraron el disolvente y los volátiles por medio de destilación a 150 °C y < 15 mbar. Se enfrió el producto a una temperatura por debajo de 30 °C y se filtró a través de un filtro Seitz K300 para retirar las sales de neutralización. El producto resultante tenía las siguientes características:

Viscosidad (23 °C): 47 mPas

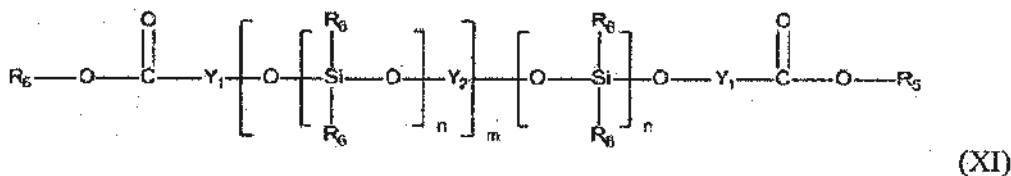
20 % de sólidos (160 °C, 15 minutos): 88,3 %

RMN ¹H (encontrado): CH₃CH₂O-C(=O)-C₆H₄-O[(Si(Me₂)O)₄₀]-C₆H₄-C(=O)-OCH₂CH₃.

25 Mientras que se ha descrito la invención anterior con referencia a sus realizaciones específicas, resulta evidente que se pueden llevar a cabo muchos cambios, modificaciones y variaciones sin que ello suponga apartarse del concepto de la invención divulgado en la presente memoria. Por consiguiente, se pretende abarcar todos los cambios, modificaciones y variaciones que se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

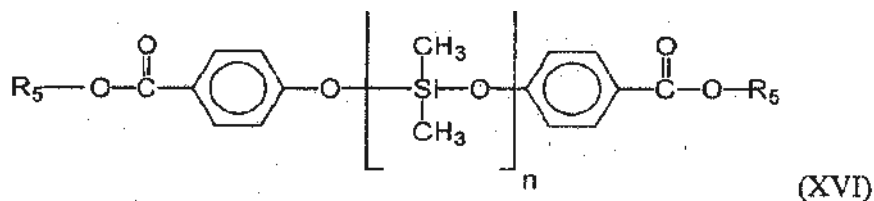
REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene (a) un polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster y (b) un compuesto bisfenólico o un oligómero de compuesto bisfenólico, en donde el polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster es un compuesto de fórmula general (XI):



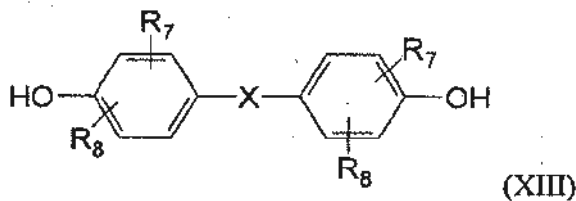
en la que Y₁ y Y₂ son de manera independiente un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo o ariloxi, R₅ y R₆ son de manera independiente grupos alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo, n tiene un valor de 10 a 400, y m tiene un valor de 0 a 10.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster es de fórmula general (XVI)

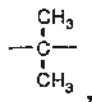


en la que R₅ es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo, y n tiene un valor entre 10 y 100.

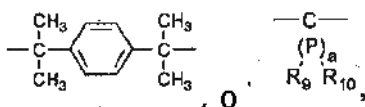
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el compuesto bisfenólico es de fórmula general (XIII):



en la que R₇ y R₈ se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C8, cicloalquilo C5 o C6, arilo C6 a C10 y aralquilo C7 a C12, y X es un enlace sencillo -CH₂-,

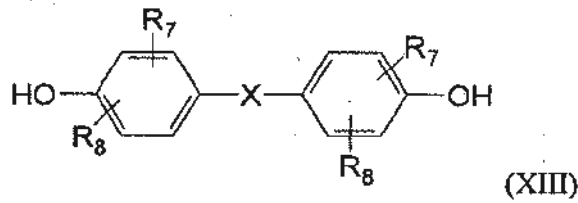


O, S, SO₂,

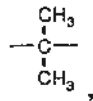


en la que a es un número entero de 4 a 7, R₉ y R₁₀ son de forma independiente hidrógeno, o alquilo C1-C6, P es carbono, provisto en al menos un átomo de carbono de anillo, R₉ y R₁₀ ambos representan alquilo C1-C6.

