

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 747 852**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 81/00</b>	(2006.01)	<b>C08G 64/18</b>	(2006.01)
<b>C09D 11/102</b>	(2014.01)	<b>C08G 64/20</b>	(2006.01)
<b>C09D 169/00</b>	(2006.01)		
<b>C09D 171/00</b>	(2006.01)		
<b>C09J 169/00</b>	(2006.01)		
<b>C09J 171/02</b>	(2006.01)		
<b>C08G 81/02</b>	(2006.01)		
<b>C08G 64/42</b>	(2006.01)		
<b>C08L 69/00</b>	(2006.01)		
<b>C08G 64/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2014 PCT/JP2014/062270**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15170374**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014 E 14891536 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3141574**

54 Título: **Copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para composiciones acuosas y composición acuosa, composición de revestimiento acuosa, composición de tinta acuosa y composición de agente de pegajosidad acuosa que comprende el mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.03.2020**

73 Titular/es:  
**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)  
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-0006, JP**

72 Inventor/es:  
**MIYAZAKI, TAKAYUKI**

74 Agente/Representante:  
**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 747 852 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**

5 Copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para composiciones acuosas y composición acuosa, composición de revestimiento acuosa, composición de tinta acuosa y composición de agente de pegajosidad acuosa que comprende el mismo.

**Campo técnico**

10 La presente invención se refiere a un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para una composición acuosa, y una composición acuosa, una composición de revestimiento acuosa, una composición de tinta acuosa y una composición de agente de pegajosidad acuosa que comprende el mismo.

**Antecedentes de la técnica**

15 Puede sintetizarse un diol de policarbonato a partir de, por ejemplo, un compuesto alquilendiol, tal como 1,6-hexanodiol, y un compuesto carbonato, tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo y carbonato de etileno. Generalmente se utiliza un diol de policarbonato que es una de las materias primas de un producto de poliuretano.

20 Aunque generalmente se utiliza un poliol de poliéster o un poliol de poliéter como el poliol que es una materia prima de un producto de poliuretano, un diol de policarbonato presenta la ventaja respecto a tales polioles de que la resistencia a la hidrólisis, resistencia al calor, resistencia a la intemperie, resistencia química, resistencia a la abrasión y similares de un producto de poliuretano que debe obtenerse son buenas.

25 En el caso de que el diol de policarbonato se mezcle adicionalmente en un revestimiento, un agente de revestimiento o similar con el que se mezcla un compuesto que presenta reactividad con un grupo hidroxilo, tal como una resina de melamina, un compuesto isocianato o un compuesto de isocianato en bloque, se espera que un diol de policarbonato mejore la elasticidad, adhesividad a diversos sustratos, resistencia al rayado y resistencia al desconchado, y proporcione una textura suave y flexible (denominadas propiedades de suavidad al tacto).

30 La referencia nº 1 de la literatura de patentes da a conocer un diol de copolímero en bloque que presenta una secuencia de policarbonato y una unidad estructural de óxido de etileno en una molécula. La referencia nº 2 de la literatura de patentes da a conocer un diol de carbonato de poliéter obtenido mediante la reacción de un alquilendiol, un diol de poliéter, incluyendo óxido de etileno y/o una o más unidades estructurales de óxido de propileno, y un compuesto de carbonato. La referencia nº 3 de la literatura de patentes da a conocer un diol de policarbonato obtenido mediante una reacción de trans-esterificación de un diol de policarbonato y un polietilenglicol. La referencia nº 4 de la literatura de patentes da a conocer un poliol de policarbonato para un revestimiento; obtenido mediante una reacción de trans-esterificación de un poliol de policarbonato y un monoalquil éter de polietilenglicol. La referencia nº 5 de la literatura de patentes da a conocer un diol de policarbonato que termina enteramente en grupos hidroxilo. El diol de policarbonato se produce mediante trans-esterificación de un carbonato de alquileo, tal como carbonato de etileno, con un diol. La referencia nº 6 de la literatura de patentes da a conocer copolicarbonatos de bloque de poliéter alifático-aromático que contienen unidades estructurales de carbonato aromático y unidades estructurales de carbonato de poliéter alifático. La referencia nº 7 de la literatura de patentes da a conocer una composición de revestimiento que comprende un reticulante y un poli(carbonato de propileno) poliol, en el que el poli(carbonato de propileno) poliol comprende por lo menos 95% de grupos terminales OH. La referencia nº 8 de la literatura de patentes da a conocer un copolímero en bloque de policarbonato/poliéter de peso molecular medio en número 300-50000 que presenta un grupo hidroxilo en el extremo, que puede utilizarse en una composición de revestimiento de poliuretano de base al agua.

