(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 685 626**

(51) Int. Cl.:

C08G 64/20 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.07.2014** **PCT/KR2014/006755**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015** **WO15012619**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2014** **E 14829080 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 3026074**

(54) Título: **Éster de policarbonato altamente resistente al calor y altamente transparente, y método de preparación para el mismo**

(30) Prioridad:

24.07.2013 KR 20130087638

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.10.2018

(73) Titular/es:

SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
310, Pangyo-ro Bundang-gu
Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-400, KR

(72) Inventor/es:

OH, KWANG SEI;
CHA, IL-HOON y
KIM, JI-HOON

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 685 626 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

Éster de policarbonato altamente resistente al calor y altamente transparente, y método de preparación para el mismo

Campo de la invención

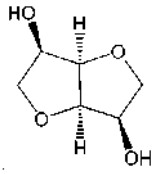
La presente invención se refiere a un éster de policarbonato que tiene alta resistencia térmica y alta transparencia, y a un método de preparación del mismo. Más específicamente, se refiere a un éster de policarbonato basado en biomasa que tiene unidades de repetición que se obtienen a partir de una reacción de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y un carbonato o un 1,4-ciclohexanodicarboxilato.

Antecedentes de la invención

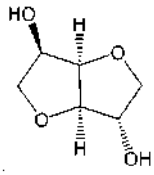
A diferencia de los recursos convencionales basados en la industria petroquímica, el 1,4:3,6-dianhidrohexitol es un material de base biológica obtenido a partir de biomasa, es decir, un recurso renovable que contiene un polisacárido como componente tal como maíz, trigo, azúcar, y similar. En particular, en el caso de un bioplástico que contiene un material de base biológica, el dióxido de carbono (CO_2) producido durante el proceso de desecho de residuos después del uso del bioplástico se puede reutilizar para el crecimiento de la biomasa, y de ese modo se ha reconocido al bioplástico como un material de reducción del dióxido de carbono que previene el calentamiento global, que es un problema serio a nivel mundial.

El 1,4:3,6-dianhidrohexitol existe en tres formas diferentes de estereoisómeros, que tienen diferentes propiedades químicas dependiendo de la diferencia en la configuración relativa de los dos grupos hidroxilo presentes en el mismo; isomannida (como se muestra en la siguiente fórmula a, pf: 81-85 ºC), isosorbida (como se muestra en la siguiente fórmula b, pf: 61-62 ºC), e isoidida (como se muestra en la siguiente fórmula c, pf: 64 ºC). En particular, en el caso en el que se usa 1,4:3,6-dianhidrohexitol como material monomérico de policarbonato que es uno de los plásticos representativos sometidos a ingeniería, el policarbonato preparado de ese modo puede tener buenas propiedades térmicas y ópticas que se deben a las características estructurales moleculares del 1,4:3,6-dianhidrohexitol, es decir, rigidez y estructura heterocíclica saturada, junto con las ventajas de un bioplástico.

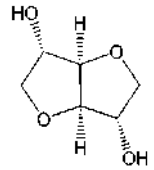
[Fórmula a]



[Fórmula b]



[Fórmula c]



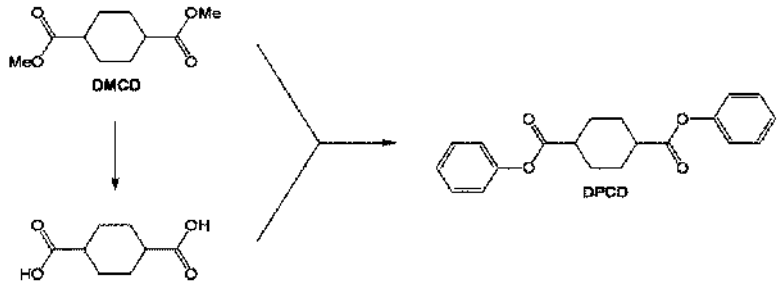
Dado que el 1,4-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo (denominado en lo sucesivo en el presente documento DMCD) o el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico (denominado en lo sucesivo en el presente documento CHDA), un producto de hidrólisis de DMCD, tiene una estructura de anillo de ciclohexano en el centro de la molécula. De ese modo, si estos materiales se introducen en una cadena de polímero, mejoran la resistencia a la intemperie y la estabilidad frente a UV del polímero, y también permiten que el polímero tenga excelentes propiedades materiales, tales como retención de brillo, resistencia al amarilleado, estabilidad hidrolítica, resistencia a la corrosión, y resistencia química, que se deben a su combinación única de flexibilidad y dureza en la estructura molecular.

El poli(1,4-ciclohexanodicarboxilato de 1,4-ciclohexilideno) (denominado en lo sucesivo en el presente documento PCCD), un homopoliéster de DMCD/CHDM, es un ejemplo de materiales de polímero disponibles en el mercado desarrollados usando DMCD. Debido a sus propiedades superiores tales como resistencia a la intemperie, resistencia química, fluidez, y bajo índice de refracción, el PCCD se ha usado para desarrollar una aleación de policarbonato/PCCD (nombre de producto: Xyrex) por parte de DuPont (USA) con el fin de mejorar la transparencia del policarbonato.

El proceso de fabricación comercial del policarbonato se puede dividir en dos procesos: polimerización en solución y policondensación en estado fundido. A diferencia del proceso de polimerización en solución en el que se usa fosgeno como material de partida para el carbonato, se usa carbonato de difenilo (denominado en lo sucesivo en el presente documento DPC) en el proceso de policondensación en estado fundido. De ese modo, los materiales de partida que se usan en el proceso de policondensación en estado fundido convencional incluyen por lo general DPC y bisfenol A (denominado en lo sucesivo en el presente documento BPA), que es un diol; y una reacción de transesterificación de BPA con DPC produce fenol como producto secundario en la policondensación en estado fundido.

Por otra parte, se requiere convertir un grupo funcional presente en DMCD o CHDA en otro grupo funcional, que puede causar la producción de fenol como producto secundario a través de una reacción de transesterificación con diol, con el fin de usar DMCD o CHDA en la policondensación en estado fundido del policarbonato. Por ejemplo, el éster de dimetilo de DMCD o el ácido dicarboxílico de CHDA necesita convertirse en un éster de difenilo. De ese modo, un ejemplo de un éster de difenilo obtenido a partir de DMCD o CHDA que se puede usar para la policondensación en estado fundido del policarbonato es 1,4-ciclohexanodicarboxilato de difenilo (denominado en lo sucesivo en el presente documento DPCD), y se sintetiza mediante una reacción de DMCD o CHDA con fenol, como se representa mediante el siguiente Esquema de reacción:

[Esquema de reacción 1]



En general, en el caso de 1,4-dimetil-tereftalato (un éster de dimetilo terciario) y ácido tereftálico (un diácido), la reacción no se produce entre los mismos si uno de sus grupos funcionales, es decir, uno de ácido y alcohol, no está activado. Sin embargo, en el caso de DMCD (un éster de dimetilo secundario) y CHDA (un diácido) pueden reaccionar con fenol en estado fundido, y de ese modo es más fácil llevar a cabo la síntesis del DPCD. El documento de Patente EP 2 123 692 A1 (párrafo [0001]) se refiere a un policarbonato de modificación terminal, que contiene una unidad recurrente obtenida a partir de un azúcar que es un material biogénico y tiene una excelente estabilidad frente al calor, resistencia frente al calor, moldeabilidad y resistencia a la absorción de humedad. En el ejemplo 8, se describe una resina preparada a partir de isosorbida, 1,4-ciclohexanodimetanol, alcohol estearílico y carbonato de difenilo.

