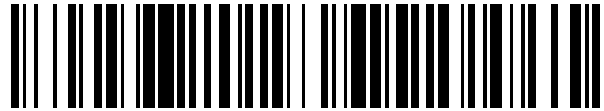


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 551 730**

51 Int. Cl.:

C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.11.2008 E 08848821 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2213695**

54 Título: **Diol de policarbonato con facilidad de estabilización de la reacción**

30 Prioridad:

16.11.2007 JP 2007297407

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

23.11.2015

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105, KANDA JINBOCHO, CHIYODA-KU
TOKYO 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**MASUBUCHI, TETSUO y
UENO, EIZABURO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 551 730 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

Diol de policarbonato con facilidad de estabilización de la reacción.

5 SECTOR TÉCNICO

La presente invención se refiere a un diol de policarbonato adecuado como material constituyente de materiales de recubrimiento y, además, como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y similares. Particularmente, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como materia prima para materiales de recubrimiento, la presente invención se refiere a un diol de policarbonato que puede proporcionar una película de recubrimiento que no presenta sensación de rugosidad, originada por las sustancias gelatinosas finas, ni sensación de pegajosidad, originada por las sustancias de bajo peso molecular, y que tiene, además, comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y adhesivos, la presente invención se refiere a un diol de policarbonato que estabiliza fácilmente la reacción y puede proporcionar un poliuretano y a un elastómero termoplástico con comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor, excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto, y una elevada flexibilidad.

20 TÉCNICA ANTERIOR

Se conoce, por ejemplo, que los dioles de policarbonato son un material con una resistencia a la hidrólisis, una resistencia a la luz, una resistencia a la degradación oxidativa, una resistencia al calor y similares, excelentes, y que pueden utilizarse como un segmento blando en poliuretanos, elastómeros termoplásticos y similares. Sin embargo, dado que un diol de policarbonato que utiliza el 1,6-hexanodiol como materia prima es altamente cristalino, el diol de policarbonato no se puede utilizar como materia prima para materiales de recubrimiento. A fin de resolver estos problemas, se da a conocer un diol de copolicarbonato alifático que utiliza dos o más tipos de dioles. Entre los mismos, llama particularmente la atención un diol de copolicarbonato alifático que utiliza 1,5-pentanodiol como diol de policarbonato que tiene una cristalinidad baja, y que puede proporcionar un poliuretano y a un elastómero termoplástico con una flexibilidad y una recuperación elástica excelentes (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 1).

En el caso de utilizar un diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos, fibras elásticas de uretano y similares, o como material constituyente para materiales de recubrimiento, adhesivos y similares, el diol de policarbonato se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo, tal como un isocianato. En este caso, es muy importante estabilizar la reacción entre el compuesto que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo y el diol de policarbonato con vistas a la producción y la calidad del producto. Un diol de policarbonato se macromoleculariza fácilmente mediante la reacción mencionada anteriormente y, a fin de obtener el peso molecular deseado, convencionalmente es necesaria una alta tecnología para controlar la reacción. Además, surge el problema de que el diol de policarbonato se macromoleculariza parcialmente y produce un gel fino, lo que supone un problema para la calidad del producto. Por otro lado, en el caso de una velocidad de reacción baja, dado que apenas tiene lugar la macromolecularización y la distribución de pesos moleculares se amplía, surgen también problemas de pegajosidad de la superficie debida a sustancias de bajo peso molecular y por el empeoramiento de las propiedades físicas, tales como la resistencia y la recuperación al impacto.

Con el propósito de controlar la velocidad de reacción en la reacción mencionada anteriormente, hasta el momento se han dado a conocer diversos tipos de dioles de policarbonato y procedimientos de fabricación de los mismos. Por ejemplo, se ha dado a conocer un procedimiento de fabricación de un diol de policarbonato de reactividad estabilizada utilizando un carbonato que tiene un contenido de humedad que no sea mayor de 15 ppm como materia prima (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 2). Dicho procedimiento requiere un proceso de deshidratación del carbonato y, además, no puede proporcionar un resultado suficiente en la estabilización de la reacción en algunos casos.

Por otro lado, como procedimientos que prestan atención a los terminales de los dioles de policarbonato, se dan a conocer, por ejemplo, procedimientos para la fabricación de un diol de policarbonato cuyos terminales están casi completamente constituidos por grupos hidroxilo mediante la utilización de un carbonato de dialquilo o un carbonato de diarilo y un compuesto polihidroxilo como materias primas (véase DOCUMENTOS DE PATENTE 3 y 4). Estos procedimientos pretenden resolver el problema de que, en el caso de fabricar un diol de policarbonato utilizando un carbonato de dialquilo o un carbonato de diarilo como materia prima de tipo carbonato, los grupos alquilo o los grupos arilo originados a partir del carbonato permanecen en los terminales poliméricos, por lo que se fabrica un diol de policarbonato cuyos terminales poliméricos son casi exclusivamente grupos hidroxilo. Sin embargo, los DOCUMENTOS DE PATENTE 3 y 4 no describen el tipo de grupo hidroxilo presente en el terminal polimérico ni el control del mismo, ni tampoco se refieren al control de la reacción entre el diol de policarbonato con un compuesto que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo.

Además, se ha dado a conocer un diol de policarbonato con una elevada proporción de OH primarios terminales (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 5). Sin embargo, en el caso de una elevada proporción de OH primarios

terminales, surge el problema de que, con frecuencia, la velocidad de reacción resulta demasiado alta y el diol de policarbonato se macromoleculariza parcialmente y produce un gel fino. También se ha dado a conocer un diol de policarbonato cuya proporción de grupos hidroxilo de terminales poliméricos se ajusta a un valor especificado (véase el DOCUMENTO DE PATENTE 6). Sin embargo, con la proporción de grupos hidroxilo de los terminales poliméricos dada a conocer, en algunos casos no se puede fabricar un poliuretano de alto peso molecular; y, en los DOCUMENTOS DE PATENTE 5 y 6 sólo se especifica la proporción de grupos hidroxilo de los terminales poliméricos y no se facilita ninguna descripción con respecto a la presencia de grupos hidroxilo primarios entre los grupos hidroxilo.

Tal como se ha descrito anteriormente, las tecnologías actuales no pueden presentar ningún diol de policarbonato que pueda proporcionar una película de recubrimiento que no presente sensación de rugosidad, originada por las sustancias gelatinosas finas, ni sensación de pegajosidad, originada por las sustancias de bajo peso molecular, y que tenga, además, comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, dichas tecnologías tampoco pueden presentar un diol de policarbonato que estabilice fácilmente la reacción y que pueda proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico con comportamientos bien equilibrados, incluyendo resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor; excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto; y una flexibilidad elevada.

DOCUMENTO DE PATENTE 1: Patente japonesa nº 1822688

DOCUMENTO DE PATENTE 2: JP 2006-176704 A

DOCUMENTO DE PATENTE 3: Patente de U.S.A. nº 7112693

DOCUMENTO DE PATENTE 4: Patente japonesa nº 3724561

DOCUMENTO DE PATENTE 5: Patente japonesa nº 3874664

DOCUMENTO DE PATENTE 6: JP 2006-104253 A

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCIÓN

PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un diol de policarbonato adecuado como material constituyente de materiales de recubrimiento y, además, como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y similares. Particularmente, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como material constituyente de materiales de recubrimiento, la presente invención tiene como objetivo dar a conocer un diol de policarbonato que puede proporcionar una película de recubrimiento que no presenta sensación de rugosidad, originada por las sustancias gelatinosas finas, ni sensación de pegajosidad, originada por las sustancias de bajo peso molecular, y que tiene, además, comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos, la presente invención tiene como otro objetivo dar a conocer un diol de policarbonato que estabiliza fácilmente la reacción y puede proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico con comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor; excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto; y una flexibilidad elevada.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

Como resultado de los exhaustivos estudios llevados a cabo para resolver los problemas mencionados anteriormente, los presentes inventores han descubierto que, en un diol de policarbonato que contiene unidades repetitivas representadas por la siguiente fórmula (A) y grupos hidroxilo terminales, ajustar la proporción de OH primarios terminales dentro de un intervalo especificado puede estabilizar la reactividad del diol de policarbonato con un compuesto que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo. Dicho descubrimiento ha dado lugar a la presente invención.