**Listado de referencias**

50 Literatura de patentes

Ref. nº 1 de la literatura de patentes: publicación de patente japonesa nº 63-064553

Ref. nº 2 de la literatura de patentes: patente japonesa abierta al público nº 2005-232447

55 Ref. nº 3 de la literatura de patentes: patente japonesa abierta al público nº 03-252420

Ref. nº 4 de la literatura de patentes: patente japonesa abierta al público nº 2002-179787

Ref. nº 5 de la literatura de patentes: JP H02 219821 A

Ref. nº 6 de la literatura de patentes: US 5 260 129 A

Ref. nº 7 de la literatura de patentes: WO 2012/069523 A1

60 Ref. nº 8 de la literatura de patentes: JP 2006124485

**Sumario de la invención**Problema técnico

65 Sin embargo, las técnicas descritas anteriormente todavía son mejorables. Por ejemplo, aunque la formulación de

base solvente orgánico se ha modificado progresivamente a una formulación acuosa en diversas aplicaciones en términos de protección del medio global y la salud y seguridad industriales en los últimos años, la totalidad de los dioles de policarbonato y derivados de los mismos se ha desarrollado sin ninguna suposición de uso en una formulación acuosa. De acuerdo con lo anterior, son mejorables la capacidad de dilución en agua, la estabilidad del material mezclado que se utiliza en la formulación acuosa, y similares, aunque en la práctica no se han realizado suficientes estudios sobre estas mejoras.

La presente invención se ha llevado a cabo a partir de las circunstancias mencionadas anteriormente y un objetivo de la misma es proporcionar un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para una composición acuosa que resulte excelente en su capacidad de dilución en agua y que pueda utilizarse en una composición acuosa.

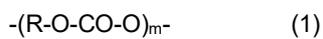
#### Solución al problema

En el contexto de la presente invención se han realizado estudios exhaustivos con el fin de resolver el problema anteriormente indicado, y como resultado, se ha obtenido el resultado siguiente: un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno que comprende una estructura de diol de policarbonato especificada y una estructura de polioxietileno especificada, en la que cada uno de ambos extremos es sustancialmente un grupo hidroxilo, resulta excelente en su capacidad de dilución en agua y se utiliza convenientemente como composición acuosa, conduciendo a la finalización de la presente invención.

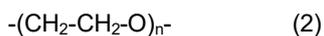
Es decir, la presente invención es tal como se indica a continuación:

[1] Una composición de revestimiento acuosa que comprende:

- (i) un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno que comprende una estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) a continuación y una estructura de polioxietileno representada por la fórmula general (2), posteriormente, en la que la proporción de grupos hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero, medida según el procedimiento dado a conocer posteriormente, es de 90% en moles o superior:



en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta 3 a 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta 6 a 8 átomos de carbono, y m representa un número hasta 50, y



en la que n representa un número entre 13 y 46,

y

- (ii) un diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3):



en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que opcionalmente presenta una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono, y p representa un número entre 2 y 50;

en la que la proporción en masa de la cantidad total de la estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) y la estructura de policarbonato representada mediante  $-(R-O-CO-O)-$  en la fórmula general (3) respecto a la estructura de polioxietileno representada mediante la fórmula general (2) (estructura de policarbonato/estructura de polioxietileno), medida según el procedimiento descrito posteriormente es de 50/50 a 95/5;

y en la que R en la fórmula general (3) presenta el mismo significado que R en la fórmula general (1), p en la fórmula general (3) presenta el mismo significado que m en la fórmula general (1).

[2] La composición acuosa según [1], en la que R representa tanto un grupo pentileno como un grupo hexileno.