La presente invención emplea DPCD, que se usa como material para formar un enlace éster en la cadena de polímero, para proporcionar un éster de policarbonato basado en isosorbida (o un carbonato de poliéster). El éster de policarbonato obtenido de ese modo es un nuevo bioplástico que tiene una resistencia térmica y una transparencia elevadas cuyas propiedades y procesabilidad de formación se pueden ajustar de acuerdo con las necesidades mediante la variación del contenido de DPCD. El éster de policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención puede exhibir el mismo nivel de resistencia térmica en comparación con los bioplásticos convencionales que se desvelan en el documento de Patente US 2011/0003101 A1, comprendiendo incluso una cantidad menor de isosorbida, y de ese modo tienen una ventaja relativa en términos de costes de producción.

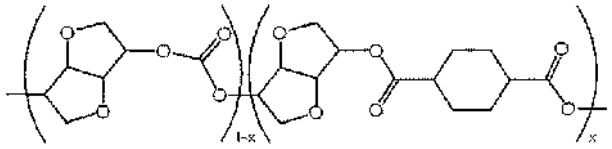
Sumario de la invención

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un éster de policarbonato de base biológica que tiene una resistencia térmica y una transparencia elevadas con un alto grado de polimerización y buenas propiedades mecánicas, que comprende una unidad de repetición de polímero rígida sin ninguna cantidad de BPA que causa una hormona medioambiental, que es útil en diversas aplicaciones, por ejemplo, vidrio alternativo para automoción, lentes ópticas y películas, botellas para alimentación, recipientes para comida, etc. Además, otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método de preparación del éster de policarbonato de base biológica.

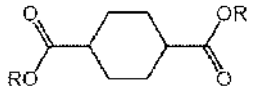
De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un éster de policarbonato de base biológica que comprende: (i) una Unidad de Repetición 1 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y un carbonato; y (ii) una Unidad de Repetición 2 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y 1,4-ciclohexanodicarboxilato.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para fabricar un éster de policarbonato de base biológica que comprende las etapas de:
(1) someter un compuesto de fórmula 2 y fenol a una reacción de transesterificación o esterificación para obtener un compuesto de fórmula 3; y
(2) someter el compuesto de fórmula 3 obtenido en la Etapa (1), un compuesto de fórmula 4, y 1,4:3,6-dianhidrohexitol a una reacción de policondensación en estado fundido de policarbonato para preparar un compuesto que comprende una unidad de repetición de fórmula 1:

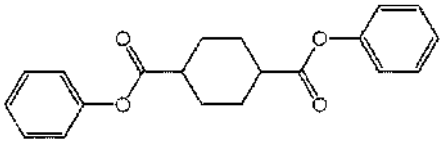
[Fórmula 1]



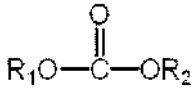
[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



[Fórmula 4]



en las que, en la fórmula 1, x satisface $0 < x < 1$,
en la fórmula 2, R es metilo o hidrógeno, y,
en la fórmula 4, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono que puede tener un sustituyente opcional.

El éster de policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención exhibe una resistencia térmica y una transparencia elevadas, y tiene la ventaja de que las propiedades que se obtienen de (i) una Unidad de Repetición 1 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y un carbonato; y (ii) una Unidad de Repetición 2 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y 1,4-ciclohexanodicarboxilato se pueden controlar mediante la regulación de los contenidos de las mismas. De ese modo, el éster de policarbonato de base biológica de la invención puede ser útil en diversas aplicaciones tales como vidrio alternativo para automóviles, lentes ópticas y películas, botellas para alimentación, recipientes para comida, etc.

Breve descripción de las figuras

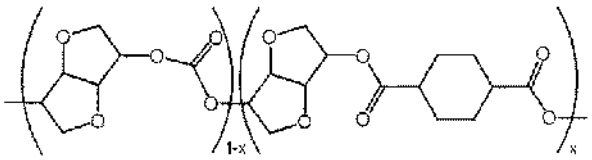
Lo expuesto anteriormente y otros objetivos, características, y otras ventajas de la presente invención se entenderán con mayor claridad a partir de la siguiente descripción detallada tomada junto con las figuras acompañantes, en las que:
la Figura 1 es un gráfico que muestra el cambio en la temperatura de transición vítrea (Tg) de polímeros dependiendo de la proporción de contenido de DPC.
La Figura 2 es un espectro de RMN ^{1}H de un éster de policarbonato de base biológica preparado en el Ejemplo 1.
La Figura 3 es un espectro de IR de un éster de policarbonato de base biológica preparado en el Ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

En lo sucesivo en el presente documento, la invención se describirá con mayor detalle.

Un policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención comprende (i) una Unidad de Repetición 1 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y un carbonato; y (ii) una Unidad de Repetición 2 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y 1,4-ciclohexanodicarboxilato, y puede comprender la siguiente unidad de repetición de fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que x satisface 0 < x < 1.

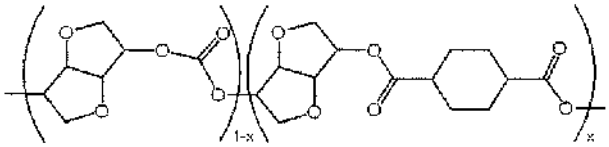
En la unidad de repetición de fórmula 1 anterior, la proporción de unidades de ciclohexanodicarboxilato cis/trans puede ser un de 1/99 % a un 99/1 %, preferentemente de un 20/80 % a un 80/20 %, más preferentemente de un 30/70 % a un 70/30 %.

Cuando el contenido de la unidad de ciclohexanodicarboxilato trans aumenta, la resistencia térmica mejora debido a un aumento en la temperatura de transición vítrea (Tg) aunque la transparencia disminuye relativamente. Por el contrario, si existe una disminución en el contenido de la unidad de ciclohexanodicarboxilato trans, la transparencia mejora mientras que existe una reducción en la resistencia térmica debido a una disminución en Tg. De ese modo, la proporción de unidades de ciclohexanodicarboxilato cis/trans se puede controlar dentro de un intervalo adecuado, preferentemente de un 20/80 % a un 80/20 %, más preferentemente de un 30/70 % a un 70/30 %, de un modo tal que se puedan obtener una resistencia térmica y una transparencia deseables.

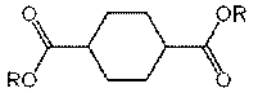
El 1,4:3,6-dianhidrohexitol puede ser isomannida, isosorbida o isoidida, preferentemente isosorbida.

El éster de policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención se puede obtener mediante un método de preparación que comprende las etapas de:
(1) someter un compuesto de fórmula 2 y fenol a una reacción de transesterificación o esterificación para obtener un compuesto de fórmula 3; y
(2) someter el compuesto de fórmula 3 obtenido en la Etapa (1), un compuesto de fórmula 4, y 1,4:3,6-dianhidrohexitol a una reacción de policondensación en estado fundido de policarbonato para preparar un compuesto que comprende una unidad de repetición de fórmula 1:

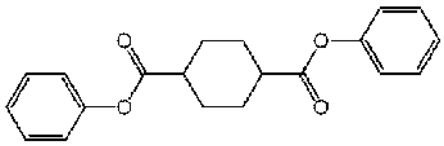
[Fórmula 1]



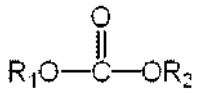
[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



[Fórmula 4]



en las que, en la fórmula 1, x satisface $0 < x < 1$,
en la fórmula 2, R es metilo o hidrógeno, y,
en la fórmula 4, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono que puede tener un sustituyente opcional.