Es decir, la presente invención está definida en las reivindicaciones 1 a 7.

RESULTADOS DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un diol de policarbonato adecuado como material constituyente de materiales de recubrimiento y, además, como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y similares. Particularmente, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como material constituyente de materiales de recubrimiento, la presente invención tiene como ventaja que es capaz de proporcionar un diol de policarbonato que puede proporcionar una película de recubrimiento que no presenta sensación de rugosidad, originada por las sustancias gelatinosas finas, ni sensación de pegajosidad, originada por las sustancias de bajo peso molecular, y

que tiene, además, comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y adhesivos, la presente invención tiene como otra ventaja el hecho de que es capaz de proporcionar un diol de policarbonato que estabiliza fácilmente la reacción y puede proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico con comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor; excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto; y una flexibilidad elevada.

MEJOR MODO DE LLEVAR A CABO LA INVENCION

A continuación, se describe con detalle la presente invención.

En el caso de utilizar un diol de policarbonato como material constituyente de materiales de recubrimiento, se utiliza un agente de curado con un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo, tal como un isocianato. La estabilización de la reacción entre un compuesto de este tipo y el diol de policarbonato es muy importante. Tal como se muestra en "Stabilization and Anti Degradation Measures and New Purposive Modification Technology of Polyurethane" (Technical Information Institute Co., Ltd., 2004, p. 325, (en japonés)) (Estabilización y medidas antidegradación y nueva tecnología de modificación deliberada del poliuretano) (Instituto de información técnica), se conoce que un grupo OH primario tiene una mayor reactividad con un isocianato que un grupo OH secundario o similar. Una gran cantidad de grupos OH primarios en los terminales moleculares de un diol de policarbonato dificulta la estabilización de la reacción y, dependiendo del tipo de agente de curado y del estado de secado, surge el problema de que el diol de policarbonato se macromoleculariza parcialmente y produce un gel fino que afecta a la suavidad de la superficie de la película de recubrimiento. Por el contrario, con una pequeña cantidad de grupos OH primarios en los terminales moleculares de un diol de policarbonato, surge el problema de que la reacción se retrasa y el tiempo de secado se prolonga. Además, dado que la distribución de pesos moleculares se amplía, en algunos casos permanece en la película de recubrimiento una sensación de pegajosidad debida a las sustancias de bajo peso molecular. En la presente invención, se ha encontrado un valor óptimo para la proporción de OH primarios terminales en un diol de policarbonato, valor que permite obtener una película de recubrimiento con comportamientos bien equilibrados, incluyendo resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor, sin ocasionar los problemas mencionados anteriormente.

Además, en el caso de utilizar un diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos, fibras elásticas de uretano y similares, el diol de policarbonato se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional que reacciona con un grupo hidroxilo, tal como un isocianato. En el caso de utilizar el diol de policarbonato según la presente invención, es posible estabilizar la reacción de un compuesto de este tipo con el diol de policarbonato, y no se produce gel fino y una pequeña cantidad de sustancias de bajo peso molecular. Por consiguiente, se pueden obtener un poliuretano y un elastómero termoplástico que no presentan sensación de rugosidad ni pegajosidad en sus superficies, y que tienen, además, comportamientos bien equilibrados, incluyendo resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor; excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto; y una flexibilidad elevada.

En la presente invención, proporción de OH primarios terminales significa un valor que se calcula mediante la siguiente fórmula (1) a partir de valores de áreas de pico de un cromatograma obtenido sometiendo una solución recuperada a análisis por cromatografía de gases (CG), en el que la solución recuperada se obtiene por calentamiento de un diol de policarbonato (de 70 g a 100 g) a una presión no mayor de 0,4 kPa y a una temperatura comprendida entre 160°C y 200°C, con agitación, a fin de obtener una fracción de una cantidad comprendida aproximadamente entre el 1% y el 2% en peso del diol de policarbonato, es decir, una fracción de aproximadamente 1 g (de 0,7 g a 2 g), y recuperando la fracción mediante la utilización de aproximadamente 100 g (de 95 g a 105 g) de etanol como disolvente.

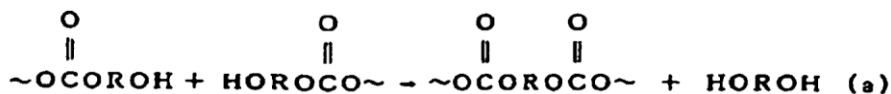
$$\text{Proporción de OH primario terminal (\%)} = B/A \times 100 \quad (1)$$

A: suma de las áreas de pico de los alcoholes (excluyendo etanol), incluidos los dioles

B: suma de las áreas de pico de los dioles que tienen grupos OH primarios en sus dos terminales

La proporción de OH primario terminal es la proporción de grupos OH primarios con respecto al total de grupos terminales del diol de policarbonato. Es decir, tal como se ha descrito anteriormente, el calentamiento de un diol de policarbonato a una presión no mayor de 0,4 kPa y a una temperatura comprendida entre 160°C y 200°C hace que las partes terminales del diol de policarbonato se desprendan como alcoholes, los cuales se evaporan y se obtienen como una fracción (véase la siguiente fórmula (a)).

[Fórmula 4]



5 (En la fórmula, R representa un hidrocarburo.)

La proporción de dioles cuyos dos terminales son grupos OH primarios con respecto al total de alcoholes presentes en la fracción es la proporción de OH primario terminal.

10 La proporción de OH primario terminal del diol de policarbonato, según la presente invención, está comprendida entre el 96% y el 98,5%. Si la proporción de OH primario terminal está comprendida dentro del intervalo indicado anteriormente, en caso de utilizarse el diol de policarbonato como material constituyente de materiales de recubrimiento, independientemente del tipo de agente de curado y del estado de secado, se puede obtener una película de recubrimiento que no presenta ninguna sensación de rugosidad, originada por las sustancias gelatinosas
 15 finas, ni ninguna sensación de pegajosidad, originada por las sustancias de bajo peso molecular, y que tiene comportamientos bien equilibrados, incluyendo resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, en el caso de utilizar el diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y similares, dicho diol de policarbonato estabiliza la reacción y no se macromoleculariza parcialmente, ni produce gel fino, y puede proporcionar un producto con excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al
 20 impacto, y una elevada flexibilidad. Si la proporción de OH primario terminal es mayor del 98,5%, dependiendo del tipo de agente de curado y del estado de secado, se produce un gel fino de alto peso molecular y se genera una sensación de rugosidad en la película de recubrimiento. Por el contrario, con una proporción de OH primario terminal menor del 96%, con frecuencia se requiere un período más largo para el secado y, dado que la distribución de pesos moleculares se amplía, con frecuencia se genera una sensación de pegajosidad en la película de recubrimiento
 25 debida a las sustancias de bajo peso molecular. En el caso de que la proporción de OH primario terminal esté comprendida entre el 96% y el 98,5%, apenas se producen los problemas mencionados anteriormente. El caso de que la proporción de OH primario terminal esté comprendida entre el 97% y el 98,5% es el más preferente.

