

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 230**

51 Int. Cl.:

C08G 64/38 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2014 PCT/KR2014/008605**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO2015041441**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2014 E 14845811 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2937373**

54 Título: **Resina de copolicarbonato y producto que comprende la misma**

30 Prioridad:

17.09.2013 KR 20130111878

05.09.2014 KR 20140118830

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

23.05.2017

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128, Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**PARK, JUNG JUN;
KIM, MIN JEONG;
KO, UN;
LEE, KI JAE;
HONG, MOO HO;
BAHN, HYONG MIN;
CHUN, BYOUNG KYU y
HWANG, YOUNG YOUNG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 613 230 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

Resina de copolicarbonato y producto que comprende la misma

Campo técnico

5 La presente descripción se refiere a una resina de copolicarbonato y a un artículo que incluye la misma, y más en particular, a una resina de copolicarbonato que se prepara más económicamente, y que tiene una mejor resistencia al impacto a baja temperatura con una mejora de la transparencia y la capacidad de flujo que son propiedades en conflicto entre sí, a la vez, y un artículo que incluye la misma.

Antecedentes de la técnica

10 Se prepara una resina de policarbonato por polimerización por condensación de un diol aromático tal como bisfenol A y un precursor de carbonato tal como fosgeno, que tiene una excelente resistencia al impacto, estabilidad dimensional, resistencia térmica y transparencia, y se aplica a una amplia gama de campos, tales como materiales exteriores de productos eléctricos y electrónicos, partes de automóviles, materiales de construcción, componentes ópticos, y similares.

15 Recientemente, se han realizado muchos intentos para obtener las propiedades físicas deseadas copolimerizando dos o más dioles aromáticos diferentes entre sí para introducir un monómero que tiene una estructura diferente a una cadena principal de policarbonato, con el fin de aplicar esta resina de policarbonato a campos más diversos.

20 En particular, se ha procedido con un estudio para introducir una estructura de polisiloxano a una cadena principal de policarbonato, pero es problemático que todas las técnicas tengan altos costes de producción, y a medida que se aumenta la resistencia química o la resistencia al impacto, en particular la resistencia al impacto a baja temperatura, se reduce la transparencia o similar, y a medida que se mejora la transparencia, se reduce la resistencia química, la resistencia al impacto o similar.

El documento JPH10204179 describe poliorganosiloxanos con grupos terminales y laterales unidos a éter de hidroxifenilalquilen carboxilato. El documento US5130460 describe poliorganosiloxanos con grupos terminales hidroxifenilo que se pueden utilizar para preparar un policarbonato modificado con silicona.

25 **Divulgación**

Problema técnico

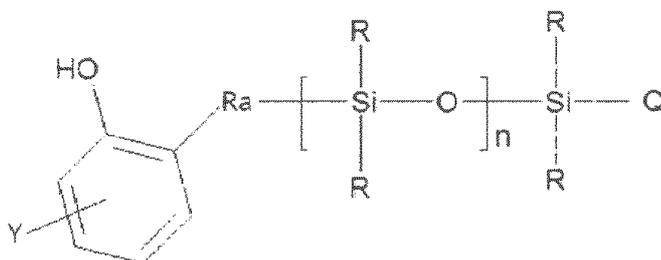
30 Con el fin de resolver los problemas de las técnicas anteriores como se ha descrito anteriormente, un objeto de la presente divulgación es proporcionar una resina de copolicarbonato que se prepara económicamente, y que tiene una mejor resistencia al impacto a baja temperatura con la mejora de la transparencia y la capacidad de flujo que son propiedades en conflicto entre sí, a la vez, y un artículo que incluye la misma.

Los anteriores y otros objetos de la presente descripción se pueden conseguir todos mediante la siguiente descripción.

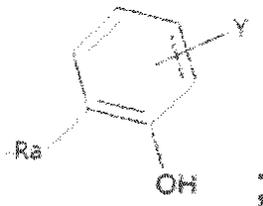
Solución técnica

35 En un aspecto general, una resina de copolicarbonato comprende un compuesto diol aromático, un precursor de carbonato y un compuesto de siloxano que se polimerizan, en el que el compuesto de siloxano es una mezcla de un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 1:

Fórmula química 1

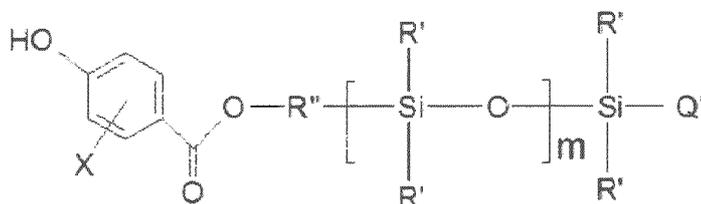


en la que R es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; Ra es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; Y es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q es -OH, -OR^{'''} o

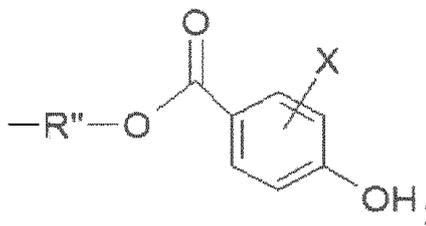


- 5 n es un número entero de 1 a 99; y R^{'''} es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; y un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 2:

Fórmula química 2



- 10 en la que R' es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; R'' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; X es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q' es -OH, -OR^{'''} o



m es un número entero de 1 a 99; y R^{'''} es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Además, la presente divulgación proporciona un artículo que incluye la resina de copolicarbonato.