En las definiciones de R_1 y R_2, algunos ejemplos del grupo alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono son alquilo C_{1-18}, alquenilo C_{2-18}, alquinilo C_{2-18}, cicloalquilo C_{3-18} y similar, y algunos ejemplos del grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono son arilo C_{6-20} y similar. Los grupos R_1 y R_2 pueden contener cada uno independientemente uno o más heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de N, S y O. Los grupos R_1 y R_2 pueden tener cada uno independientemente uno o más sustituyentes. Los sustituyentes de pueden ser cada uno independientemente alquilo C_{1-10} o arilo C_{6-10} que pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en átomos de N, S y O.

En la Etapa (1), el compuesto de fórmula 3, es decir, 1,4-ciclohexanodicarboxilato de difenilo, se obtiene sometiendo el compuesto de fórmula 2 y fenol a una reacción de transesterificación o esterificación.

Específicamente, el éster de dimetilo de DMCD (el compuesto de fórmula 2 en la que R es metilo) o el ácido dicarboxílico de CHDA (el compuesto de fórmula 2 en la que R es H) se convierte en un éster de difenilo a través de la Etapa (1) anterior, y se forma de ese modo 1,4-ciclohexanodicarboxilato de difenilo que se puede hacer reaccionar con un diol para producir fenol como producto secundario a través de una reacción de transesterificación en la Etapa (2) posterior.

En el caso de DMCD y CHDA, dado que estos compuestos pueden reaccionar con fenol en estado fundido, es fácil fabricar DPCD.

También se pueden usar conjuntamente diversos compuestos que incluyen dicarboxilatos y ácidos carboxílicos primarios, secundarios, terciarios, además del compuesto de fórmula 2, dependiendo de las propiedades deseadas, como material de partida para formar un enlace éster en la cadena de polímero de la presente invención. Tales compuestos se pueden convertir en el éster de difenilo mediante la reacción con fenol, y a continuación usarse para la policondensación en estado fundido de policarbonato, junto con el compuesto de fórmula 3.

En este caso, cuando la cantidad usada de compuesto de éster de difenilo distinto del compuesto de fórmula 3 es z, la cantidad del compuesto de fórmula 3 es 1 - z. Como tal, z satisface $0 \leq z < 1$.

El compuesto de éster de difenilo distinto del compuesto de fórmula 3 puede ser un tipo o una mezcla de dos o más tipos.

Con el fin de dar al éster de policarbonato de base biológica de la presente invención una resistencia térmica y una transparencia elevadas, y una resistencia a la intemperie y una estabilidad frente a UV mejoradas, el compuesto de éster de difenilo distinto del compuesto de fórmula 2 puede ser un dicarboxilato o un ácido dicarboxílico que tiene un homociclo o heterociclo saturado individual o condensado en su centro molecular, por ejemplo, al menos un compuesto de dicarboxilato o un ácido carboxílico seleccionado entre el grupo que consiste en: un dicarboxilato tal como tetrahidro-2,5-furanodicarboxilato de dimetilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo, 1,3-ciclohexanodicarboxilato de dimetilo, decahidro-2,4-naftalenodicarboxilato de dimetilo, decahidro-2,5-naftalenodicarboxilato de dimetilo, decahidro-2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo, decahidro-2,7-naftalenodicarboxilato de dimetilo, y similar; y un ácido dicarboxílico tal como ácido tetrahidro-2,5-furanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido decahidro-2,4-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,5-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,7-naftalenodicarboxílico, y similar. Tales compuestos son preferentemente decahidro-2,6-naftalenodicarboxilato de dimetilo o ácido decahidro-2,6-naftalenodicarboxílico y, un compuesto obtenible a partir de un material de base biológica, tetrahidro-2,5-furanodicarboxilato de dimetilo o ácido tetrahidro-2,5-furanodicarboxílico.

La reacción de sustitución del éster de fenilo se puede llevar a cabo de 150 a 250 ºC a presión normal, o de 150 a 300 ºC a una presión elevada de 0,1 a 10 bar (10 a 100 kPa), preferentemente de 0,5 a 5 bar (50 a 500 kPa). El tiempo de reacción puede ser de 5 minutos a 48 horas, preferentemente de 10 minutos a 24 horas.

El fenol se puede usar en una cantidad de 2 a 50 veces, preferentemente de 4 a 20 veces del número total de moles del compuesto de fórmula 2, es decir, de 2 a 50 veces, preferentemente de 4 a 20 veces de la cantidad estequiométrica de fenol requerida para la esterificación de la totalidad del éster de metilo (cuando R es metilo) o el ácido carboxílico (cuando R es H) del compuesto de fórmula 2. Si la cantidad de fenol que se usa no está dentro de

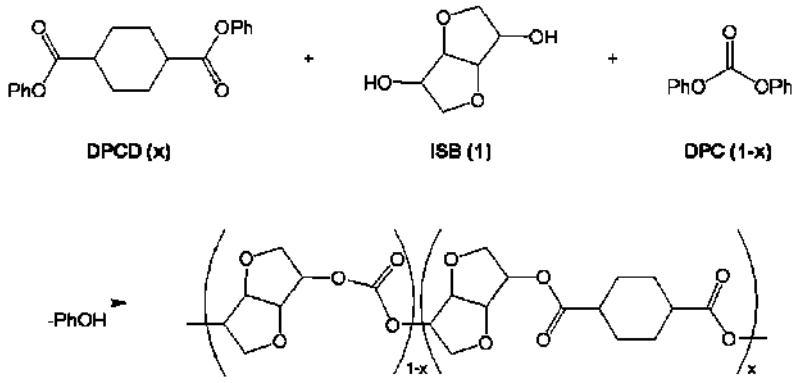
dicho intervalo, se puede reducir el rendimiento final del compuesto de fórmula 3.

En la etapa (2), el compuesto de fórmula 3 obtenido en la etapa (1), el compuesto de fórmula 4, y 1,4:3,6-dianhidrohexitol se someten a una policondensación en estado fundido de policarbonato para obtener el compuesto que comprende la unidad de repetición de fórmula 1.

En la etapa (2), la reacción de 1,4:3,6-dianhidrohexitol con el compuesto de fórmula 4 forma un enlace carbonato (Unidad de Repetición 1) y la reacción de 1,4:3,6-dianhidrohexitol con el compuesto de fórmula 3 forma un enlace éster (Unidad de Repetición 2). Una unidad de repetición que contiene estos enlaces se ha representado anteriormente mediante la fórmula 1.

Si la cantidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol es 1 y la cantidad del compuesto de fórmula 3 es x, la cantidad del compuesto de fórmula 4 usada se puede determinar cómo 1 - x, como se muestra en el siguiente Esquema de reacción 2:

[Esquema de reacción 2]



Por ejemplo, en el caso en el que se lleva a cabo una policondensación en estado fundido mediante el uso de isosorbida (1,4:3,6-dianhidrohexitol) y carbonato de difenilo (compuesto de fórmula 4) de un modo tal que la cantidad del compuesto de fórmula 3 sea 0, se produce homopolicarbonato de isosorbida (Tg de 160 ºC). Cuando la cantidad del compuesto de fórmula 3 aumenta, la cantidad de enlace éster en la cadena de polímero también aumenta. Si la cantidad del compuesto de fórmula 3 llegara ser 1, la policondensación en estado fundido solo tendría lugar entre la isosorbida y el compuesto de fórmula 3, produciendo de ese modo homopoliéster (Tg de 130 ºC; *Macromolecules,* 2013, 46, 2930). La Figura 1 ilustra el cambio de Tg de los polímeros dependiendo de la cantidad de DPC.