[3] La composición acuosa según [1] o [2], en la que una proporción de la cantidad total de una estructura, en la que R en la fórmula general (1) representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, y un componente, en

el que R en la fórmula general (3) representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, calculada mediante la fórmula (i), posteriormente, es de 50% en mol o superior:

5 Proporción (% en moles) = { [ cantidad molar de estructura en la que R en la fórmula general (1) representa grupo pentileno o grupo hexileno ) + (cantidad molar de componente en el que R en la fórmula general (3) representa grupo pentileno o grupo hexileno)} / { (cantidad molar total de estructura representada mediante la fórmula general (1)) + (cantidad total de componente representado mediante la fórmula general (3)) } x 100 (i).

10 [4] Un procedimiento para producir la composición acuosa según [1] o [2], que comprende obtener un producto de reacción de trans-esterificación de un diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) a continuación, como materia prima, y un polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4), posteriormente, como materia prima:



en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que opcionalmente presenta una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono y p representa un número entre 2 y 50, y



en la que q representa un número entre 13 y 46.

25 [5] El procedimiento según [4], en el que R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima representa por lo menos un grupo pentileno y un grupo hexileno.

30 [6] El procedimiento según [5], en el que una proporción de un diol de policarbonato, en el que R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, es de 50% en moles o superior.

[7] Utilización de la composición acuosa según cualquiera de [1] a [3], como composición de tinta acuosa.

35 [8] Utilización de la composición acuosa según cualquiera de [1] a [3], como adhesivo viscoso acuoso.

[9] Utilización de un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno que comprende una estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) a continuación y una estructura de polioxietileno representada por la fórmula general (2), posteriormente, en la que la proporción de grupos hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero, medida según el procedimiento dado a conocer posteriormente, es de 90% en moles o superior:



45 en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono, y m representa un número entre 2 y 50, y



en la que n representa un número entre 13 y 46,

en una composición acuosa para el revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

## 55 Efecto ventajoso de la invención

La presente invención puede proporcionar un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para una composición acuosa, que resulta excelente en su capacidad de dilución en agua y que puede utilizarse en una composición acuosa.

60

## **Descripción de formas de realización**

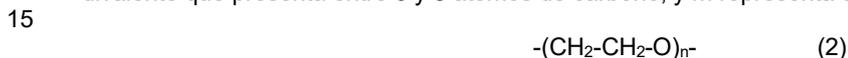
A continuación en la presente memoria, se describe en detalle una forma de realización para llevar a cabo la presente invención (en adelante en la presente memoria denominado simplemente "presente forma de realización"). La presente invención no se encuentra limitada a la forma de realización siguiente y puede modificarse y llevarse a cabo diversamente dentro del alcance de la misma.

65

Un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno (en adelante en la presente memoria en ocasiones simplemente denominado "copolímero en bloque") para una composición acuosa es un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para una composición acuosa, que comprende una estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) a continuación y una estructura de polioxietileno representada mediante la fórmula general (2), posteriormente, en la que la proporción de grupos hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero, medida según el procedimiento dado a conocer posteriormente, es de 90% en moles o superior:

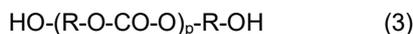


en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que opcionalmente presenta una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono, y m representa un número entre 2 y 5, y



en la que n representa un número entre 13 y 46.

La composición acuosa de la presente invención es una composición acuosa que incluye el copolímero en bloque, y un diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) a continuación:



en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono, y p representa un número entre 2 y 50,

En la que la proporción en masa respecto a la cantidad total de la estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) y la estructura de policarbonato representada mediante  $-(R-O-CO-O)_p-$  en la fórmula general (3) respecto a la estructura de polioxietileno representada mediante la fórmula general (2) (estructura de policarbonato/estructura de polioxietileno) es de 50/50 a 95/5.

A continuación en la presente memoria, se describen en detalle los componentes respectivos en el copolímero en bloque en la composición acuosa que incluye el copolímero en bloque.