15 Efectos ventajosos

Como se ha descrito anteriormente, se prepara económicamente una resina de copolicarbonato, y que tiene una mejor resistencia al impacto a baja temperatura y una mejor transparencia que son propiedades en conflicto entre sí, a la vez, y se puede proporcionar un artículo que incluye la misma, de acuerdo con la presente divulgación.

Breve descripción de los dibujos

- 20 Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la presente divulgación se harán evidentes a partir de la siguiente descripción de realizaciones preferidas dadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La FIG. 1 es un espectro de RMN ¹H de polidimetilsiloxano terminal modificado con hidroxibenzoato de 2-metil-1-buteno (MBHB-PDMS).

La FIG. 2 es un espectro de RMN ¹³C de hidroxibenzoato de 2-metil-1-buteno (MBHB).

- 25 La FIG. 3 es un espectro de RMN ¹H de hidroxibenzoato de 2-metil-1-buteno (MBHB).

La FIG. 4 es el espectro de RMN ¹H de polidimetilsiloxano terminal modificado con 2-ailfenol (AP-PDMS), el polidimetilsiloxano terminal modificado con hidroxibenzoato de 2-metil-1-buteno (MBHB-PDMS), y el policarbonato (PC) polimerizado a partir del mismo, dispuestos en orden de arriba a abajo, y pueden confirmar monómeros derivados de AP-PDMS y MBHB-PDMS en PC polimerizado a partir de AP-PDMS y MBHB-PDMS.

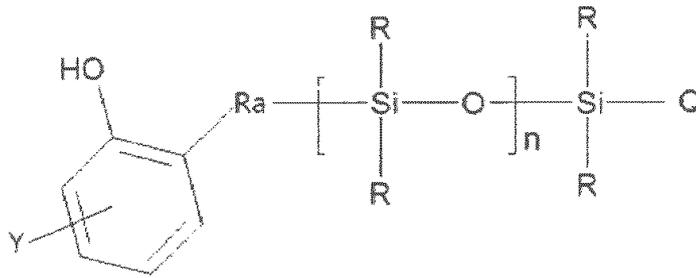
Mejor modo

A continuación se describirá en detalle la presente divulgación.

La resina de copolicarbonato de la presente divulgación es copolicarbonato que comprende un compuesto diol aromático, un precursor de carbonato y un compuesto de siloxano que se polimerizan, en el que el compuesto de siloxano es una mezcla de un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 1:

5

Fórmula química 1



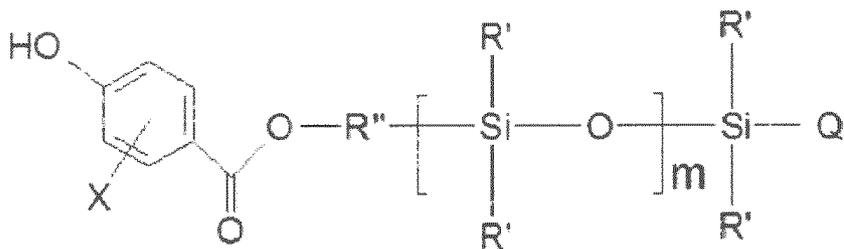
en la que R es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; Ra es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; Y es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q es -OH, -OR''' o

10



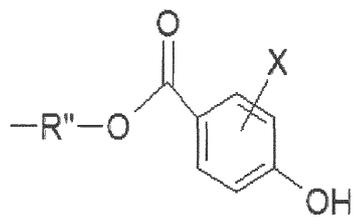
n es un número entero de 1 a 99; y R''' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono; y un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 2:

Fórmula química 2



15

en la que R' es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; R'' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; X es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q' es -OH, -OR''' o



20

m es un número entero de 1 a 99; y R''' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

ES 2 613 230 T3

Un ejemplo de R y R' puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono.

Un ejemplo de Ra puede ser un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y un grupo alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono.

5 Un ejemplo de R" puede ser un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, o de 5 a 10 átomos de carbono.

Un ejemplo de n puede ser un número entero de 1 a 40, de 1 a 20, o de 21 a 40, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de una transparencia excelente.

Un ejemplo de m puede ser un número entero de 1 a 50, o de 51 a 99, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de una ductilidad excelente.

10 Un ejemplo de la relación en peso del compuesto representado por la Fórmula química 1 anterior para el compuesto representado por la Fórmula química 2 anterior puede ser de 0,1:99,9 a 99,9:0,1, de 1:99 a 99:1, de 95:5 a 5:95, de 95:5 a 90:10, o de 90:10 a 50:50, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de una resistencia al impacto a baja temperatura excelente.

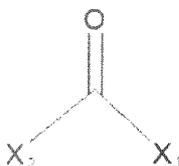
15 El compuesto de siloxano puede estar incluido por ejemplo, del 0,1 al 20 % en peso, del 0,5 al 6 % en peso, o del 1 al 5 % en peso, basado en el total del 100 % en peso del compuesto diol aromático, el precursor de carbonato y el compuesto de siloxano, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de una excelente resistencia al impacto a baja temperatura.

20 Un ejemplo del compuesto diol aromático puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfóxido, bis(4-hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)cetona, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol Z), 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-clorofenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, bis(4-hidroxifenil)difenilmetano y α,ω -bis[3-(o-hidroxifenil)propil]polidimetilsiloxano, preferentemente bisfenol A, y en este caso, se produce un efecto de aumento de la capacidad de flujo de la resina.