En conclusión, la proporción de enlaces carbonato y éster en la cadena de polímero varía dependiendo de la cantidad añadida del compuesto de fórmula 3. Si los enlaces carbonato y éster coexisten en la cadena de polímero, el éster de policarbonato de la presente invención tiene una mayor resistencia térmica en comparación con el policarbonato de copolímero formado entre la isosorbida y 1,4-ciclohexanodimetanol que se desvela en el documento de Patente US 2011/0003101 A1, aunque comprendiendo la misma cantidad isosorbida. En general, el policarbonato muestra una alta resistencia térmica y buenas propiedades mecánicas cuando se compara con el poliéster, pero tiene una resistencia química, un estrés residual y un tiempo de ciclo de moldeado relativamente malos. Sin embargo, el éster de policarbonato que comprende uniones tanto carbonato como éster en una cadena individual compensa las desventajas de cada tipo de enlace y también proporciona algunas ventajas.

El 1,4:3,6-dianhidrohexitol puede ser isomannida, isosorbida o isoidida, preferentemente isosorbida.

Por otra parte, es muy importante mantener una alta pureza en el 1,4:3,6-dianhidrohexitol que se usa en la policondensación en estado fundido, con el fin de obtener un alto grado de polimerización para obtener una resistencia térmica y una transparencia elevadas, así como excelentes propiedades mecánicas del éster de policarbonato de base biológica.

El 1,4:3,6-dianhidrohexitol se puede usar en forma de polvo, copos o en solución acuosa. Sin embargo, una exposición excesiva al aire puede causar oxidación y decoloración, y puede conducir a un color y un peso molecular poco satisfactorios del polímero final. De ese modo, el tiempo de exposición al aire se debe minimizar, y el compuesto se debe almacenar con un agente desoxidante tal como un absorbente de oxígeno después de la exposición. En particular, es muy importante retirar las impurezas que se obtienen en el proceso de preparación de múltiples etapas del 1,4:3,6-dianhidrohexitol. Durante la purificación del 1,4:3,6-dianhidrohexitol por destilación, es necesario retirar un componente líquido que contiene niveles traza del ácido que se puede retirar mediante una separación inicial, y un componente de metal alcalino que se puede retirar mediante una separación de residuo. Cada una de estas dos impurezas se debería mantener a 10 ppm o inferior, preferentemente 5 ppm o inferior, más

preferentemente 3 ppm o inferior.

Algunos ejemplos del compuesto de fórmula 4 pueden ser al menos un compuesto seleccionado entre un grupo que consiste en carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-*t*-butilo, carbonato de difenilo, y un carbonato de difenilo sustituido (por ejemplo, carbonato de ditolilo). Dado que la reacción de policondensación en estado fundido de policarbonato se lleva a cabo en condiciones de presión reducida, son preferentes el carbonato de difenilo y un carbonato de difenilo sustituido.

En la Etapa (2) anterior, además de 1,4:3,6-dianhidrohexitol, también se puede usar cualquier tipo de compuesto de diol, sin limitación. Se pueden usar diversos compuestos que incluyen compuestos de diol primarios, secundarios o terciarios en combinación con el 1,4:3,6-dianhidrohexitol. En este caso, cuando la cantidad usada de compuesto de diol distinto del 1,4:3,6-dianhidrohexitol se denomina y, la cantidad añadida de 1,4:3,6-dianhidrohexitol es 1 - y.

En particular, en el caso en el que se usa un compuesto de diol de base petroquímica, el contenido de base biológica final (norma ASTM-D6866) que está contenido en el polímero que se obtiene a partir de 1,4:3,6-dianhidrohexitol puede ser al menos un 1 %, en el que y satisface $0 \leq y < 0,99$. En otras palabras, el compuesto de diol adicional se puede usar en una cantidad de menos de un 99 % en moles, basado en un 100 % en moles de 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

En esta etapa, es preferente usar un compuesto de diol que tenga un homociclo o heterociclo saturado individual o condensado en su centro molecular con el fin de dar al éster de policarbonato una resistencia térmica y una transparencia elevadas, y una resistencia a la intemperie y una estabilidad frente a UV mejoradas. En general, la resistencia térmica aumenta cuando el tamaño del anillo es grande y los grupos hidroxilo están en una estructura simétrica. Sin embargo, las propiedades ópticas no dependen del tamaño del anillo ni de la posición de los grupos hidroxilo, sino que en su lugar varían de acuerdo con las propiedades de cada material. Cuando el tamaño del anillo llega a ser grande, se vuelve difícil usar el compuesto para la producción y utilización comercial. El diol se puede seleccionar entre el grupo que consiste en 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclodecanodimetanol, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, y tetrahidro-2,5-furanodimetanol que es obtenible a partir de un material de base biológica. Los dioles preferentes son 1,4-ciclohexanodimetanol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, y tetrahidro-2,5-furanodimetanol.

La proporción cis/trans del compuesto de fórmula 3 puede ser de un 1/99 % a un 99/1 %, preferentemente de un 10/90 % a un 90/10 %, más preferente de un 20/80 % a un 80/20 %. Además, la proporción cis/trans de ciclohexanodicarboxilato en la unidad de repetición de fórmula 1 puede ser de un 1/99 % a un 99/1 %, preferentemente de un 20/80 % a un 80/20 %, más preferentemente de un 30/70 % a un 70/30 %.

Cuando el contenido de la unidad de ciclohexanodicarboxilato trans aumenta, la resistencia térmica mejora debido a un aumento de Tg mientras que la transparencia disminuye relativamente. Por el contrario, si el contenido de trans disminuye, la transparencia mejora mientras que la resistencia térmica se reduce debido a un aumento de Tg. De ese modo, la proporción de las unidades de ciclohexanodicarboxilato cis/trans se controla preferentemente de un 20/80 % a un 80/20 %, más preferentemente de un 30/70 % a un 70/30 %, de un modo tal que se puedan obtener una resistencia térmica y una transparencia deseables.

En la policondensación en estado fundido de la etapa (2), cuando la cantidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol que se usa es 1, la cantidad total de los compuestos de fórmula 3 y fórmula 4 puede ser de 0,7 a 1,3 veces, preferentemente de 0,9 a 1,1 veces, más preferentemente de 0,95 a 1,05 veces de la cantidad de 1,4:3,6-dianhidrohexitol. La temperatura de la reacción de policondensación en estado fundido se puede elevar a una velocidad de 0,1 a 10 ºC/min, preferentemente de 0,2 a 5 ºC/min, más preferentemente de 0,5 a 2 ºC/min. La temperatura de reacción puede ser de 120 a 320 ºC, preferentemente de 150 a 290 ºC, más preferentemente de 180 a 270 ºC, y el tiempo de reacción puede ser de 1 a 10 horas, preferentemente de 3 a 8 horas.

Por otra parte, el fenol producido como producto secundario durante la policondensación en estado fundido se debería retirar por destilación del reactor con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción hacia el éster de policarbonato. En particular, si la velocidad de la elevación de la temperatura está fuera de dicho intervalo, el fenol se puede evaporar y sublimar junto con los materiales de partida. El éster de policarbonato de base biológica se puede preparar a través de procesos discontinuos o continuos.

El método para fabricar el éster de policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención puede usar además un catalizador para aumentar la reactividad de la reacción de policondensación en estado fundido. Se puede usar cualquier catalizador de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo convencional usado de forma habitual para la policondensación en estado fundido de policarbonato como tal catalizador. El catalizador se puede usar en combinación con un amonio o una amina básicos, un fósforo básico, o un compuesto de boro básico.