30 El procedimiento para la fabricación del diol de policarbonato, según la presente invención, no está especialmente limitado. El diol de policarbonato se puede fabricar mediante uno de entre diversos procedimientos, por ejemplo, los citados en Schnell, Polymer Reviews, (Revista de polímeros) vol. 9, p. 9-20 (1994).

35 El diol de policarbonato, según la presente invención, se fabrica utilizando 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como materias primas de tipo diol. Además de estos dioles, se pueden utilizar como materia o materias primas uno o dos o más diol o dioles distintos, seleccionados entre dioles sin cadena lateral, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-dodecanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol; dioles que tienen una cadena lateral, tales como 2-metil-1,8-octanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-1,5-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; y dioles cíclicos, tales como 1,4-ciclohexanodimetanol y 2-bis(4-hidroxiclohexil)-propano. La cantidad no está especialmente limitada, siempre que se satisfaga la proporción de las unidades repetitivas indicada en la presente invención.

45 También se puede utilizar un compuesto que tenga no menos de 3 grupos hidroxilo en una molécula, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilopropano, hexanotriol y pentaeritritol, dentro de un intervalo que no afecte a los comportamientos del diol de policarbonato, según la presente invención. La utilización de una cantidad excesiva de dicho compuesto que tenga no menos de 3 grupos hidroxilo en una molécula da lugar a reticulación, lo que provoca la gelificación durante la reacción de polimerización del policarbonato. Por consiguiente, el compuesto que tenga no menos de 3 grupos hidroxilo en una molécula tiene, preferentemente, entre el 0,1% y el 5% en peso, y más preferentemente entre el 0,1% y el 2% en peso, con respecto a la cantidad total de dioles utilizados como materia
 50 prima.

Según la presente invención, los carbonatos para el diol de policarbonato incluyen carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo y carbonato de dibutilo; los carbonatos de diarilo, tales como el carbonato de difenilo; y los carbonatos de alquileo, tales como carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 1,3-butileno y carbonato de 1,2-pentileno. Un carbonato, o no menos de dos carbonatos, de entre los anteriores se pueden utilizar como materia o materias primas. En el caso de utilizar un carbonato de dialquilo y/o un carbonato de diarilo, dependiendo de condiciones como la proporción de carga entre el diol y el carbonato, puede obtenerse fácilmente un diol de policarbonato con una proporción de OH primarios terminales según la presente invención, lo que resulta preferente.
 55 Desde el punto de vista de la fácil disponibilidad y de la facilidad de establecimiento de las condiciones para la reacción de polimerización, es más preferente la utilización de carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de difenilo o carbonato de dibutilo.

En la fabricación del diol de policarbonato, según la presente invención, se puede añadir un catalizador o no. En el caso de añadir un catalizador, éste puede ser seleccionado entre los catalizadores habituales de transesterificación sin limitaciones específicas. Los catalizadores utilizados son, por ejemplo, metales tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, aluminio, titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico y cerio, y las sales, alcóxidos y compuestos orgánicos de los mismos. Son especialmente preferentes los compuestos de titanio, estaño o plomo. Habitualmente, la cantidad utilizada de catalizador está comprendida entre el 0,00001% y el 0,1% del peso del diol de policarbonato.

Como ejemplo del procedimiento de fabricación, se describirá un procedimiento que utiliza carbonato de dimetilo como carbonato. La fabricación del diol de policarbonato se lleva a cabo en dos etapas. Se mezclan un diol y carbonato de dimetilo en una proporción comprendida entre 20:1 y 1:10 en proporción molar, y se hacen reaccionar a presión normal o a presión reducida, a una temperatura comprendida entre 100°C y 300°C; y el metanol producido se elimina como una mezcla con carbonato de dimetilo para obtener un diol de policarbonato de bajo peso molecular. A continuación, se somete el diol de policarbonato de bajo peso molecular a autocondensación mientras se eliminan el diol y el carbonato de dimetilo sin reaccionar, calentando a una temperatura comprendida entre 160°C y 250°C, a presión reducida, a fin de obtener un diol de policarbonato con un peso molecular predeterminado.

El diol de policarbonato que tiene la proporción de OH primario terminal según la presente invención se puede obtener seleccionando un procedimiento, o combinando procedimientos adecuadamente, a partir de las condiciones de polimerización, incluidas la pureza del diol de materia prima, la temperatura y el tiempo, y además, en el caso de utilizar un carbonato de dialquilo y/o un carbonato de diarilo como carbonato, a partir de condiciones tales como la proporción de carga entre el diol y el carbonato. El 1,5-pentanodiol obtenido industrialmente contiene entre el 0,2% y el 2% en peso, respectivamente, de 1,5-hexanodiol y 1,4-ciclohexanodiol, como impurezas que tienen un grupo hidroxilo secundario. Por otro lado, el 1,6-hexanodiol obtenido industrialmente contiene entre el 0,1% y el 2% en peso de impurezas que tienen un grupo hidroxilo secundario, tal como el 1,4-ciclohexanodiol. Dado que estos dioles que tienen un grupo hidroxilo secundario tienen una baja reactividad de transesterificación en la fabricación de un diol de policarbonato, los dioles tienden a convertirse en un grupo terminal del diol de policarbonato, lo que da lugar a un diol de policarbonato que tiene un grupo hidroxilo secundario en un terminal. Además, en el caso de utilizar un carbonato de dialquilo y/o un carbonato de diarilo como carbonato, si la reacción se lleva a cabo disponiendo un diol y un carbonato en una proporción estequiométrica o casi estequiométrica, de acuerdo con el peso molecular del diol de policarbonato que se desea obtener, los grupos alquilo o los grupos arilo originados a partir del carbonato tienden a permanecer en los terminales del diol de policarbonato. Así, ajustando la cantidad de los dioles con respecto a los carbonatos a un valor entre 1,01 y 1,30 veces la cantidad estequiométrica pueden disminuir los terminales de grupo alquilo o grupo arilo que permanecen en los terminales del diol de policarbonato, y hacer que los terminales sean grupos hidroxilo. Además, a veces, las reacciones secundarias hacen que los terminales del diol de policarbonato sean grupos vinilo y, en el caso de utilizar, por ejemplo, carbonato de dimetilo como carbonato, sean ésteres de metilo o éteres de metilo. Generalmente, las reacciones secundarias se producen con más facilidad a una temperatura de reacción elevada y con un tiempo de reacción más prolongado.

El control de la proporción de OH primario terminal se lleva a cabo, preferentemente, de modo que los terminales moleculares distintos de los de la proporción de OH primario terminal predeterminada se conviertan en grupos hidroxilo secundarios. En el caso de que un terminal de un diol de policarbonato sea un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo vinilo originado a partir del carbonato, el diol de policarbonato actúa como finalizador de cadena en la reacción del diol de policarbonato con un agente de reticulación que reacciona con un grupo hidroxilo, tal como un isocianato. Por consiguiente, la distribución de pesos moleculares se amplía y, en algunos casos, se genera una sensación de pegajosidad en la superficie. En algunos casos, se perjudica la resistencia y la recuperación al impacto del poliuretano y del elastómero termoplástico.

En la presente invención, el término proporción de OH secundario terminal significa un valor calculado mediante la siguiente fórmula (2), a partir de los valores de área de pico de un cromatógrafo obtenido mediante el mismo análisis que para la proporción de OH primario terminal.