25 El compuesto diol aromático puede estar incluido por ejemplo, del 50 al 99,5 % en peso, del 55 al 90 % en peso, o del 60 al 85 % en peso, basado en el total del 100 % en peso del compuesto diol aromático, el precursor de carbonato y el compuesto de siloxano, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de propiedades intrínsecas excelentes de la resina de policarbonato.

30 Un ejemplo del precursor de carbonato puede ser un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 3:

Fórmula química 3



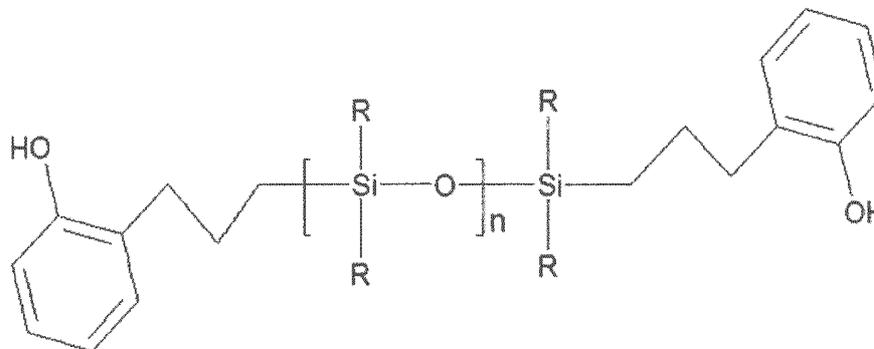
35 en la que X₁ y X₂ son independientemente halógeno, un grupo haloalquilo, un grupo halocicloalquilo, un grupo haloarilo, un grupo alcoxi o un grupo haloalcoxi; y dentro de este intervalo, se produce un efecto de conferir propiedades intrínsecas de la resina de policarbonato.

40 Como ejemplo adicional, el precursor de carbonato puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dicitclohexilo, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis (clorofenilo), carbonato de di-m-cresilo, carbonato de dinaftilo, carbonato de bis (difenilo), fosgeno, trifosgeno, difosgeno, bromofosgeno y bishaloformiato, preferentemente trifosgeno o fosgeno, y en este caso, se produce un efecto de conferir propiedades intrínsecas de la resina de policarbonato.

El precursor de carbonato puede estar incluido, por ejemplo, del 10 al 60 % en peso, del 15 al 55 % en peso, o del 20 al 50 % en peso, basado en el total del 100 % en peso del compuesto diol aromático, el precursor de carbonato y el compuesto de siloxano, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de excelentes propiedades intrínsecas de la resina de policarbonato.

Un ejemplo del compuesto representado por la Fórmula química 1 anterior puede ser un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 4:

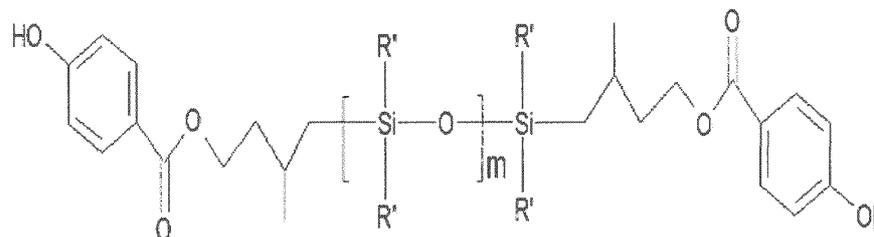
Fórmula química 4



5 en la que R es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; y n es un número entero de 1 a 99; y en este caso, se produce un efecto de una transparencia y ductilidad excelentes.

Un ejemplo del compuesto representado por la Fórmula química 2 anterior puede ser un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 5:

Fórmula química 5



10 en la que R' es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; y m es un número entero de 1 a 99; y en este caso, se produce un efecto de una ductilidad excelente.

15 Un ejemplo de m puede ser un número entero de 1 a 50, o de 51 a 99, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de una ductilidad excelente.

La resina de copolicarbonato, por ejemplo, se puede polimerizar incluyendo además un controlador de peso molecular.

Un ejemplo del controlador de peso molecular puede ser mono-alquil-fenol.

20 Un ejemplo de la mono-alquil-fenol puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en p-terc-butilfenol, p-cumilfenol, decilfenol, dodecilfenol, tetradecilfenol, hexadecilfenol, octadecilfenol, eicosilfenol, docosilfenol y triacontilfenol, preferentemente para-terc-butilfenol, y en este caso, el efecto de controlar el peso molecular es alto.

El controlador de peso molecular se puede incluir, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en peso, de 0,1 a 6 partes en peso, o de 1 a 5 partes en peso, basado en 100 partes en peso del compuesto diol aromático, y dentro de este intervalo, se puede obtener el peso molecular objetivo.

25 La resina de copolicarbonato puede tener, por ejemplo, un peso molecular promedio en peso de 30.000 a 60.000 g/mol, de 30.000 a 40.000 g/mol, o de 50.000 a 60.000 g/mol, y dentro de este intervalo, se produce un efecto de una ductilidad excelente.

Un método de preparación de una resina de copolicarbonato de la presente divulgación puede ser, por ejemplo, un método de polimerización interfacial, y en este caso, es posible una reacción de polimerización a baja temperatura

bajo presión normal, y se produce un efecto de controlar fácilmente el peso molecular.