Sin embargo, es preferente usar el catalizador solo. Algunos ejemplos de catalizadores de metal alcalino pueden incluir LiOH, NaOH, KOH, CsOH, Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Cs_2CO_3, LiOAc, NaOAc, KOAc, CsOAc, similares, y

algunos ejemplos de catalizadores de metal alcalinotérreo pueden incluir $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, $MgCO_3$, $SrCO_3$, $Ca(OAc)_2$, $Ba(OAc)_2$, $Mg(OAc)_2$, $Sr(OAc)_2$, y similares. Los catalizadores de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

El catalizador se puede usar en una cantidad de 0,1 a 300 µmol, preferentemente de 0,5 a 25 µmol, más preferentemente de 0,5 a 20 µmol, por mol de la cantidad total del diol (1,4:3,6-dianhidrohexitol y un diol adicional) usada en la reacción de policondensación en estado fundido. Aunque el catalizador se puede emplear en cualquier momento independientemente del progreso de la reacción de policondensación, es preferente introducir el catalizador antes del inicio de la reacción de policondensación en estado fundido. Cuando la cantidad del catalizador utilizada es menos de 0,1 µmol por mol de la cantidad total del diol, es difícil obtener un grado dirigido de polimerización. Si la cantidad del catalizador excede de 30 µmol, causa reacciones secundarias y de ese modo afecta directamente al deterioro de las propiedades dirigidas tales como transparencia reducida.

Además, en el método para fabricar un éster de policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención, a medida que la reacción de policondensación en estado fundido tiene lugar en un estado fundido que tiene una alta viscosidad debido al aumento en el nivel de polimerización, es necesario retirar rápidamente los productos secundarios del estado fundido. Además, la elevación de la temperatura y la reducción de la presión tienen lugar de forma gradual con el fin de promover la velocidad de la reacción de polimerización.

Después de que se hayan introducido los materiales de partida, la primera parte de la reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 130 a 250 ºC, preferentemente de 140 a 240 ºC, más preferentemente de 150 a 230 ºC, durante 0,1 a 10 horas, preferentemente de 0,5 a 3 horas. Cuando la presión se reduce en dicho intervalo de temperatura, las condiciones de presión reducida pueden ser de 5 a 700 Torr (0,67 a 93,10 kPa), preferentemente de 10 a 600 Torr (1,33 a 79,80 kPa).

La segunda parte de la reacción se puede llevar a cabo una temperatura de 210 a 290 ºC, preferentemente de 220 a 280 ºC, más preferentemente de 230 a 270 ºC, durante 0,1 a 10 horas, preferentemente de 0,5 a 3 horas. Cuando la presión se reduce en dicho intervalo de temperatura, las condiciones de presión reducida pueden ser de 20 Torr (2,66 kPa) o menos, preferentemente 10 Torr (1,33 kPa) o menos.

Además, el método para fabricar un éster de policarbonato de base biológica de acuerdo con la presente invención puede comprender además diversos aditivos, si fuera necesario. Por ejemplo, el aditivo empleable puede incluir un antioxidante y un estabilizador térmico tal como fenol impedido, hidroquinona, fosfito, y un compuesto sustituto del mismo; un absorbente de UV tal como resorcinol, salicilato, etc.; un agente protector del color tal como fosfito, hidrofosfito, etc.; y un lubricante tal como ácido montánico, alcohol estearílico, etc. Además, se pueden usar un tinte y un pigmento como colorante; se puede usar negro de humo como agente conductor, colorante o agente de nucleación; y también se pueden usar un retardante de llama, un plastificante, un agente antiestático y similar. Como tales, los aditivos que se han mencionado anteriormente se pueden incluir en una cantidad que no cause efectos adversos en las propiedades finales del polímero, en especial la transparencia.

El éster de policarbonato de base biológica que comprende una unidad de repetición de fórmula 1 preparado mediante el método para fabricar un éster de policarbonato de acuerdo con la presente invención puede tener una viscosidad intrínseca final (denominada en lo sucesivo en el presente documento IV) de 0,3 a 2,0 dl/g.

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describe más específicamente siguiendo ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan únicamente con fines de ilustración, y la presente invención no se limita a los mismos.

Ejemplo de Preparación 1: Síntesis de DPCD mediante el uso de CHDA

Se introdujeron 100 g (0,58 mol) de CHDA (SK Chemicals) con una proporción cis/trans de un 95/5 %, 218 g (2,32 mol) de fenol, 0,1 g (0,55 mmol) de catalizador $Zn(OAc)_2$, y un agitador magnético en un matraz de una boca de 500 ml. Se equipó el matraz con un cabezal de destilación, un termómetro, y un condensador de refrigeración, y el matraz se calentó a 200 ºC. La reacción se llevó a cabo a la misma temperatura durante 24 horas, y el agua que se generó como producto secundario de la reacción se desecho del matraz. Después de la finalización de la reacción, el reactivo obtenido de ese modo se enfrió a temperatura ambiente, y se retiró del mismo el fenol introducido en exceso usando un evaporador. El compuesto sólido obtenido de ese modo se añadió a agua en exceso, y se agitó de forma mecánica para retirar el fenol residual. Después de 24 horas de secado al vacío a 90 ºC, se obtuvieron 111 g de DPCD (rendimiento: 59 %). La proporción cis/trans había cambiado a un 55/45 % como resultado de la reacción con el fenol en dichas condiciones de reacción: el contenido de cis había disminuido, mientras que el contenido de trans había aumentado.

Ejemplo de Preparación 2: Síntesis de DPCD mediante el uso de DMCD

Se introdujeron 100 g (0,50 mol) de DMCD (SK Chemicals) con una proporción cis/trans de un 77/23 %, 188 g (2,00 mol) de fenol, 100 ml de agua, y 1,0 g (5,81 mmol) de catalizador p-toluenosulfónico en un matraz de una boca

de 500 ml, junto con un agitador magnético. El matraz se equipó con un condensador de refrigeración, se calentó a 100 ºC, y se calentó a reflujo con agitación durante 10 horas. Después de la finalización de la reacción, el reactivo obtenido de ese modo se enfrió a temperatura ambiente, y se retiraron del mismo el agua y el fenol por destilación. Posteriormente, el reactivo remanente se calentó a 200 ºC, y la reacción se llevó a cabo a la misma temperatura durante 24 horas, seguido de desechar el agua que se había generado como producto secundario de la reacción. Después de la finalización de la reacción, el reactivo obtenido de ese modo se enfrió a temperatura ambiente, y se retiró del mismo el fenol en exceso introducido mediante el uso de un evaporador. El compuesto sólido obtenido de ese modo se añadió a un exceso de agua, y se agitó de forma mecánica para retirar el fenol residual. Después de 24 horas de secado al vacío a 90 ºC, se obtuvieron 86 g de DPCD (rendimiento: 53 %). La proporción cis/trans había cambiado a un 52/48 % como resultado de la reacción con el fenol en dichas condiciones de reacción: el contenido de cis había disminuido, mientras que el contenido de trans había aumentado.