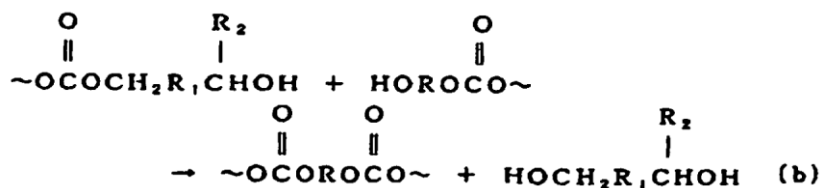
$$\text{Proporción de OH secundario terminal (\%)} = C/A \times 100 \quad (2)$$

A: suma de las áreas de pico de los alcoholes (excluido el etanol), incluidos los dioles

C: suma de las áreas de pico de los dioles que tienen, como mínimo, un grupo hidroxilo secundario

En el caso de que un terminal polimérico sea un grupo hidroxilo secundario, un diol en el que un grupo hidroxilo de, como mínimo, un terminal es secundario abandona el terminal polimérico (véase la siguiente fórmula (b)).

[Fórmula 5]



5 (En la fórmula, R, R₁ y R₂ representan, cada uno, un hidrocarburo.)

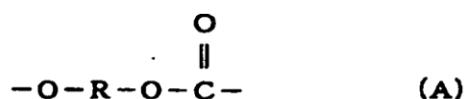
La proporción de dioles en los que, como mínimo, un grupo hidroxilo es secundario con respecto al total de alcoholes de la fracción es la proporción de OH secundario terminal.

10 Según la presente invención, en el diol de policarbonato, la suma de la proporción de OH primario terminal y la proporción de OH secundario terminal no es inferior al 99,0%. Si la suma de la proporción de OH primario terminal y la proporción de OH secundario terminal no es inferior al 99,0%, no se producen sustancias de bajo peso molecular en una gran cantidad y no se genera ninguna sensación de pegajosidad en la película de recubrimiento, lo cual resulta preferente. Además, la distribución de pesos moleculares del poliuretano o el elastómero termoplástico no se amplía, y la resistencia y la recuperación al impacto no disminuyen, lo que resulta preferente. Si la suma de la proporción de OH primario terminal y la proporción de OH secundario terminal no es inferior al 99,0%, independientemente del tipo de agente de curado y del estado de secado, no se da ninguna sensación de pegajosidad en la película de recubrimiento y, asimismo, en el caso de utilizar el diol de policarbonato como materia prima para obtener un poliuretano o un elastómero termoplástico, se puede obtener un producto con el peso molecular deseado sin que el mismo se vea influenciado por el isocianato utilizado y las condiciones de reacción, lo que resulta más preferente. En el caso en que, la suma de la proporción de OH primario terminal y la proporción de OH secundario terminal no es inferior al 99,5% es el más preferente.

25 Con el fin de controlar la proporción de OH primario terminal y/o la proporción de OH secundario terminal, se puede añadir, según se requiera, un diol con un grupo hidroxilo secundario. Dicho diol con un grupo hidroxilo secundario se puede añadir a una materia prima, en el curso de la fabricación del diol de policarbonato o después de alcanzar un peso molecular predeterminado. En un procedimiento en el que se añade un diol con un grupo hidroxilo secundario a un diol de policarbonato obtenido, y en el que la mezcla se calienta, la temperatura del tratamiento térmico está comprendida entre 120°C y 190°C, y preferentemente entre 130°C y 180°C. Si la temperatura de calentamiento es menor de 120°C, la reacción es lenta y el tiempo de tratamiento es largo, lo que resulta problemático desde el punto de vista económico; y si es mayor de 190°C, hay una elevada posibilidad de que se produzcan problemas tales como una coloración. Aunque el tiempo de tratamiento térmico varía dependiendo de la temperatura de la reacción y del procedimiento de tratamiento, habitualmente está comprendido entre 15 min y 10 horas. Entre los dioles que tienen un grupo hidroxilo secundario se incluyen dioles que tienen un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario, tales como 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-octanodiol y 1,2-decanodiol; dioles que tienen dos grupos hidroxilo secundarios, tales como 1,2-ciclopentanodiol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2,3-butanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,5-hexanodiol y 3,5-heptanodiol; y dioles que tienen un grupo hidroxilo secundario y un grupo hidroxilo terciario, tal como 2-metil-2,4-pentanodiol. Estos dioles se utilizan individualmente o en forma de mezcla de no menos de dos.

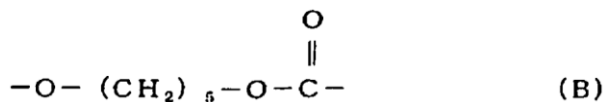
45 El diol de policarbonato, según la presente invención, tiene una proporción (en adelante, denominada proporción C56) de unidades repetitivas, representadas por la siguiente fórmula (B) o (C), comprendida entre el 60% y el 100% en moles con respecto a las unidades repetitivas representadas por la siguiente fórmula (A). En el caso de que la proporción C56 esté comprendida dentro del intervalo descrito anteriormente, se puede obtener una película de recubrimiento y un poliuretano que presentan un buen equilibrio de propiedades físicas, tales como resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor, y flexibilidad. En el caso de que la proporción C56 esté comprendida entre el 90% y el 100% en moles, se puede obtener una película de recubrimiento y un poliuretano con una mayor flexibilidad.

50 [Fórmula 6]

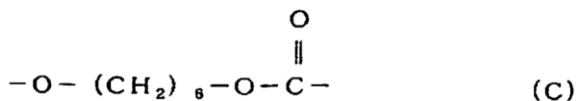


55 (En la fórmula, R representa, en el presente documento, un hidrocarburo alifático o alicíclico divalente que tiene de 2 a 12 átomos de carbono.)

[Fórmula 7]



5 [Fórmula 8]



10 Según la presente invención, el diol de policarbonato tiene una proporción (en adelante, denominada proporción C5) de unidades repetitivas representadas por la fórmula (B), mostrada anteriormente, no inferior al 10% en moles, y menor del 50% en moles, con respecto al total de unidades repetitivas representadas por la fórmula (A), mostrada anteriormente. En el caso de que la proporción C5 sea menor del 10% en moles, el diol de policarbonato tiene una cristalinidad elevada, lo que impide la utilización del diol de policarbonato como material de recubrimiento. En el caso de que la proporción C5 no sea inferior al 50% en moles, la densidad de enlaces carbonato en la molécula polimérica resulta alta y la flexibilidad de la película de recubrimiento queda afectada, en algunos casos, debido a la interacción intermolecular, lo que no resulta preferente. En el caso de que la proporción C5 no sea inferior al 25% en moles, y sea menor del 50% en moles, apenas se producen los problemas mencionados anteriormente, lo que resulta preferente. Además, en el intervalo de no menos del 35% en moles y menor del 50% en moles, la cristalinidad del diol de policarbonato resulta aún más baja, lo que hace que sea el más preferente como material constituyente de materiales de recubrimiento.

20 En cuanto al peso molecular del diol de policarbonato, según la presente invención, el peso molecular medio en número está comprendido, preferentemente, entre 300 y 20.000. Con un peso molecular medio en número no menor de 300, la flexibilidad y las características a baja temperatura de la película de recubrimiento y el poliuretano termoplástico son suficientes; y con uno no mayor de 20.000, en el caso de utilizarlo como material constituyente de un material de recubrimiento, la viscosidad del diol de policarbonato no resulta elevada y la concentración del contenido de sólidos del material de recubrimiento y similares no están limitados. Además, la moldeabilidad del poliuretano termoplástico no disminuye, lo que es preferente. El peso molecular medio en número está comprendido, preferentemente, desde 450 a 5.000, y más preferentemente desde 500 a 3.000.