Un ejemplo del método de polimerización interfacial puede ser un método de reacción de un compuesto diol aromático, un precursor de carbonato y un compuesto de siloxano, en presencia de un aceptor de ácido y un disolvente orgánico.

- 5 El método de polimerización interfacial puede incluir, por ejemplo, la adición de un agente de acoplamiento después de la pre-polimerización, y a continuación llevar a cabo la polimerización, y en este caso, se puede obtener una resina de copolicarbonato de alto peso molecular.

Otros materiales usados en la polimerización interfacial pueden no estar limitados en particular, si se pueden utilizar en la polimerización de policarbonato, y la cantidad utilizada del mismo se puede ajustar según sea necesario.

- 10 El agente aceptor de ácido puede ser, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos tales como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, o un compuesto de amina tal como piridina.

Por lo general, el disolvente orgánico puede no estar limitado en particular, si es un disolvente que se puede utilizar en la polimerización de policarbonato, y pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y clorobenceno.

- 15 En la polimerización interfacial, para promover la reacción, por ejemplo, adicionalmente se puede utilizar un promotor de reacción, por ejemplo, un compuesto de amina terciaria tal como trietilamina, bromuro de tetra-n-butilamonio y bromuro de tetra-n-butilfosfonio, un compuesto de amonio cuaternario, un compuesto de fosfonio cuaternario.

- 20 La temperatura de reacción de la polimerización interfacial puede ser, por ejemplo, de 0 a 40 °C, y el tiempo de reacción puede ser, por ejemplo, de 10 minutos a 5 horas, y se prefiere mantener el pH, por ejemplo, a al menos 9, o al menos 11 durante la reacción.

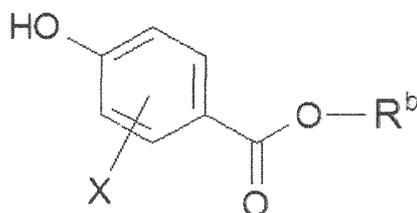
El método de polimerización interfacial puede ser un método de polimerización que incluye además el controlador de peso molecular.

- 25 El controlador de peso molecular se puede añadir, por ejemplo, antes, durante o después de iniciar la polimerización.

El compuesto de siloxano, es decir, el poliorganosiloxano modificado terminalmente se puede preparar, por ejemplo, por a) reacción de organodisiloxano y organociclosiloxano bajo un catalizador ácido para preparar poliorganosiloxano terminal sin modificar; y b) reacción del poliorganosiloxano terminal sin modificar así preparado con un modificador usando un catalizador metálico para preparar poliorganosiloxano terminal modificado.

- 30 El modificador puede ser 2-alilfenol o un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 6:

Fórmula química 6



en la que R^b es un grupo alqueno que tiene de 2 a 10 átomos de carbono; y X es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo.

- 35 R^b puede ser, por ejemplo, un grupo alqueno que tiene de 2 a 5, o de 2 a 4 átomos de carbono.

El organodisiloxano puede ser, por ejemplo, uno o más seleccionado del grupo que consiste en tetrametildisiloxano, tetrafenildisiloxano, hexametildisiloxano y hexafenildisiloxano.

El organodisiloxano se puede utilizar, por ejemplo, de 0,1 a 10 partes en peso o de 2 a 8 partes en peso, basado en 100 partes en peso de organociclosiloxano.

Un ejemplo del organociclosiloxano puede ser organociclotetrasiloxano.

Un ejemplo del organociclotetrasiloxano puede ser octametilciclotetrasiloxano, octafenilciclotetrasiloxano, y similares.

5 El catalizador ácido puede no estar limitado en particular, si es el catalizador ácido utilizable en la síntesis de poliorganosiloxano, y por ejemplo, puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en H₂SO₄, HClO₄, AlCl₃, SbCl₅, SnCl₄ y arcilla ácida.

El catalizador ácido se puede utilizar, por ejemplo, de 0,1 a 10 partes en peso, de 0,5 a 5 partes en peso, o de 1 a 3 partes en peso, basado en 100 partes en peso de organociclosiloxano.

El catalizador metálico puede no estar limitado en particular, si es el catalizador metálico que se puede utilizar en la reacción de modificación terminal del polisiloxano, y por ejemplo, puede ser un catalizador de Pt.

10 El catalizador de Pt puede no estar limitado en particular, si es el catalizador de Pt que se puede utilizar en la síntesis de poliorganosiloxano, y por ejemplo, puede ser uno o más seleccionado del grupo que consiste en un catalizador de Ashby, un catalizador de Karstedt, un catalizador de Lamoreaux, un catalizador de Speier, PtCl₂(COD), PtCl₂(benzonitrilo)₂, y H₂PtBr₆.

15 El catalizador metálico se puede utilizar, por ejemplo, de 0,001 a 1 partes en peso, de 0,005 a 0,1 partes en peso, o de 0,01 a 0,05 partes en peso, basado en 100 partes en peso de poliorganosiloxano.

El modificador se puede utilizar, por ejemplo, de 0,1 a 20 partes en peso, de 1 a 15 partes en peso, o de 5 a 12 partes en peso, basado en 100 partes en peso de poliorganosiloxano.

La reacción de la etapa a) se puede llevar a cabo de 50 a 70 °C durante 1 a 6 horas.

La reacción de la etapa b) se puede llevar a cabo de 80 a 100 °C durante 1 a 5 horas.