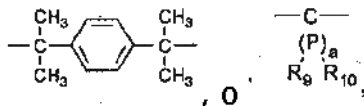
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el oligómero de compuesto bisfenólico es un oligómero de policarbonato, polisulfona o poliéster de un compuesto de fórmula general (XIII)



5 en la que R₇ y R₈ se seleccionan de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, halógeno, alquilo C1 a C8, cicloalquilo C5 o C6, arilo C6 a C10 y aralquilo C7 a C12, y X es un enlace sencillo -CH₂-,

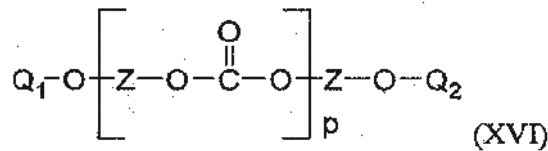


O, S, SO₂,



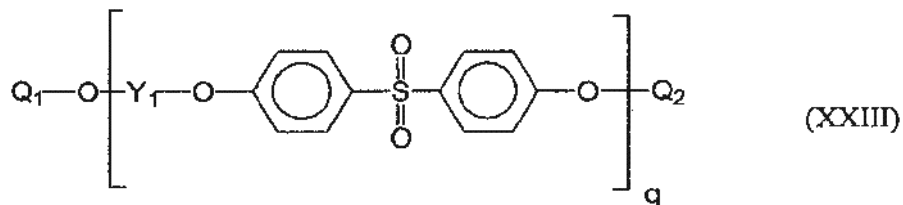
10 en la que a es un número entero de 4 a 7, R₉ y R₁₀ son de forma independiente hidrógeno, o alquilo C1-C6, P es carbono, provisto en al menos un átomo de carbono de anillo, R₉ y R₁₀ ambos representen alquilo C1-C6.

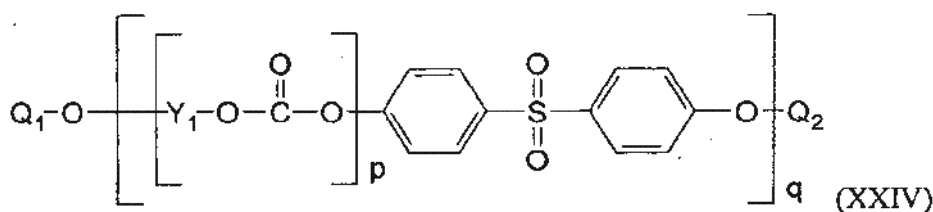
15 5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el oligómero de compuesto bisfenólico es de fórmula general (XVI)



20 en la que Z es un grupo arilo C6-C30 divalente, bisarilalquilo o bisariloxi, p es un número entre 2 y 150, Q₁ y Q₂ son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo -C(=O)-OX, y X es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo.

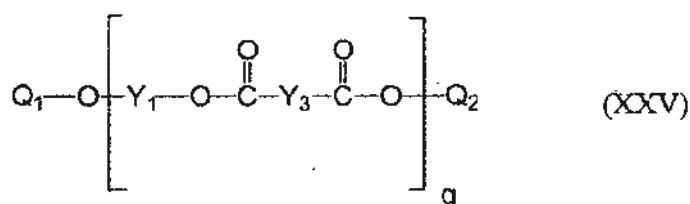
6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el oligómero de compuesto bisfenólico es un oligómero de polisulfona del compuesto bisfenólico (XIII) que tiene las fórmulas generales (XXIII) o fórmula (XXIV)





5 en la que Y₁ es un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo o ariloxi, p y q son de forma independiente entre 1 y 150, Q₁ y Q₂ son cada uno de forma independiente hidrógeno o un grupo -C(=O)-OX y X es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo.