30 El peso molecular medio en número, según la presente invención, se calculó mediante la siguiente fórmula (3), en la que el índice de hidroxilo se determinó mediante el procedimiento "the neutralization titration method (JIS K 0070-1992)" ("procedimiento de titración por neutralización"), en el que se utiliza anhídrido acético y piridina, y en el que la valoración se lleva a cabo con una solución de hidróxido de potasio en etanol.

$$35 \text{ Peso molecular medio en número} = 2/(\text{índice de OH} \times 10^{-3}/56,1) \quad (3)$$

40 Según la presente invención, el diol de policarbonato se puede utilizar como material constituyente de materiales de recubrimiento, como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos, y para aplicaciones tales como modificadores para poliésteres y poliimidas. Particularmente, en el caso de utilizar el diol de policarbonato como material constituyente de materiales de recubrimiento, se puede obtener una película de recubrimiento que no presenta ninguna sensación de rugosidad, originada por sustancias gelatinosas finas, ni ninguna sensación de pegajosidad, originada por sustancias de bajo peso molecular, y que tiene, además, comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, en el caso de utilizar el diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos y elastómeros termoplásticos, los poliuretanos y elastómeros termoplásticos obtenidos no presentan ninguna sensación de rugosidad ni ninguna sensación de pegajosidad en sus superficies, y, dado que el diol de policarbonato estabiliza fácilmente la reacción, se pueden obtener un poliuretano y un elastómero termoplástico que tienen comportamientos bien equilibrados, entre ellos resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor; excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto; y una flexibilidad elevada.

Se puede obtener un material de recubrimiento y un poliuretano termoplástico utilizando el diol de policarbonato, según la presente invención, y un poliisocianato.

55 Los poliisocianatos a utilizar son, por ejemplo, diisocianatos aromáticos de dominio público, tales como diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno y mezclas de los mismos (TDI), TDI crudo, 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), MDI crudo, 1,5-diisocianato de naftaleno (NDI), diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, isocianato de polimetileno polifenilo, diisocianato de xilileno (XDI) y diisocianato de fenileno; diisocianatos alifáticos de dominio público, tales como diisocianato de 4,4'-metilen-bis-ciclohexilo (MDI hidrogenado), diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de ciclohexano (XDI hidrogenado); y productos

modificados con isocianurato, productos modificados con carbodiimida y productos modificados con biuret de los isocianatos anteriores. Estos poliisocianatos orgánicos se pueden utilizar individualmente o en una combinación de no menos de dos. Estos poliisocianatos orgánicos se pueden utilizar con un grupo isocianato enmascarado con un agente bloqueante.

5 Si se desea, se puede utilizar un prolongador de cadena como componente de copolimerización. Como prolongador de cadena, se pueden utilizar prolongadores de cadena de uso común en las industrias del poliuretano, es decir, agua, polioles de bajo peso molecular y poliaminas. Los prolongadores de cadena incluyen, por ejemplo, polioles de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 10 neopentilglicol, 1,10-decanodiol, 1,1-ciclohexano dimetanol, 1,4-ciclohexano dimetanol, xililenglicol, bis(p-hidroxi)difenilo y bis(p-hidroxifenil)propano; y poliaminas, tales como etilendiamina, hexametildiamina, isoformondiamina, xililendiamina, difenildiamina y diaminodifenilmetano. Estos prolongadores de cadena pueden utilizarse individualmente o en una combinación de no menos de dos.

15 Como procedimiento para fabricar los materiales de recubrimiento, se utilizan procedimientos de fabricación de domino público en la industria. Por ejemplo, se puede fabricar una composición de recubrimiento de dos componentes en un disolvente, en la que un agente de base, que comprende un diol de policarbonato, y un agente de curado, que comprende un poliisocianato orgánico, se mezclan justo antes de la aplicación, una composición de recubrimiento de un componente en un disolvente, que comprende un prepolímero de uretano que tiene un grupo 20 terminal isocianato obtenido por reacción de un diol de policarbonato y un poliisocianato orgánico, y una composición de recubrimiento de un componente en un disolvente o una composición de recubrimiento de un componente en agua, que comprende una resina de poliuretano obtenida por reacción de un diol de policarbonato, un poliisocianato orgánico y un prolongador de cadena.

25 Según los diversos tipos de aplicaciones, se puede añadir un acelerador de curado (catalizador), una sustancia de carga, un dispersante, un pirorretardante, un colorante, un pigmento orgánico o inorgánico, un agente de desmoldeo, un regulador de la fluidez, un plastificante, un antioxidante, un absorbente de ultravioletas, un fotoestabilizador, un agente antiespumante, un agente de nivelación, un colorante, un disolvente y similares.

30 Como disolvente se puede utilizar un solo disolvente o una mezcla de una pluralidad de disolventes, seleccionados entre dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, sulfóxido de dimetilo, tetrahidrofurano, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, dioxano, ciclohexanona, benceno, tolueno, xileno, acetato de cellosolve, acetato de etilo, acetato de butilo, etanol, isopropanol, n-butanol, agua y similares.

35 Como procedimiento para fabricar el poliuretano termoplástico, se utiliza una tecnología de la reacción del poliuretano de dominio público en la industria de los poliuretanos. El poliuretano termoplástico se puede fabricar, por ejemplo, haciendo reaccionar el diol de policarbonato, según la presente invención, con un poliisocianato orgánico a la presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre la temperatura normal y 200°C. En el caso de utilizar un prolongador de cadena, el mismo puede ser añadido al inicio de la reacción o en el curso de la misma. Puede 40 hacerse referencia, por ejemplo, al procedimiento de fabricación de un poliuretano termoplástico de la patente de U.S.A. nº 5.070.173.

En la reacción de poliuretano, se puede utilizar un catalizador de polimerización de dominio público y un disolvente.

45 Deseablemente, se añade al poliuretano termoplástico un estabilizador, tal como un estabilizador térmico (por ejemplo, un antioxidante) o un fotoestabilizador. Además, puede añadirse un plastificante, una sustancia de carga inorgánica, un lubricante, un colorante, un aceite de silicona, un agente espumante, un pirorretardante y similares.

50 Ejemplos

A continuación, la presente invención será descrita mediante ejemplos y ejemplos comparativos.

1. Determinación de la proporción de OH primario terminal

55 Se pesaron entre 70 g y 100 g de diol de policarbonato y se colocaron en un matraz de fondo redondo de 300 ml y se calentó y agitó a una presión no superior a 0,4 kPa en un baño de calentamiento a aproximadamente 180°C utilizando un evaporador rotativo conectado con un matraz purgador para la recuperación de fracciones, a fin de obtener una fracción comprendida, aproximadamente, entre el 1% y el 2% en peso del diol de policarbonato, es decir, aproximadamente 1 g (de 0,7 g a 2 g) de la fracción en el matraz purgador. La fracción se recuperó con 60 aproximadamente 100 g (de 95 g a 105 g) de etanol como disolvente; y la solución recuperada se sometió a un análisis por cromatografía de gases (en lo sucesivo, denominado análisis por CG); y la proporción de OH primario terminal se calculó mediante la siguiente fórmula (1) a partir de los valores de las áreas de pico del cromatógrafo obtenido. El análisis por CG se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases 6890 (fabricado por la firma Hewlett-Packard Development Corp., U.S.A.) equipado con DB-WAX (fabricada por la firma J & W Scientific Inc., U.S.A.), con una longitud de 30 m y un espesor de película de 0,25 µm, como columna, y utilizando un detector de ionización de llama de hidrógeno (FID) como detector. El perfil de calentamiento de la columna fue tal que la

temperatura se elevó a razón de 10°C/min desde 60°C hasta 250°C, y se mantuvo a dicha temperatura durante 15 min. La identificación de cada pico en el análisis por CG se llevó a cabo utilizando el siguiente aparato de CG-EM. Se utilizó el aparato CG 6890 (fabricado por la firma Hewlett-Packard Development Corp., U.S.A.), equipado con DB-WAX (fabricada por la firma J & W Scientific Inc., U.S.A.) como columna; y la temperatura se elevó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min desde una temperatura inicial de 40°C hasta 220°C. El aparato de EM utilizado fue un Auto-massSUN (fabricado por la firma JEOL Ltd., Japón); y el análisis de EM se llevó a cabo a una tensión de ionización de 70 eV en un rango de barrido comprendido entre $m/z = 10$ y 500, y con una ganancia de fotomultiplicador de 450 V.