20 Un artículo moldeado de la presente descripción se caracteriza por incluir el copolicarbonato.

Un ejemplo del artículo moldeado puede ser un artículo moldeado por inyección.

25 El artículo moldeado puede incluir además, por ejemplo, uno o más seleccionados del grupo que consiste en un antioxidante, un estabilizador térmico, un estabilizador frente a la luz, un plastificante, un agente antiestático, un agente de nucleación, un retardante de llama, un lubricante, un modificador de impacto, un abrillantador óptico, un absorbente ultravioleta, un pigmento y un colorante.

Un método para preparar el artículo moldeado puede incluir, por ejemplo, mezclar la resina de copolicarbonato de la presente divulgación y un aditivo tal como un antioxidante usando bien un mezclador, moldeo por extrusión de la mezcla con una extrusora para preparar un gránulo, secar bien el gránulo y, a continuación, la inyección del gránulo con una máquina de moldeo por inyección.

30 A continuación, se proporcionan ejemplos preferidos con el fin de ayudar en la comprensión de la presente divulgación. Sin embargo, será obvio que los siguientes ejemplos son solo ilustrativos de la presente divulgación, y que se pueden realizar diversas modificaciones y alteraciones dentro del alcance y la idea técnica de la presente divulgación, y también será natural que estas modificaciones y alteraciones puedan caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, para los expertos en la técnica.

35 Ejemplos

<Ejemplo de preparación>

Se preparó hidroxibenzoato de 2-metil-1-buten-1-ol (en adelante, denominado MBHB) de la siguiente manera:

40 En un matraz redondo de 500 ml se añadieron 40 g (222 mmol) de ácido 4-acetoxibenzoico, y se disolvieron en cloruro de metileno, y a continuación se añadieron 31 g (244 mmol) de cloruro de oxalilo y de 1 a 5 gotas de DMF para llevar a cabo una reacción durante 3 horas o más. La finalización de la reacción se confirmó por TLC (cromatografía de capa fina), y cuando la reacción se hubo completado, se llevó a cabo la evaporación para obtener un material en el que el grupo hidroxilo del ácido 4-acetoxibenzoico está clorado. El material se añadió a un matraz que incluye 19,1 g (222 mmol) de 2-metil-1-buten-1-ol y se disolvieron 44 g (444 mmol) de TEA (trietilamina) en acetato de etilo, y se llevó a cabo la reacción, y el producto se filtra para obtener un disolvente
45 que entonces se evapora. El material que queda después de la evaporación se disolvió en MeOH (alcohol

metílico), y después se añadieron 12,6 g (233 mmol) de metóxido de sodio para llevar a cabo una reacción durante 1 hora o más. Después de la terminación de la reacción, se utiliza una resina de intercambio iónico para filtrar el producto, que se purificó en columna para obtener un producto final, el MBHB. La estructura del MBHB obtenido se confirmó por RMN ^1H y RMN ^{13}C .

5 Ejemplo 1

<Preparación del compuesto de siloxano correspondiente a la Fórmula química 1>

Se mezclaron 47,60 g (160 mmol) de octametilciclotetrasiloxano y 2,40 g (17,8 mmol) de tetrametildisiloxano, y la mezcla se añadió a un matraz de 3 l con 1 parte en peso de arcilla ácida (DC-A3), basado en 100 partes en peso de octametilciclotetrasiloxano, y la reacción se lleva a cabo a 60 °C durante 4 horas. Después de completarse la reacción, el producto se diluyó con acetato de etilo, y se filtró rápidamente usando celita. El número de unidades de repetición (n) del poliorganosiloxano sin modificar obtenido de este modo se confirmó por RMN ^1H que era de 35.

Al poliorganosiloxano terminal sin modificar obtenido se le añadieron 4,81 g (35,9 mmol) de 2-alilfenol y 0,01 g (50 ppm) de catalizador Karstedt de platino para hacer reaccionar a 90 °C durante 3 horas. Después de terminar la reacción, el siloxano sin reaccionar se retiró por evaporación a unas condiciones de 120 °C y 1 torr (133,3 Pa). El poliorganosiloxano modificado terminal obtenido de este modo, es decir, el compuesto de siloxano representado por la Fórmula química 1 era un aceite de color amarillo claro, que tiene el número de unidades de repetición (n) de 35, y no requirió más purificación. La preparación del compuesto de siloxano correspondiente a la Fórmula química 1 (en adelante, denominado AP-PDMS) se confirmó por RMN ^1H .

<Preparación del compuesto de siloxano correspondiente a la Fórmula química 2>

Se preparó un compuesto de siloxano correspondiente a la Fórmula química 2 (en adelante, denominado MBHB-PDMS) que tiene un número de grupos de repetición (m) de 45, de la misma manera que en la <Preparación del compuesto de siloxano correspondiente a la Fórmula química 1> anteriormente, excepto por que se utilizó 6,13 g (29,7 mmol) de MBHB (hidroxibenzoato de 2-metil-1-buteno) en lugar de 2-alilfenol.