En el copolímero en bloque, (i) la estructura terminal de la estructura de polioxietileno representada mediante la fórmula general (2) es una estructura terminal en la que un extremo se encuentra unido a un grupo carbonato y el otro extremo se encuentra unido a un grupo hidroxilo, y/o una estructura terminal en la que cada uno de ambos extremos se encuentra unido a un grupo carbonato, e (ii) en el que la proporción de grupos hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales el copolímero, medido según el procedimiento dado a conocer posteriormente, es de 90% en moles o superior.

El copolímero en bloque puede diluirse con agua. En el caso de que el copolímero en bloque se diluya con agua, puede disolverse o dispersarse en la misma. En el caso de que el copolímero en bloque se diluya entonces con agua, puede suprimirse o reducirse la separación y precipitación. El copolímero en bloque es suficientemente estable bajo condiciones de uso práctico.

En el copolímero en bloque, la proporción de grupos hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero, medida según el procedimiento dado a conocer posteriormente, es de 90% en moles o superior. Sin embargo, cada uno de los extremos puede no ser en ocasiones parcialmente un grupo hidroxilo debido a las estructuras terminales de impurezas incluidas en cada materia prima para la utilización en la producción del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) y un producto secundario producido secundariamente durante la producción del copolímero en bloque. Además, con el fin de controlar la reactividad y el estado de reacción con un agente reticulante y similares para la utilización dependiendo de la aplicación del copolímero en bloque, el grupo hidroxilo en cada uno de los extremos del copolímero en bloque asimismo puede ser parcialmente intencionadamente convertido en un grupo alquilo, un grupo arilo y similares, que presentan una reactividad baja con el agente de reticulación y similares.

En la presente invención, la proporción de grupo hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero en bloque es de 90% en moles o superior, más preferentemente de 95% en moles o superior. La proporción de grupo hidroxilo respecto a la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero en bloque se calcula según el procedimiento a continuación.

El copolímero en bloque se calienta bajo presión reducida para proporcionar de esta manera una fracción en una cantidad de entre aproximadamente 1% y 2% en masa respecto al copolímero en bloque, y la fracción se recupera

mediante la utilización de alcoholes, tales como etanol, como solvente, y se utiliza como solución de medición. La solución de medición puede someterse a análisis de cromatografía de gases (CG), para permitir el cálculo de la proporción de grupo hidroxilo a partir del valor de la superficie del pico del cromatograma resultante. Por ejemplo, la proporción puede calcularse basándose en la fórmula a continuación:

$$\text{Proporción de grupos hidroxilo en la cantidad total de grupos terminales (\% en moles)} = \frac{\text{Superficie total de pico de diol en el que cada uno de ambos extremos es un grupo hidroxilo}}{\text{Superficie total de pico de alcoholes, incluyendo diol (excluyendo etanol)}} \times 100$$

Por ejemplo, con el fin de que la composición obtenida mediante una reacción de trans-esterificación de un polioli de policarbonato y un monoalquil-éter de polietilenglicol, descrita en la patente japonesa abierta al público nº 2002-179787, alcance suficiente capacidad de dilución en agua, por ejemplo, se considera necesario un incremento de la proporción de monoalquil-éter de polietilenglicol. Sin embargo, en tal caso, se incrementa la proporción del éter alquílico para reducir de esta manera la proporción de grupo hidroxilo en cada extremo molecular del copolímero en bloque que debe obtenerse. Por lo tanto, el presente inventor se ha centrado en lo siguiente: en el caso de que dicha composición esté destinada a reaccionar con un agente de reticulación y similar, pueden no obtenerse rendimientos suficientes.

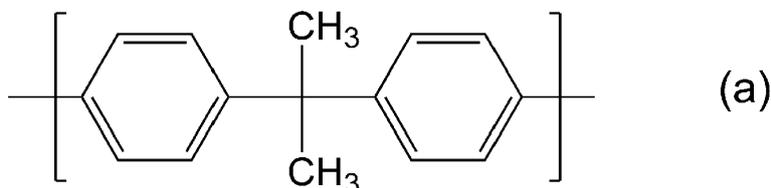
En el caso de una baja proporción de grupo hidroxilo en cada extremo molecular, la molécula resultante no presentará suficiente reactividad (reticulabilidad y similar) con un compuesto que presenta reactividad con el grupo hidroxilo (por ejemplo, una resina de melamina, un compuesto de isocianato o un compuesto isocianato en bloque) y, por lo tanto, podría no mostrar las propiedades físicas esperadas, aunque dicho compuesto se mezcle en la misma. Sin embargo, el copolímero en bloque presenta ambos extremos, siendo cada uno sustancialmente un grupo hidroxilo, y por lo tanto, puede mostrar excelentes propiedades físicas sin ninguna reducción de la reactividad (reticulabilidad y similares), aunque se deje reaccionar con un compuesto que presenta reactividad con los grupos hidroxilo.