7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el oligómero de compuesto bisfenólico es un oligómero de poliéster del compuesto bisfenólico (XIII) que tiene la fórmula general (XXV):

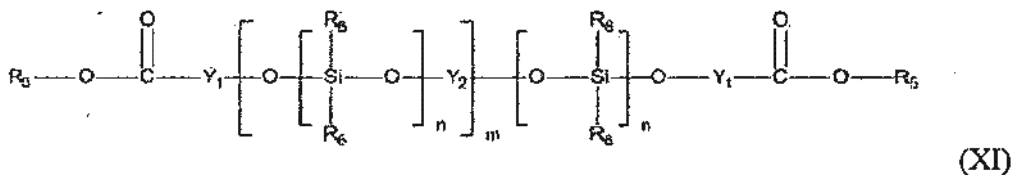


10 en la que Y₁ e Y₃ son cada uno de forma independiente un grupo arilo C6-C30, alquilo, alquilarilo o ariloxi, q es entre 2 y 150, Q₁ y Q₂ son cada uno de forma independiente hidrógeno, un grupo alquilo C1 a C20, alquilarilo, arilo o -C(=O)-OX y X es un grupo alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo.

15 8. El proceso de la reivindicación 1 en el que (a) el polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster y (b) el compuesto bisfenólico o el oligómero de compuesto bisfenólico se condensan conjuntamente con fosgeno en las condiciones de reacción de un proceso de interfase de dos fases.

20 9. El proceso de la reivindicación 1, en el que (a) el polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster y (b) el compuesto bisfenólico o el oligómero de compuesto bisfenólico se condensan conjuntamente en las condiciones de reacción de un proceso de fusión libre de disolvente.

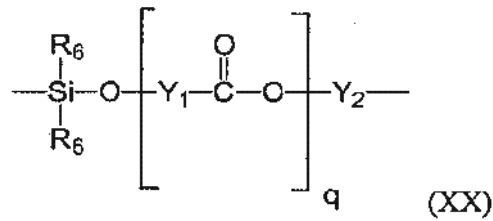
25 10. Un proceso para la producción de un copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano que comprende hacer reaccionar una mezcla de reacción que contiene (a) el producto de reacción de un polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster, en donde el polidiorganosiloxano con funcionalidad de éster es un compuesto de fórmula general (XI):



30 en la que Y₁ y Y₂ son de manera independiente un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo o ariloxi, R₅ y R₆ son de manera independiente grupos alquilo C1-C20, alquilarilo o arilo, n tiene un valor de 10 a 400, y m tiene un valor de 0 a 10, y un primer compuesto bisfenólico y (b) un segundo compuesto bisfenólico o un oligómero de compuesto bisfenólico.

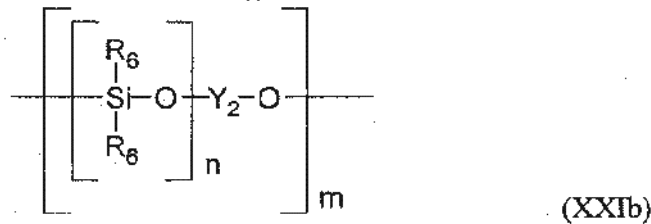
35 11. Un copolímero de bloques de polisiloxano-poliorgano (A-B)_n que comprende bloques de polidiorganosiloxano (A) con de 10 a 400 unidades de diorganosiloxano y bloques de policarbonato, polisulfona y/o poliéster (B) con de 2 a 150 grupos bisoxiorgano, en los que al menos el 50 % de los bloques (A) y (B) están conectados por un enlace de éster de la estructura (XX)

40

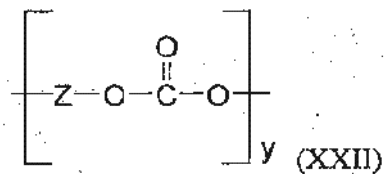


5 en la que q es de 1 a 20, R₆ es un grupo alquilo C1-C20 monovalente, alquilarilo o arilo, Y₁ es un grupo arilo C6-C30 divalente, alquilo, alquilarilo, bisarilo, bisalquilarilo, bisoxialquilarilo e Y₂ es un grupo alquilo C6-C30 divalente terminal, arilo, bisarilo, bisarilalquilo o bisariloxi de los bloques poliméricos de policarbonato, polisulfona o poliéster (B).