<Preparación de resina de copolicarbonato >

En una reacción de polimerización, se mezclaron 1784 g de agua, 385 g de NaOH, y 232 g de BPA (bisfenol A) y se disolvieron bajo atmósfera de N_2 . Se disolvieron y se añadieron 4,3 g de PTBP (para-terc-butilfenol) y una solución mixta de 5,91 g de AP-PDMS y 0,66 g de MBHB-PDMS (relación en peso de 90:10) en CM (cloruro de metileno). A continuación, se disolvieron 128 g de TPG (trifosgeno) en CM y se añadieron durante 1 hora mientras el pH se mantenía a 11 o más, y a continuación se añadieron 46 g de TEA (trietilamina) 10 minutos más tarde para generar una reacción de acoplamiento. Después de un tiempo de reacción total de 1 hora y 20 minutos, el pH se redujo a 4 para eliminar la TEA, y el producto se lavó 3 veces con agua destilada para producir un polímero del cual el pH se ajustó entonces a 6-7 (neutro). El polímero obtenido de este modo se sometió a reprecipitación en una solución mixta de metanol y hexano, y a continuación se secó a 120 °C para obtener una resina final de copolicarbonato.

La resina de copolicarbonato obtenida se confirmó que tiene un peso molecular promedio en peso de 33.000 g/mol, medido por GPC usando patrón de PC.

<Preparación de muestras inyectadas>

A la resina de copolicarbonato preparada, se le añadieron 0,050 partes en peso de tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, 0,010 partes en peso de propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo), y 0,030 partes en peso de tetraestearato de pentaeritritol y se granula usando HAAK Mini CTW con ventilación acoplada, y se usó una máquina de moldeo por inyección HAAK Minijet en el moldeo por inyección a una temperatura del cilindro de 300 °C y una temperatura del molde de 120 °C para preparar una muestra de Izod, y se usó un disco (1,5 mm de altura, 40 mm de diámetro) para preparar una muestra de Haze.

Ejemplo 2

Se prepararon una resina de cocarbonato y su muestra inyectada de la misma manera que en el Ejemplo 1 anterior, excepto por que se utilizaron 6,24 g de siloxano sustituido con 2-alilfenol (AP-PDMS) y 0,33 g de siloxano sustituido con MBHB (MBHB-PDMS) (relación en peso de 95:5). En este caso, se confirmó que la resina de copolicarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 33.000 g/mol.

Ejemplo 3

Se prepararon una resina de cocarbonato y su muestra inyectada de la misma manera que en el Ejemplo 1 anterior, excepto por que se utilizaron 5,25 g de siloxano sustituido con 2-alilfenol (AP-PDMS) y 1,32 g de siloxano sustituido con MBHB (MBHB-PDMS) (relación en peso de 80:20). En este caso, se confirmó que la resina de copolicarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 33.000 g/mol.

Ejemplo 4

Se prepararon una resina de cocarbonato y su muestra inyectada de la misma manera que en el Ejemplo 1 anterior, excepto por que se utilizaron 3,285 g de siloxano sustituido con 2-alilfenol (AP-PDMS) y 3,285 g de siloxano sustituido con MBHB (MBHB-PDMS) (relación en peso de 50:50). En este caso, se confirmó que la resina de copolicarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 33.000 g/mol.

Ejemplo comparativo 1

Se prepararon una resina de copolicarbonato y su muestra inyectada de la misma manera que en el Ejemplo 1 anterior, excepto por que no se utilizó AP-PDMS y solo se utilizó 6,57 g de MBHB-PDMS en la preparación de la resina de copolicarbonato. En este caso, se confirmó que la resina de copolicarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 33.000 g/mol.

Ejemplo comparativo 2

Se prepararon una resina de copolicarbonato y su muestra inyectada de la misma manera que en el Ejemplo 1 anterior, excepto por que no se utilizó MBHB-PDMS y solo se utilizó 6,57 g de AP-PDMS en la preparación de la resina de copolicarbonato. En este caso, se confirmó que la resina de copolicarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 33.000 g/mol.

Ejemplo experimental

Las características de la muestra inyectada de la resina de copolicarbonato preparada en los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 y 2 anteriores se midieron de la siguiente manera, y los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1.

- * Resistencia al impacto a temperatura ambiente: medida a 23 °C de acuerdo con la norma ASTM D256 (1/8 pulgadas, Izod).
- * Resistencia al impacto a baja temperatura: se mide a -30 °C de acuerdo con la norma ASTM D256 (1/8 pulgadas, Izod).
- * Haze: medida de acuerdo con la norma ASTM D1003.
- * Peso molecular promedio en peso (g/mol): medido pesando con un patrón de PC usando Agilent 1200 series.
- * Fluidez (MI): medida de acuerdo con la norma ASTM D1238 (300 °C, condiciones de 1,2 kg)
- * Unidad de repetición: medida por RMN ¹H utilizando Varian 500 MHz.

Tabla 1

Clasificación	Resistencia al impacto a temperatura ambiente	Resistencia al impacto a baja temperatura	Transparencia (%)	MI
Ejemplo 1	76,9	75,1	1,1	14
Ejemplo 2	80,1	71,3	1,0	15
Ejemplo 3	79,1	65,5	1,2	12
Ejemplo 4	67,2	62,5	1,3	10
Ejemplo comparativo 1	65,1	58,2	1,4	8
Ejemplo comparativo 2	56,8	17,5	0,6	30

Como se describe en la Tabla 1 anterior, se puede confirmar que la resina de copolicarbonato de la presente divulgación (Ejemplos 1 a 4) tenía una excelente resistencia al impacto a baja temperatura, en comparación con la

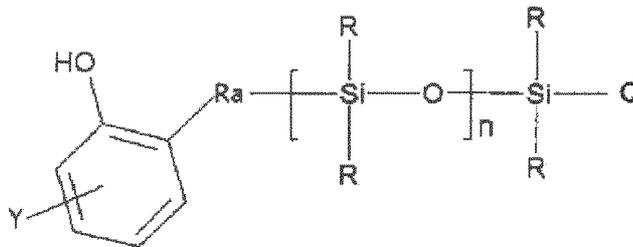
resina de copolicarbonato sin el compuesto de siloxano de acuerdo con la presente divulgación (Ejemplos comparativos 1 y 2), y también una transparencia y una capacidad de flujo excelentes frente a la resistencia al impacto a baja temperatura.