10 Proporción de OH primario terminal (%) = $B/A \times 100$ (1)

A: suma de las áreas de pico de los alcoholes (excluido el etanol), incluyendo dioles

B: suma de las áreas de pico de los dioles que tienen grupos OH primarios en sus dos terminales

15 2. Determinación de la proporción de OH secundario terminal

El análisis por CG se llevó a cabo por el mismo procedimiento que en la proporción de OH primario terminal; y la proporción de OH secundario terminal se calculó mediante la siguiente fórmula (2) a partir de los valores de las áreas de pico del cromatógrafo obtenido.

20 Proporción de OH secundario terminal (%) = $C/A \times 100$ (2)

A: suma de las áreas de pico de los alcoholes (excluido el etanol), incluyendo dioles

25 C: suma de las áreas de pico de los dioles que tienen, como mínimo, un grupo hidroxilo secundario

3. Determinación de la proporción C56 y la proporción C5

30 Se pesó una muestra de una cantidad de 1 g y se introdujo en un matraz de fondo redondo de 100 ml; se incorporaron 30 g de etanol y 4 g de hidróxido de potasio; y la mezcla se calentó en un baño de aceite a 100°C durante 1 hora. La solución se enfrió a temperatura ambiente y, a continuación, se añadieron como indicador una o dos gotas de fenolftaleína y la solución se neutralizó con ácido clorhídrico. La solución se enfrió en un refrigerador durante 3 horas y la sal precipitada se eliminó por filtración; luego se sometió el filtrado a análisis por CG. El análisis por CG se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases CG14B (fabricado por la firma Shimadzu Corp.), equipado con DB-WAX (fabricada por la firma J & W Scientific Inc., U.S.A.), con una longitud de 30 m y un espesor de película de 0,25 μm , como columna, éster dietílico de dietilenglicol como patrón interno y un detector de ionización de llama de hidrógeno (FID) como detector. El perfil de calentamiento de la columna fue tal que la temperatura se mantuvo a 60°C durante 5 min y luego se elevó a razón de 10°C/min hasta 250°C.

40 La proporción C56 se determinó mediante la siguiente fórmula (4), a partir del resultado del análisis por CG.

proporción C56 (% en moles) = $E/D \times 100$ (4)

45 D: número total de moles de los dioles

E: número de moles de 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol

La proporción C5 se determinó mediante la siguiente fórmula (5), a partir del resultado del análisis por CG.

50 proporción C5 (% en moles) = $F/D \times 100$ (5)

D: número total de moles de los dioles

55 F: número de moles de 1,5-pentanodiol

4. Análisis de pureza de las materias primas de tipo diol

60 El 1,4-butanodiol, el 1,5-hexanodiol y el 1,6-hexanodiol utilizados como materias primas de tipo diol se sometieron a un análisis por cromatografía de gases, que se llevó a cabo en unas condiciones tales que se utilizó un cromatógrafo de gases CG-14B (fabricado por la firma Shimadzu Corp.), equipado con DB-WAX (fabricado por la firma J & W Scientific Inc.) como columna, éster dietílico de dietilenglicol como patrón interno y FID como detector. El perfil de calentamiento de la columna fue tal que la temperatura se mantuvo a 60°C durante 5 min, y luego se elevó a razón de 10°C/min hasta 250°C.

65

La pureza del 1,4-butanodiol fue del 99,5% en peso, y el 0,5% en peso restante dio una pluralidad de picos desconocidos. El 1,5-pentanodiol tenía una pureza del 97,6% en peso y contenía el 1,7% en peso de 1,5-hexanodiol y el 0,5% en peso de 1,4-ciclohexanodiol. El 0,2% en peso restante era una pluralidad de sustancias desconocidas. El 1,6-hexanodiol tenía una pureza del 98,9% en peso y contenía el 0,8% en peso de 1,4-ciclohexanodiol. El 0,3% en peso restante era una pluralidad de sustancias desconocidas.

5. Evaluaciones de la superficie de la película de recubrimiento

Se llevaron a cabo evaluaciones de la superficie de la película de recubrimiento utilizando un palpador de pegajosidad y un palpador de rugosidad. La evaluación fue llevada a cabo por cinco inspectores; y la sensación al tacto con la mano sobre la superficie de la película de recubrimiento se evaluó en forma de puntos, a partir de las siguientes normas de evaluación, y se expresó como su puntuación media.

(1) Sensación de pegajosidad

La ausencia de pegajosidad se definió como 0 puntos, y una intensa sensación de pegajosidad se definió como 5 puntos; y los puntos se graduaron de 0 a 5 puntos.

(2) Sensación de rugosidad

La ausencia de sensación de rugosidad se definió como 0 puntos, y una sensación de rugosidad sobre toda la superficie se definió como 5 puntos; y los puntos se graduaron de 0 a 5 puntos.

6. Evaluaciones del peso molecular y de las propiedades físicas del poliuretano termoplástico

(1) Peso molecular medio en número y peso molecular medio en peso

Dichas propiedades se evaluaron por CPG utilizando una curva de calibración obtenida para poliestirenos patrón.

(2) Dureza Shore D (sin unidad)

Se midió la dureza Shore D según la norma ASTM D2240 tipo D a 23°C.

(3) Resistencia a la tracción (kgf/cm²)

La resistencia a la tracción se midió según la norma JIS K6251 utilizando unas esferas fusionadas ("dumbbell") del nº 3. Se utilizó una lámina de presión de 2 mm de espesor como pieza de ensayo.

(4) Alargamiento (%)

El alargamiento se midió según la norma JIS K6251 utilizando unas esferas fusionadas ("dumbbell") del nº 3. Se utilizó una lámina de presión de 2 mm de espesor como pieza de ensayo.

(5) Recuperación al impacto (%)

La recuperación al impacto se midió según la norma JIS K6255 utilizando un péndulo Lupke a 23°C.

(Ejemplo 1) (referencia)

En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un tubo de rectificación relleno con empaquetamientos estructurados y un agitador, se introdujeron 500 g (5,6 mol) de carbonato de dimetilo, 330 g (3,2 mol) de 1,5-pentanodiol y 300 g (2,5 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron 0,10 g de tetrabutóxido de titanio, y la mezcla se agitó y se calentó a presión normal. La reacción se llevó a cabo durante 10 horas, aumentando gradualmente la temperatura de reacción desde 150°C hasta 190°C y destilando, simultáneamente, una mezcla del metanol producido y de carbonato de dimetilo. A continuación, la presión se redujo a 15 kPa y la reacción se llevó a cabo a 190°C durante 7 horas más a la vez que se destilaba la mezcla de metanol y carbonato de dimetilo. Los resultados del análisis del diol de policarbonato obtenido se indican en la tabla 1. El diol de policarbonato se abrevia como PC-1.