Ejemplo 1: Preparación de éster de policarbonato de base biológica

Se equiparon un cabezal de destilación, un termómetro, un condensador de refrigeración y un agitador magnético en un matraz de 3 bocas de 500 ml. Se añadieron al matraz 102,3 g (0,7 mol) de isosorbida (Roquette Freres), 97,3 g (0,3 mol) del DPCD obtenido a partir del Ejemplo de Preparación 1, 85,7 g (0,4 mol) de DPC (Aldrich), y 5,9 x 10^{-4} g (1,8 x 10^{-3} mmol) de carbonato de cesio (Cs_2CO_3), como catalizador, y el matraz se calentó a 150 ºC. Una vez la temperatura alcanzó 150 ºC, la presión se redujo a 400 Torr (53,20 kPa), y la temperatura se elevó a 190 ºC durante 1 hora. Durante la elevación de la temperatura, se comenzó a formar fenol como producto secundario de la reacción de polimerización. Cuando la temperatura alcanzó 190 ºC, la presión se redujo a 100 Torr (13,30 kPa), se mantuvo durante 20 minutos, y a continuación la temperatura se elevó a 230 ºC durante 20 minutos. Una vez la temperatura alcanzó 230 ºC, la presión se redujo a 10 Torr (1,33 kPa), y a continuación a temperatura se elevó a 250 ºC durante 10 minutos. La presión se redujo 1 Torr (0,13 kPa) o menos a 250 ºC, y la reacción se continuó hasta que se alcanzó un torque de agitación deseado. Cuando el torque de agitación alcanzó el valor deseado, la reacción se terminó, y la temperatura se enfrió a la temperatura ambiente. La proporción cis/trans de la unidad de ciclohexanodicarboxilato en la cadena de polímero obtenida como producto final había cambiado a un 40/60 %. El contenido de cis había disminuido, mientras que el contenido de trans había aumentado, en comparación con su material de partida de DPCD. El éster de policarbonato de base biológica preparado de ese modo tenía una Tg de 143 ºC, e IV de 0,48 dl/g. Los espectros de RMN ^{1}H e IR del producto final se muestran en las Figuras 2 y 3.

Ejemplo Comparativo 1: Preparación de éster de policarbonato de base biológica mediante el uso de CHDM

Se preparó un éster de policarbonato de base biológica mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 10,1 g (0,07 mol) de CHDM (SK Chemicals) junto con DPCD y DPC, y 92,1 g (0,63 mol) de isosorbida (Roquette Freres). La proporción cis/trans de la unidad de ciclohexanodicarboxilato en la cadena de polímero obtenida de ese modo como producto final había cambiado a un 38/62 %. El éster de policarbonato de base biológica preparado de ese modo tenía una Tg de 129 ºC, y una IV de 0,51 dl/g.

Ejemplo Comparativo 2: Preparación de homopolicarbonato de isosorbida

Se preparó un homopolicarbonato de isosorbida mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 150,0 g (0,7 mol) de DPC (Aldrich), sin el uso de DPCD. El homopolicarbonato de isosorbida obtenido de ese modo tenía una Tg de 160 ºC, y una IV de 0,49 dl/g.

Ejemplo Comparativo 3: Preparación de homopoliéster de isosorbida/DPCD

Se preparó un poliéster de isosorbida/DPCD de base biológica mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 227,1 (0,7 mol) de DPCD sin el uso de DPC. La proporción cis/trans de la unidad de ciclohexanodicarboxilato en la cadena de polímero obtenida de ese modo como producto final había cambiado a un 36/64 %. El éster de policarbonato de base biológica preparado de ese modo tenía una Tg de 130 ºC, y una IV de 0,46 dl/g.

Ejemplo Comparativo 4: Preparación de éster de policarbonato de isosorbida copolimerizado con DDDA

Se preparó un éster de policarbonato de isosorbida copolimerizado con DDDA mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 32,2 g (0,14 mol) de ácido dodecanodioico (denominado en lo sucesivo en el presente documento DDDA, Aldrich) en lugar de DPCD, y 120,0 g (0,56 mol) de DPC (Aldrich). El éster de policarbonato de isosorbida copolimerizado con DDDA tenía una Tg de 121 ºC, y una IV de 0,34 dl/g.

Ejemplo Comparativo 5: Preparación de éster de policarbonato de base biológica con alto contenido de cis

Se preparó un éster de policarbonato de base biológica mediante el uso del mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de 97,3 g (0,3 mol) de DPCD que tenía una proporción cis/trans de un 90/10 %. La proporción cis/trans de la unidad de ciclohexanodicarboxilato en la cadena de polímero obtenida de ese modo como producto final había cambiado a un 85/15 %. El éster de policarbonato de base biológica preparado de ese modo tenía una Tg

de 113 ºC, y una IV de 0,37 dl/g.

<Medición de la transmitancia de luz>

Se midió la transmitancia de luz de láminas preparadas a partir de las muestras copolimerizadas obtenidas en el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5 en el intervalo visible mediante el uso de un espectrofotómetro UV-VIS en el intervalo de 200 a 800 nm.

Las proporciones de contenido y los resultados de ensayo de propiedades de las muestras de polímero obtenidas en el Ejemplo 1 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5 se muestran en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

	ISB	CHDM	DPCD	DDDA	DPC	ISB		CHDM		e^2-CD	e^2-DD	cis/ trans (%)	Tg (ºC)	T^3 (%)
						c^1-ISB	e^2-ISB	c^1-CHDM	e^2-CHDM					
Ej. 1	1	0	0,6	0	0,4	0,4	0,3	0	0	0,3	0	40/60	143	92
Ej. Comp. 1	0,9	0,1	0,6	0	0,4	0,36	0,27	0,04	0,03	0,3	0	38/62	129	91
Ej. Comp.2	1	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	-	160	89
Ej. Comp.3	1	0	1	0	0	0	0,5	0	0	0,5	0	36/64	130	89
Ej. Comp.4	1	0	0	0,2	0,8	0,8	0,1	0	0	0	0,1	-	121	87
Ej. Comp.5	1	0	0,6	0	0,4	0,4	0,3	0	0	0,3	0	85/15	113	90
1: c, carbonato; 2: e, éster; 3: T, transmitancia; CD: ciclohexanodicarboxilato; DD: dodecanodioato.														

Como se muestra en la Tabla 1 anterior, cuando se preparó un éster de policarbonato de base biológica a partir del 1,4-ciclohexanodicarboxilato de difenilo de fórmula 3 que se había preparado de acuerdo con el método de la invención, el éster de policarbonato de base biológica exhibe una resistencia térmica mejorada en comparación con el biopolicarbonato convencional preparado a partir de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y 1,4-ciclohexanodimetanol, aunque comprendiendo la misma cantidad isosorbida. El éster de policarbonato de la invención tiene la ventaja de que la cantidad isosorbida en el polímero se puede reducir debido a una resistencia térmica mejorada.

Además, en el caso del Ejemplo Comparativo 4, el nivel de transmitancia óptica disminuyó desde el nivel del poli(metacrilato de metilo) (PMMA) altamente transparente a un nivel de policarbonato basado en BPA general debido a la presencia de un diácido alifático de cadena larga que induce un aumento del coeficiente fotoelástico, y también se descubrió que la temperatura de transición vítrea fue relativamente baja.

En particular, en el caso del Ejemplo Comparativo 5, la temperatura de transición vítrea disminuyó significativamente en comparación con el Ejemplo 1 debido a un alto contenido de cis de la unidad de ciclohexanodicarboxilato en el polímero de cadena obtenido de ese modo, y también se confirmó que el nivel de transmitancia óptica se redujo.

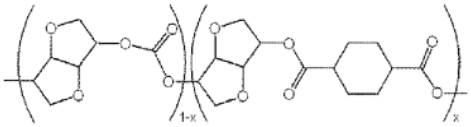
Por lo tanto, es posible controlar las propiedades que se obtienen del enlace carbonato y el enlace éster mediante el ajuste de la proporción de los mismos para dar unas propiedades deseables de acuerdo con sus necesidades. Por lo tanto, el éster de policarbonato preparado de acuerdo con la presente invención exhibe una resistencia térmica y una transparencia elevadas, y de ese modo puede ser útil en diversas aplicaciones, por ejemplo, vidrio alternativo para automóviles, lentes ópticas y películas, botellas para alimentación, recipientes para comida, etc.