REIVINDICACIONES

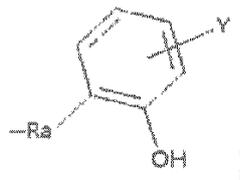
1. Una resina de copolicarbonato polimerizado con un compuesto diol aromático, un precursor de carbonato y un compuesto de siloxano, en el que el compuesto de siloxano es una mezcla de un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 1 y un compuesto representado por la siguiente Fórmula química 2:

5

Fórmula química 1



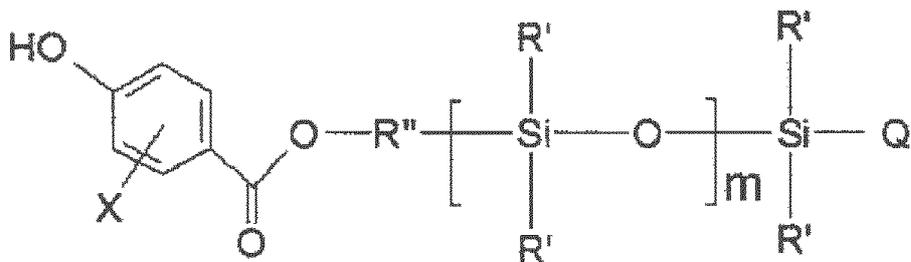
en la que R es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; Ra es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; Y es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q es -OH, -OR''' o



10

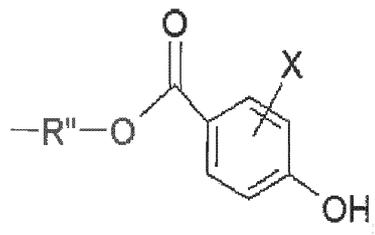
n es un número entero de 1 a 99; y R''' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;

Fórmula química 2



15

en la que R' es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; R'' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; X es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q' es -OH, -OR''' o

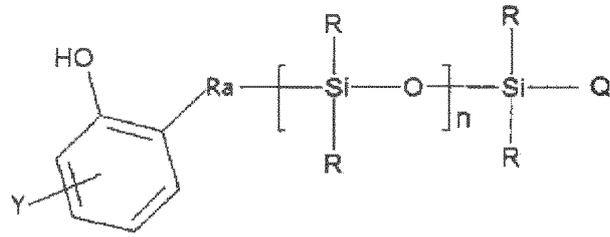


m es un número entero de 1 a 99; y R''' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

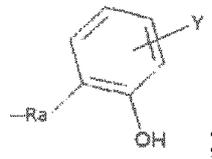
20

2. La resina de copolicarbonato de la reivindicación 1, en la que la relación en peso entre el compuesto representado por la Fórmula química 1 y el compuesto representado por la Fórmula química 2 es de 0,1:99,9 a 99,9:0,1.

Fórmula química 1

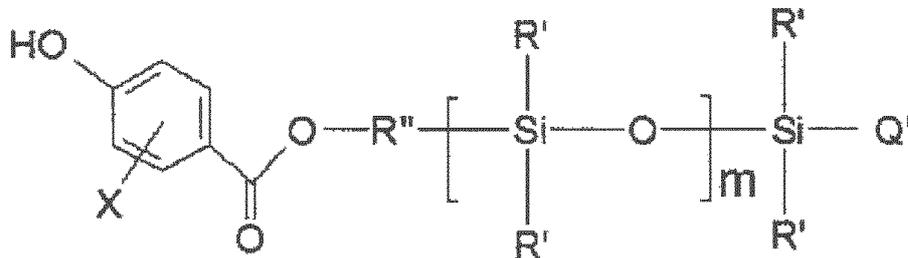


5 en la que R es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; Ra es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; Y es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q es -OH, -OR''' o

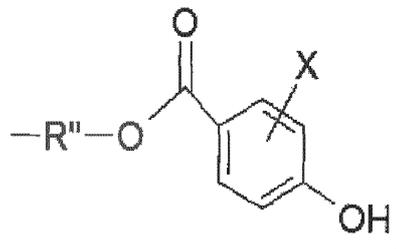


n es un número entero de 1 a 99; y R''' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;

Fórmula química 2



10 en la que R' es independientemente hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 13 átomos de carbono; R'' es un grupo alquileo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono; X es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, hidrógeno (H), halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi o un grupo arilo; -Q' es -OH, -OR''' o



m es un número entero de 1 a 99; y R''' es un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