R en la fórmula general (1) representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 2 y 15 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, un grupo hidrocarburo alicíclico divalente o un grupo hidrocarburo aromático divalente.

El número de átomos de carbono en el grupo hidrocarburo alifático divalente es preferentemente de 3 a 12, más preferentemente de 3 a 9. Entre los ejemplos del grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 2 y 15 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada se incluyen un grupo alquileo lineal o ramificado que presenta entre 2 y 15 átomos de carbono. Entre los ejemplos específicos de grupo alquileo lineal o ramificado que presenta entre 2 y 15 átomos de carbono se incluye un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo isopropileno, un grupo butileno, un grupo isobutileno, un grupo terc-butileno, un grupo penileno, un grupo isopentileno, un grupo hexileno, un grupo isohexileno, un grupo heptileno, un grupo isoheptileno, un grupo octileno y un grupo isooctileno. Entre ellos, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo isopentileno, un grupo hexileno, un grupo isohexileno y similares resultan preferentes en términos de propiedades generales.

El número de átomos de carbono en el grupo hidrocarburo alicíclico divalente es preferentemente de 6 a 15, más preferentemente de 6 a 8. Entre los ejemplos específicos del grupo hidrocarburo alicíclico divalente se incluye un grupo ciclobutileno, un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno y un grupo cicloheptileno. Entre ellos, resultan preferidos un grupo ciclohexileno y similares en términos de propiedades generales.

Entre los ejemplos del grupo hidrocarburo aromático divalente se incluyen un sustituyente divalente representado mediante la fórmula general (a) a continuación.



R en la fórmula general (1) puede ser igual o diferente. Los ejemplos específicos anteriores pueden utilizarse individualmente o en combinación de dos o más. La combinación de dos o más es, preferentemente, cada combinación de un grupo pentileno y un grupo hexileno, un grupo butileno y un grupo hexileno, un grupo 2-metilpropileno y un grupo butileno, y un grupo butileno, un grupo pentileno y un grupo hexileno. Además, resulta más preferente una combinación de un grupo pentileno y un grupo hexileno.

Entre ellos, R más preferentemente representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, más preferentemente ambos: un grupo pentileno y un grupo hexileno, ya que el copolímero en bloque se encuentra fácilmente en forma de líquido a temperatura normal, fácilmente presenta una baja viscosidad y se potencia adicionalmente su

capacidad de dilución en agua, por ejemplo.

Según la presente invención, R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono.

En la composición acuosa de una forma de realización particular, la proporción respecto a la cantidad total de una estructura en la que R en la fórmula general (1) representa un grupo pentileno o un grupo hexileno y un componente en el que R en la fórmula general (3) representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, calculado mediante la fórmula (i) a continuación es preferentemente de 50% en moles o superior, más preferentemente de 80% en moles o superior, todavía más preferentemente de 90% en moles o superior, desde el punto de vista de que el copolímero en bloque tiende a ser un líquido y muestra capacidad de dilución en agua.

$$\text{Proporción (\% en moles)} = \left\{ \frac{\text{(cantidad molar de estructura en la que R en la fórmula general (1) representa grupo pentileno o grupo hexileno)} + \text{(cantidad molar de componente en el que R en la fórmula general (3) representa grupo pentileno o grupo hexileno)}}{\text{(cantidad molar total de estructura representada mediante la fórmula general (1))} + \text{(cantidad molar total de componente representado mediante la fórmula general (3))}} \right\} + 100 \text{ (i)}$$