10 12. El copolímero de bloques (A-B)_n de polisiloxano-poliorgano de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el bloque A de polisiloxano viene representado por medio de las fórmulas generales (XXIa) o (XXIb)

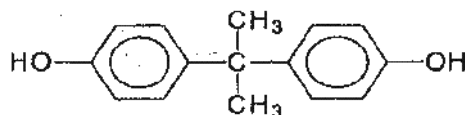


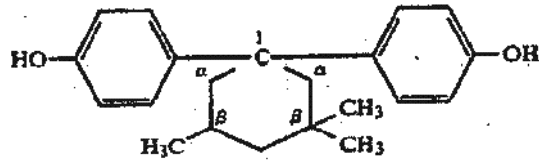
15 en las que n = de 10 a 400 y m = de 1 a 10, R₆ es un grupo alquilo C1-C20 monovalente, alquilarilo o arilo, Y₂ es un grupo alquilo divalente, arilo C6-C30, bisarilo, bisarilalquilo o bisariloxi, y el bloque poliorgano B viene representado por medio de la fórmula general (XXII)



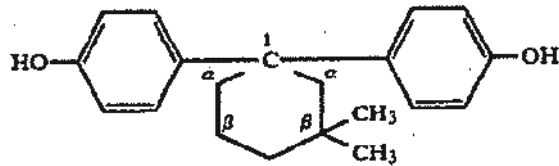
20 en la que Z es un grupo arilo C6-C30 divalente, bisarilalquilo o bisariloxi, e y es un número entre 2 y 150.

25 13. Un copolímero de bloques (A-B)_n de polisiloxano-poliorgano de acuerdo con la reivindicación 12, en el que al menos un 90 % del bloque de polisiloxano (A) es un polisiloxano de estructuras generales (XXIa) o (XXIb), en donde n es un número entre 10 y 100 y m es un número entre 1 y 5, R₆ es un grupo metilo, e Y₂ es un grupo arilo y el bloque poliorgano (B) es al menos un 90 % policarbonato de la estructura general (XXII) en donde los grupos Z se preparan a partir de un compuesto bisfenólico seleccionado entre el grupo que consiste en





y

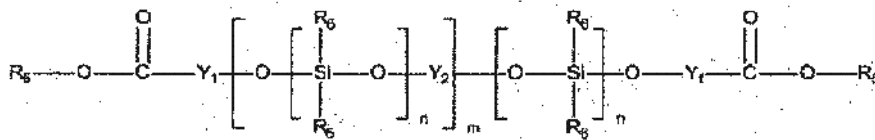


5

e y es un número entre 5 y 100.

14. Un polisiloxano con funcionalidad de éster de fórmula general (XI):

10

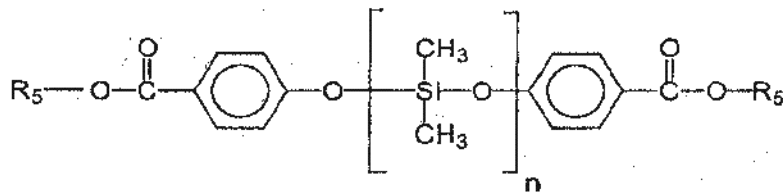


(XI)

en la que Y₁ y Y₂ son cada uno de manera independiente un grupo arilo C₆-C₃₀ divalente, alquilo, alquilarilo o ariloxi, R₅ y R₆ son de manera independiente grupos alquilo C₁-C₂₀, alquilarilo o arilo, n tiene un valor de 10 a 400, y m tiene un valor de 0 a 10.

15

15. El polisiloxano con funcionalidad de éster de la reivindicación 14, en el que el polidiorganosiloxano es de fórmula general (XVI)



(XVI)

20

en la que R₅ es un grupo alquilo C₁-C₂₀, alquilarilo o arilo, y n tiene un valor entre 10 y 100.