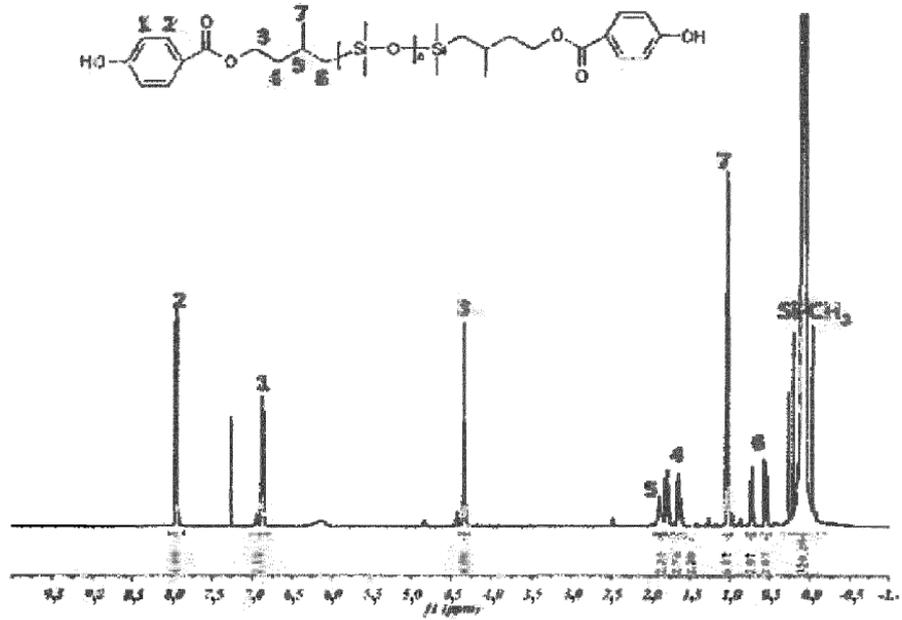
15 12. El método de la reivindicación 11, en el que se añade un controlador de peso molecular antes, durante o después del inicio de la polimerización.

13. El método de la reivindicación 11, en el que la polimerización interfacial se lleva a cabo mediante la inclusión adicional de uno o más de un agente aceptor de ácido, un disolvente orgánico y un promotor de reacción.

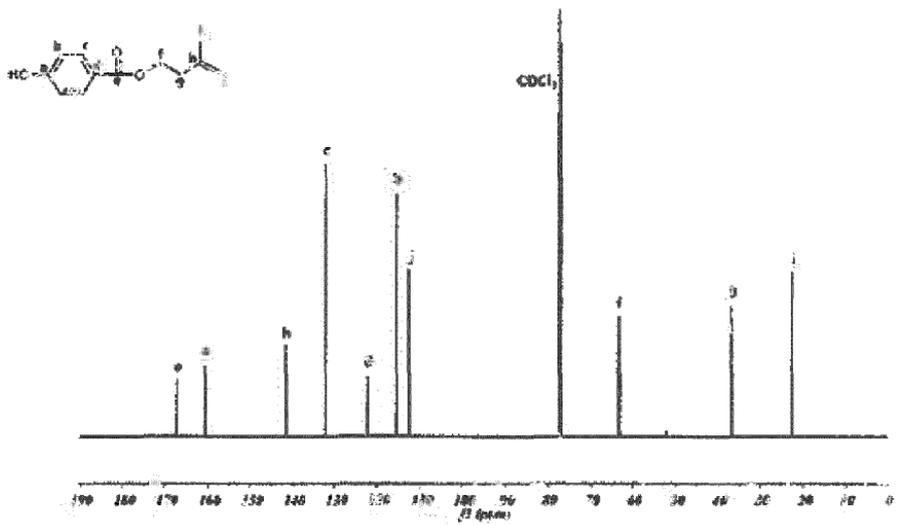
20 14. Un artículo moldeado que comprende la resina de copolicarbonato de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

15. El artículo moldeado de la reivindicación 14, en el que el artículo moldeado es un artículo moldeado por inyección.

[FIG. 1]

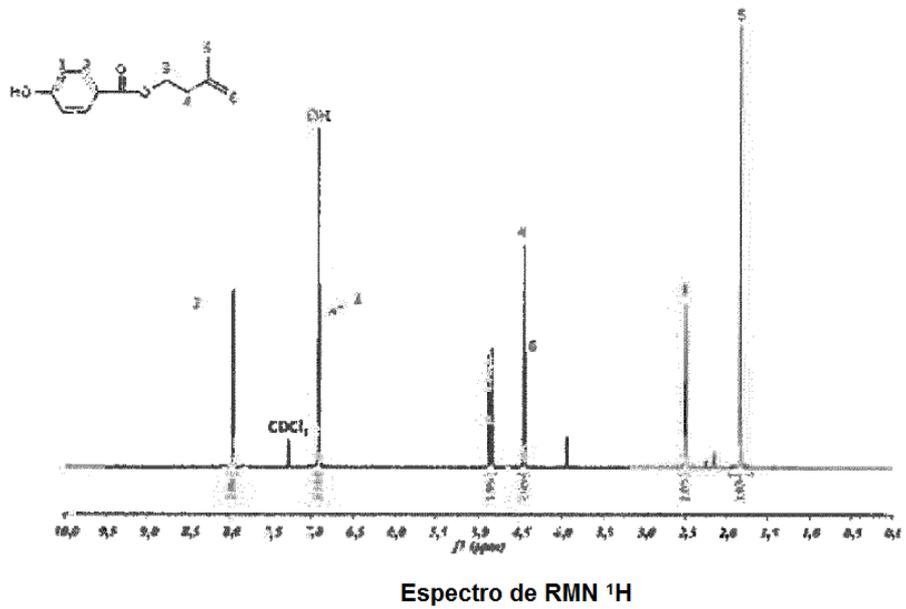


[FIG. 2]



Espectro de RMN ¹³C

[FIG. 3]



[FIG. 4]