(Ejemplo comparativo 1)

La reacción se llevó a cabo utilizando el aparato indicado en el ejemplo 1. En dicho aparato, se introdujeron 560 g (6,2 mol) de carbonato de dimetilo, 330 g (3,2 mol) de 1,5-pentanodiol, 300 g (2,5 mol) de 1,6-hexanodiol y 10 g (0,1 mol) de 1,4-ciclohexanodiol. Como catalizador, se añadieron 0,11 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión normal. La reacción se llevó a cabo durante 8 horas, aumentando gradualmente la temperatura de reacción desde 150°C hasta 195°C y destilando, simultáneamente, una mezcla del metanol producido y de carbonato de dimetilo. A continuación, la presión se redujo a 18 kPa y la reacción se llevó a cabo a 195°C durante 5

horas más a la vez que se destilaba la mezcla de metanol y carbonato de dimetilo. Los resultados del análisis del diol de policarbonato obtenido se indican en la tabla 1. El diol de policarbonato se abrevia como PC-5.

(Ejemplo 2) (referencia)

5 La polimerización se llevó a cabo utilizando el aparato indicado en el ejemplo 1. En dicho aparato, se introdujeron 650 g (5,5 mol) de carbonato de dietilo, 170 g (1,6 mol) de 1,5-pentanodiol, 300 g (2,5 mol) de 1,6-hexanodiol y 100 g (1,1 mol) de 1,4-butanodiol. Como catalizador, se añadieron 0,10 g de tetrabutóxido de titanio, y la mezcla se agitó y se calentó a presión normal. La reacción se llevó a cabo durante 10 horas, aumentando gradualmente la temperatura de reacción desde 150°C hasta 190°C y destilando, simultáneamente, una mezcla del etanol producido y de carbonato de dietilo. A continuación, la presión se redujo a 16 kPa y la reacción se llevó a cabo a 190°C durante 7 horas más a la vez que se destilaba la mezcla de etanol y carbonato de dietilo. Los resultados del análisis del diol de policarbonato obtenido se indican en la tabla 1. El diol de policarbonato se abrevia como PC-2.

15 (Ejemplo 3)

En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un tubo de rectificación relleno con empaquetamientos estructurados y un agitador, se introdujeron 450 g (5,1 mol) de carbonato de etileno, 120 g (1,2 mol) de 1,5-pentanodiol y 470 g (4,0 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron 0,11 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión normal. La reacción se llevó a cabo durante 10 horas, aumentando gradualmente la temperatura de reacción desde 150°C hasta 190°C y destilando, simultáneamente, una mezcla del etilenglicol producido y de carbonato de etileno. A continuación, la presión se redujo a 14 kPa y la reacción se llevó a cabo a 190°C durante 7 horas más a la vez que se destilaba la mezcla de diol y carbonato de etileno. Los resultados del análisis del diol de policarbonato obtenido se indican en la tabla 1. El diol de policarbonato se abrevia como PC-3.

25 Como materias primas, el 1,5-pentanodiol y el 1,6-hexanodiol se refinaron por destilación. El 1,5-pentanodiol tenía una pureza del 98,7% en peso y contenía el 0,8% en peso de 1,5-hexanodiol y el 0,3% en peso de 1,4-ciclohexanodiol. El 0,2% en peso restante era una pluralidad de sustancias desconocidas. El 1,6-hexanodiol tenía una pureza del 99,5% en peso y contenía el 0,3% en peso de 1,4-ciclohexanodiol. El 0,2% en peso restante era una pluralidad de sustancias desconocidas. En el ejemplo 4 y en el ejemplo comparativo 2, se utilizaron materias primas refinadas por destilación.

(Ejemplo 4) (referencia)

35 La polimerización se llevó a cabo utilizando el aparato indicado en el ejemplo 1. En dicho aparato, se introdujeron 640 g (5,4 mol) de carbonato de dietilo, 120 g (1,2 mol) de 1,5-pentanodiol y 470 g (4,0 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron 0,12 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión normal. La reacción se llevó a cabo durante 10 horas, aumentando gradualmente la temperatura de reacción desde 150°C hasta 190°C y destilando, simultáneamente, una mezcla del etanol producido y de carbonato de dietilo. A continuación, la presión se redujo a 16 kPa y la reacción se llevó a cabo a 190°C durante 7 horas más a la vez que se destilaba la mezcla de etanol y carbonato de dietilo. Los resultados del análisis del diol de policarbonato obtenido se indican en la tabla 1. El diol de policarbonato se abrevia como PC-4.

(Ejemplo comparativo 2)

45 En un matraz de vidrio de 2 l, equipado con un tubo de rectificación relleno con empaquetamientos estructurados y un agitador, se introdujeron 450 g (5,1 mol) de carbonato de etileno, 120 g (1,2 mol) de 1,5-pentanodiol y 470 g (4,0 mol) de 1,6-hexanodiol. Como catalizador, se añadieron 0,11 g de tetrabutóxido de titanio y la mezcla se agitó y se calentó a presión normal. La reacción se llevó a cabo durante 15 horas, aumentando gradualmente la temperatura de reacción desde 150°C hasta 180°C y destilando, simultáneamente, una mezcla del etilenglicol producido y de carbonato de etileno. A continuación, la presión se redujo a 12 kPa y la reacción se llevó a cabo a 180°C durante 12 horas más a la vez que se destilaba la mezcla de diol y carbonato de etileno. Los resultados del análisis del diol de policarbonato obtenido se indican en la tabla 1. El diol de policarbonato se abrevia como PC-6.

55 [Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo 1*	Ejemplo 2*	Ejemplo 3	Ejemplo 4*	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Peso molecular medio en número	1.930	2.010	1.980	2.010	1.940	1.990
Proporción de OH primario terminal (%)	95,4	95,1	97,1	97,4	90,8	99,1
Proporción de OH secundario terminal (%)	3,1	2,3	2,4	0,8	6,1	0,8
Proporción C56 (% en moles)	99	79	99	100	98	100
Proporción C5 (% en moles)	53	28	20	19	52	19
Abreviatura de diol de policarbonato	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6

* referencia

(Ejemplo de aplicación 1)

5 A un disolvente mezcla de xileno/acetato de butilo (70/30), se añadieron 40 g del compuesto PC-1 obtenido en el ejemplo, 0,75 g de un agente de nivelación (BYK-331, fabricado por la firma BYK-Chemie GmbH) y 1,00 g de dilaurato de dibutilestano (Air Products and Chemicals, Inc.), de modo que el contenido final de sólidos del recubrimiento fuera del 50%, y la mezcla se agitó para obtener un agente de base de recubrimiento. Se añadió un agente de curado (Duranate™ TPA-100, fabricado por la firma Asahi Kasei Chemicals Corp.) en una cantidad de 8 g y se mezcló a fin de preparar un líquido de recubrimiento. Dicho líquido se aplicó sobre una placa de resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) y se curó mediante calor a 80°C durante 3 horas a fin de obtener una película de recubrimiento de un espesor comprendido entre 30 µm y 40 µm.

(Ejemplos de aplicación 2 a 6)

15 Se obtuvieron películas de recubrimiento por el procedimiento indicado en el ejemplo de aplicación 1, excepto porque se utilizaron los compuestos PC-2 a PC-6 como dioles de policarbonato.