REIVINDICACIONES

1. Éster de policarbonato de base biológica que comprende:
(i) una Unidad de Repetición 1 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y un carbonato; y
(ii) una Unidad de Repetición 2 obtenida a partir de una reacción de condensación de 1,4:3,6-dianhidrohexitol y 1,4-ciclohexanodicarboxilato.

2. El éster de policarbonato de base biológica de la reivindicación 1, que comprende una unidad de repetición representada por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



en la que x satisface 0 < x < 1.

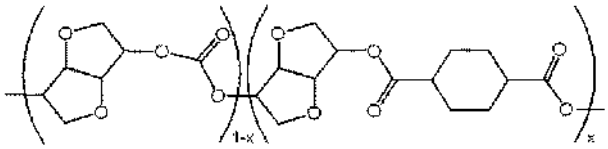
3. El éster de policarbonato de base biológica de la reivindicación 2, en el que la proporción de las unidades de ciclohexanodicarboxilato cis/trans es de un 1/99 % a un 99/1 % en la unidad de repetición de fórmula 1.

4. El éster de policarbonato de base biológica de la reivindicación 2, en el que la proporción de las unidades de ciclohexanodicarboxilato cis/trans es de un 20/80 % a un 80/20 % en la unidad de repetición de fórmula 1.

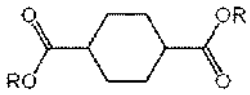
5. El éster de policarbonato de base biológica de la reivindicación 2, en el que el 1,4:3,6-dianhidrohexitol es isosorbida.

6. Método para fabricar un éster de policarbonato de base biológica que comprende las etapas de:
(1) someter un compuesto de fórmula 2 y fenol a una reacción de transesterificación o esterificación para obtener un compuesto de fórmula 3; y
(2) someter el compuesto de fórmula 3 obtenido en la Etapa (1), un compuesto de fórmula 4, y 1,4:3,6-dianhidrohexitol a una reacción de policondensación en estado fundido de policarbonato para preparar un compuesto que comprende una unidad de repetición de fórmula 1:

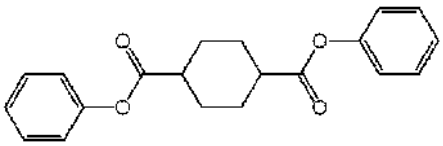
[Fórmula 1]



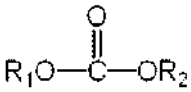
[Fórmula 2]



[Fórmula 3]



[Fórmula 4]



en las que, en la fórmula 1, x satisface 0 < x < 1,
en la fórmula 2, R es metilo o hidrógeno, y,

en la fórmula 4, R_1 y R_2 son cada uno independientemente un grupo alifático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono o un grupo aromático que tiene de 6 a 20 átomos de carbono que puede tener un sustituyente opcional.

7. El método de la reivindicación 6, en el que la proporción de las unidades de ciclohexanodicarboxilato cis/trans es de un 1/99 % a un 99/1 % en la unidad de repetición de Fórmula 1.

8. El método de la reivindicación 6, en el que la transesterificación o esterificación de la Etapa (1) tiene lugar en presencia de al menos un compuesto de dicarboxilato o ácido dicarboxílico seleccionado entre el grupo que consiste en tetrahidro-2,5-dimetil-furanodicarboxilato, 1,2-dimetil-ciclohexanodicarboxilato, 1,3-dimetil-ciclohexanodicarboxilato, decahidro-2,4-dimetil-naftalenodicarboxilato, decahidro-2,5-dimetil-naftalenodicarboxilato, decahidro-2,6-dimetil-naftalenodicarboxilato, decahidro-2,7-dimetil-naftalenodicarboxilato, ácido tetrahidro-2,5-furanodicarboxílico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido decahidro-2,4-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,5-naftalenodicarboxílico, ácido decahidro-2,6-naftalenodicarboxílico, y ácido decahidro-2,7-naftalenodicarboxílico.

9. El método de la reivindicación 6, en el que la policondensación en estado fundido de la Etapa (2) tiene lugar en presencia de un compuesto de diol seleccionado entre el grupo que consiste en 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, triciclodecanodimetanol, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro[5.5]undecano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, y tetrahidro-2,5-furanodimetanol que es obtenible a partir de un material de base biológica.

10. El método de la reivindicación 9, en el que el compuesto de diol se usa en una cantidad de menos de un 99 % en moles, basado en un 100 % en moles de 1,4:3,6-dianhidrohexitol.

11. El método de la reivindicación 6, en el que la reacción de la Etapa (1) se lleva a cabo de 150 a 250 ºC a una presión normal, o de 150 a 300 ºC a una presión elevada de 0,1 a 10 bar, durante 5 minutos a 48 horas.

12. El método de la reivindicación 6, en el que se usa fenol en la Etapa (1) en una cantidad de 2 a 50 veces del número de moles total del compuesto de fórmula 2.

13. El método de la reivindicación 6, en el que el compuesto de fórmula 4 es carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di-*t*-butilo, carbonato de difenilo, o carbonato de ditolilo.

14. El método de la reivindicación 6, en el que la policondensación en estado fundido de la Etapa (2) incluye una primera parte de la reacción y una segunda parte de la reacción,
la primera parte de la reacción se lleva a cabo a una presión reducida de 5 a 700 Torr a una temperatura de 130 a 250 ºC durante 0,1 a 10 horas, y
la segunda parte de la reacción se lleva a cabo a una presión reducida de 20 Torr o menos a una temperatura de 210 a 290 ºC durante 0,1 a 10 horas.

15. El método de la reivindicación 6, en el que el compuesto de fórmula 3 se obtiene mediante una reacción de 1,4-dimetil-ciclohexanodicarboxilatoo ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico con fenol.