20 Las películas de recubrimiento obtenidas en los ejemplos de aplicación 1 a 6 se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 1 semana, y a continuación se evaluaron la sensación de rugosidad y la sensación de pegajosidad de las mismas. Los resultados se resumen en la tabla 2.

[Tabla 2]

Tabla 2

	Ejemplo de aplicación 1	Ejemplo de aplicación 2	Ejemplo de aplicación 3	Ejemplo de aplicación 4	Ejemplo de aplicación 5	Ejemplo de aplicación 6
Diol de policarbonato	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5	PC-6
Sensación de rugosidad	0	0	0	0	0	2,8
Sensación de pegajosidad	0,8	1,2	0,4	1,6	3,8	0,2

(Ejemplo de aplicación 7)

5 En un reactor equipado con un agitador, un termómetro y un tubo de refrigeración, se introdujeron 200 g del compuesto PC-1 obtenido en el ejemplo 1 y 63,8 g de diisocianato de hexametileno, y se hicieron reaccionar a 100°C durante 4 horas para obtener un prepolímero terminado en NCO. A dicho prepolímero, se añadieron 26,8 g de 1,4-butanodiol como prolongador de cadena y 0,01 g de laurato de dibutilestano como catalizador, se hicieron reaccionar a 140°C durante 60 min utilizando una extrusora universal a escala de laboratorio equipada con una
10 amasadora integrada (Laboratory-scale universal extruder KR-35, fabricada por la firma Kasamatsu Plastic Engineering and Research Co., Ltd., Japón), y posteriormente se granuló mediante la extrusora. Los resultados de la evaluación por CPG del peso molecular medio en número y el peso molecular medio en peso, en términos de poliestireno, y las propiedades físicas del poliuretano termoplástico obtenido se indican en la tabla 3.

(Ejemplos de aplicación 8 a 11)

15 Se obtuvieron poliuretanos termoplásticos por el procedimiento indicado en el ejemplo de aplicación 7, excepto en que se utilizaron los compuestos PC-2 a PC-6 como dioles de policarbonato. Los resultados de la evaluación por CPG del peso molecular medio en número y el peso molecular medio en peso, en términos de poliestireno, y las propiedades físicas de cada poliuretano termoplástico obtenido, se indican en la tabla 3. En el caso en que se utilizó
20 el compuesto PC-6, dado que el poliuretano termoplástico obtenido tenía una resistencia extremadamente baja debido a la producción de gel fino, la evaluación posterior no se llevó a cabo.

[Tabla 3]

Tabla 3

	Ejemplo de aplicación 7	Ejemplo de aplicación 8	Ejemplo de aplicación 9	Ejemplo de aplicación 10	Ejemplo de aplicación 11
Diol de policarbonato	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4	PC-5
Peso molecular medio en número (10^4 Mn)	5,8	5,6	6,2	5,7	4,2
Peso molecular medio en peso (10^4 Mw)	12,0	11,8	12,1	10,8	10,1
Dureza (Shore D)	38	39	39	38	37
Resistencia a la tracción (MPa)	27	27	29	26	18
Alargamiento (%)	710	640	690	630	540
Recuperación al impacto (%)	50	49	51	50	42

El poliuretano termoplástico obtenido en el ejemplo de aplicación 11 presentaba sensación de pegajosidad, pero los poliuretanos termoplásticos obtenidos en los ejemplos de aplicación 7 a 10 no presentaban ninguna sensación de pegajosidad.

5 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

El diol de policarbonato, según la presente invención, puede ser utilizado como material constituyente de materiales de recubrimiento y, además, como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y similares. Particularmente, en el caso de utilizar el diol de policarbonato como material constituyente de materiales de recubrimiento, dicho diol de policarbonato puede proporcionar una película de recubrimiento que no presenta ninguna sensación de rugosidad, originada por las sustancias gelatinosas finas, ni ninguna sensación de pegajosidad, originada por las sustancias de bajo peso molecular, y tiene, además, comportamientos bien equilibrados, incluyendo resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor. Además, en el caso de utilizar el diol de policarbonato como materia prima para poliuretanos, elastómeros termoplásticos y adhesivos, el diol de policarbonato estabiliza fácilmente la reacción y puede proporcionar un poliuretano y un elastómero termoplástico con comportamientos bien equilibrados, incluyendo resistencia a la hidrólisis y resistencia al calor; excelentes propiedades físicas, tales como resistencia y recuperación al impacto; y una flexibilidad elevada.

REIVINDICACIONES

1. Diol de policarbonato, que comprende unidades repetitivas representadas por la siguiente fórmula (A) y un grupo hidroxilo terminal, caracterizado porque: del 60% al 100% en moles de las unidades repetitivas representadas por la fórmula (A) son unidades repetitivas representadas por la siguiente fórmula (B) o (C);

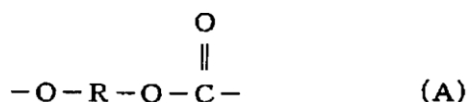
la cantidad de unidades repetitivas representadas por la fórmula (B) no es menor del 10% en moles y es menor del 50% en moles, con respecto a la cantidad total de unidades repetitivas representadas por la fórmula (A);

están presentes como grupo hidroxilo terminal un grupo hidroxilo primario y un grupo hidroxilo secundario;

el diol de policarbonato tiene una proporción de OH primario terminal, medida según el procedimiento descrito en la descripción, desde el 96% al 98,5%; y

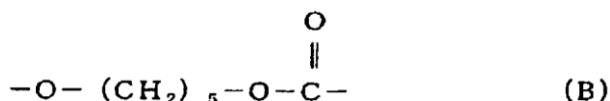
la suma de la proporción de OH primario terminal y la proporción de OH secundario terminal del diol de policarbonato, medidas según el procedimiento descrito en la descripción, no es menor del 99,0%.

[Fórmula 1]

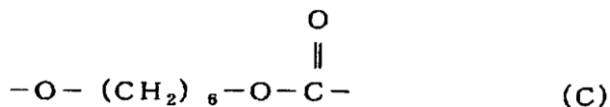


(En la fórmula, R representa un hidrocarburo divalente alifático o alicíclico, que tiene entre 2 y 12 átomos de carbono.)

[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



2. Diol de policarbonato, según la reivindicación 1,

en el que del 90% al 100% en moles de las unidades repetitivas representadas por la fórmula (A) son unidades repetitivas representadas por la fórmula (B) o (C);

la cantidad de unidades repetitivas representadas por la fórmula (B) no es menor del 25% en moles y es menor del 50% en moles, con respecto a la cantidad total de unidades repetitivas representadas por la fórmula (A); y

el diol de policarbonato tiene un peso molecular medio en número comprendido entre 300 y 20.000.

3. Poliuretano termoplástico, que puede obtenerse utilizando el diol de policarbonato según las reivindicaciones 1 o 2 y un poliisocianato.

4. Composición de recubrimiento de dos componentes en un disolvente, que contiene un agente de base, que comprende el diol de policarbonato, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, y un agente de curado, que comprende un poliisocianato orgánico.

5. Composición de recubrimiento de un solo componente en un disolvente, que comprende un prepolímero de uretano con un grupo terminal isocianato, que puede obtenerse por reacción del diol de policarbonato, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, y un poliisocianato orgánico.

6. Composición de recubrimiento de un solo componente en un disolvente, que comprende una resina de poliuretano, que puede obtenerse por reacción del diol de policarbonato, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, un poliisocianato orgánico y un prolongador de cadena.

7. Composición de recubrimiento de un solo componente en agua, que comprende una resina de poliuretano, que puede obtenerse por reacción del diol de policarbonato, según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, un poliisocianato orgánico y un prolongador de cadena.