FIG. 1

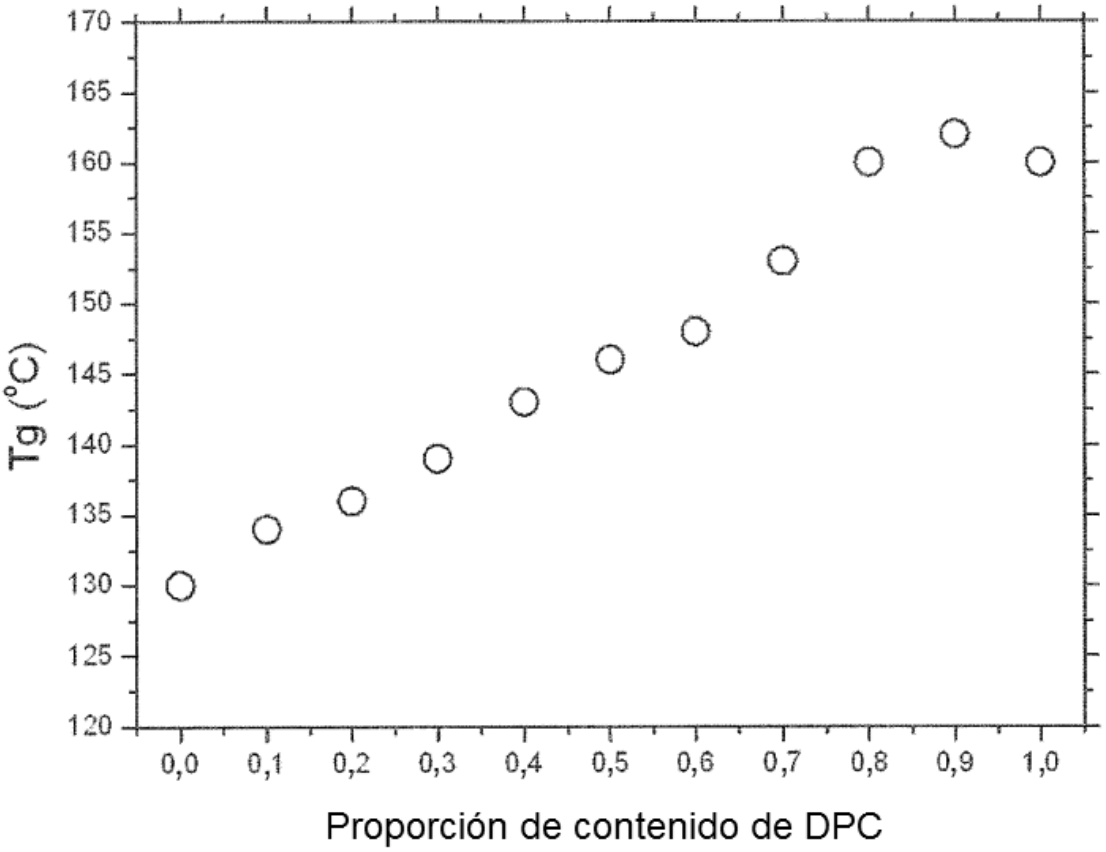

170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
Tg (°C)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
Proporción de contenido de DPC

FIG. 2

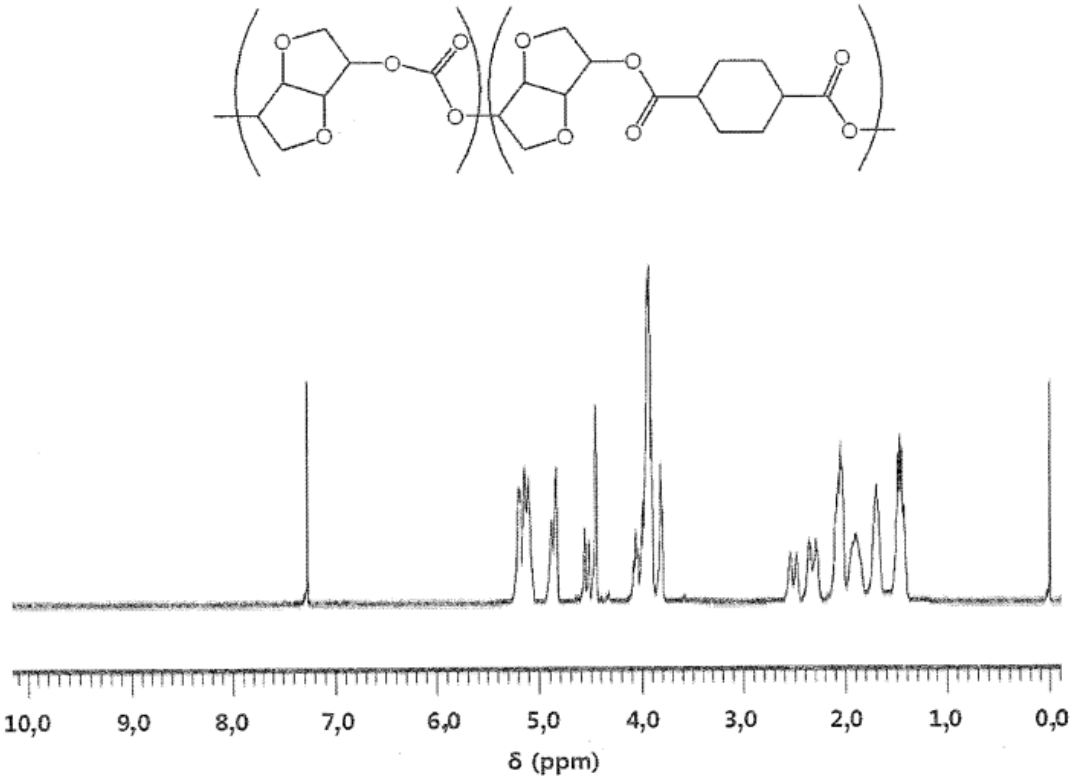
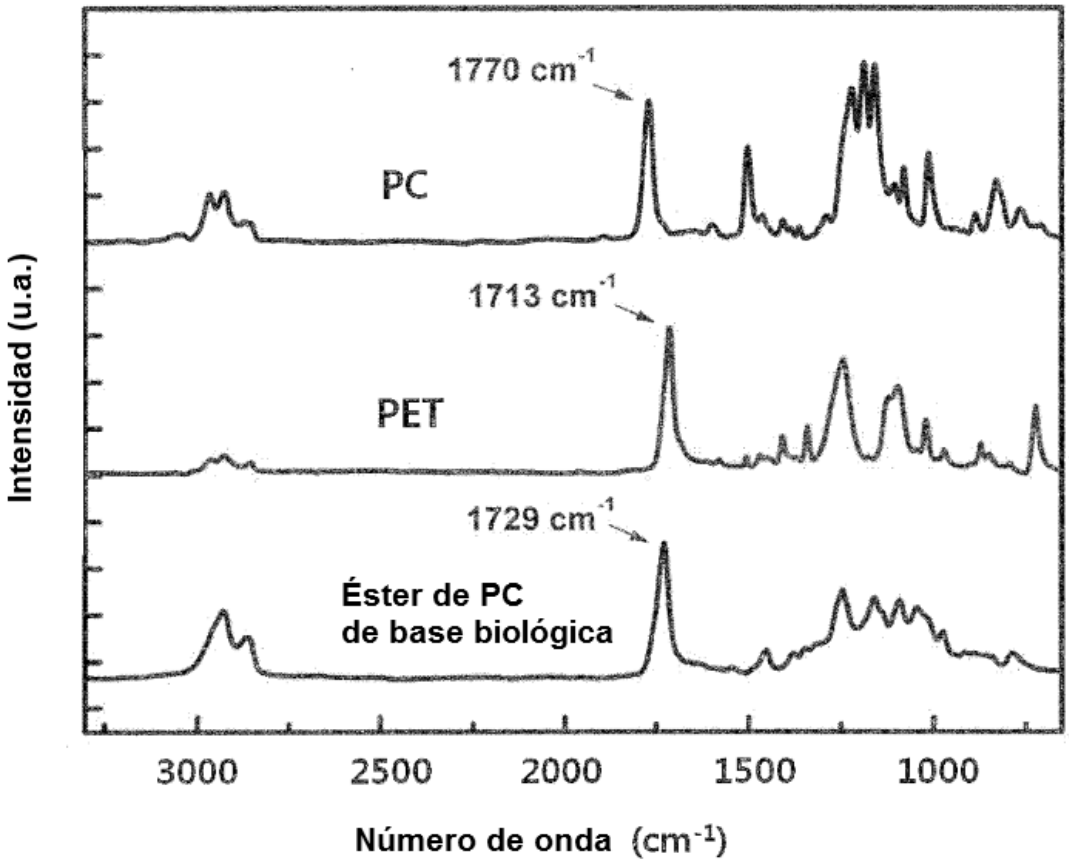


FIG. 3


1770 cm-1
PC
1713 cm-1
PET
1729 cm-1
Éster de PC
de base biológica
Intensidad (u.a.)
3000
2500
2000
1500
1000
Número de onda (cm-1)