Convencionalmente, pocos desarrollos de una composición de tipo diol de policarbonato se han centrado en mejoras de la capacidad de dilución en agua y similares. Sin embargo, el presente inventor ha realizado estudios intensivos mediante un gran cambio de pensamiento a fin de realizar una composición de tipo diol de policarbonato de excelente capacidad de dilución en agua y, como resultado, ha obtenido el resultado siguiente: se utiliza un copolímero en bloque en el que se introduce un bloque de polioxietileno que presenta una estructura especificada en un policarbonato que presenta una estructura especificada. El presente inventor además ha realizado estudios intensivos basándose en dicho resultado y como resultado ha encontrado que una estructura de policarbonato que presenta tanto un grupo pentileno como un grupo hexileno en combinación, que no se ha utilizado convencionalmente, se introduce en un copolímero en bloque para resultar en mejoras adicionales de la capacidad de dilución en agua como copolímero en bloque y además mejoras adicionales de las propiedades físicas como composición acuosa.

En la fórmula general (1), m representa un número y m es preferentemente 2 a 50, más preferentemente 3 a 30, todavía más preferentemente 4 a 20.

En la fórmula general (2), n representa un número y n es preferentemente 9 a 46, más preferentemente 13 a 35. El valor de n puede analizarse sometiendo el copolímero en bloque a alcalinólisis para extraer un componente diol y someter el componente diol a medición de GC-MS, medición de LC-MS y medición de GPC.

La estructura terminal de la estructura polioxietileno representada mediante la fórmula general (2) es (i) una estructura terminal en la que un extremo se une a un grupo carbonato y el otro extremo se une a un grupo hidroxilo, y/o (ii) una estructura terminal en la que cada uno de ambos extremos se une a un grupo carbonato. Es decir, en una composición de diol de policarbonato, el extremo de la estructura de polioxietileno es por lo menos cualquiera de las estructuras terminales anteriores.

La proporción en masa de la estructura de policarbonato respecto a la estructura de polioxietileno en el copolímero en bloque (estructura de policarbonato/estructura de polioxietileno) es preferentemente de 50/50 a 95/5, más preferentemente de 70/30 a 92/8, todavía más preferentemente de 80/20 a 90/10. Además, en la composición acuosa de la presente invención, la proporción en masa respecto a la cantidad total de la estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) y la estructura de policarbonato representada mediante  $-(R-O-CO-O)_p-$  en la fórmula general (3) respecto a la estructura de polioxietileno representada mediante la fórmula general (2) (estructura de policarbonato/estructura de polioxietileno) es de 50/50 a 95/5, más preferentemente de 70/30 a 92/8, todavía más preferentemente de 80/20 a 90/10. En el caso de que la proporción en masa de estructura de policarbonato a estructura de polioxietileno sea el límite inferior anteriormente indicado o superior, mejora adicionalmente la resistencia al agua y la resistencia al calor requerida en diversas aplicaciones y mejoran adicionalmente las propiedades generales. En el caso de que la proporción en masa de estructura de policarbonato a estructura de polioxietileno sea el límite superior anteriormente indicado o inferior, se potencia adicionalmente la capacidad de dilución en agua.

El peso molecular medio en número del copolímero en bloque es preferentemente de 300 a 10000. En el caso de que el peso molecular medio en número sea de 300 o superior, todavía se muestran adicionalmente los rendimientos esperados del copolímero en bloque. En el caso de que el peso molecular medio en número sea de 10000 o inferior, puede suprimirse eficazmente el incremento de la viscosidad, resultando de esta manera en una potenciación adicional de la manipulabilidad y asimismo en una potenciación adicional de la capacidad de dilución en agua. El peso molecular medio en número del copolímero en bloque es más preferentemente de 500 a 5000, todavía más preferentemente de 800 a 3000, en términos de capacidad de dilución en agua.

Además, el peso molecular medio en número de cada uno de copolímero en bloque y diol de policarbonato en la composición acuosa es preferentemente de 300 a 10000. En el caso de que el peso molecular medio en número sea de 300 o superior, todavía se muestran adicionalmente los rendimientos esperados de la composición acuosa. En el caso de que el peso molecular medio en número sea de 10000 o inferior, puede suprimirse eficazmente el incremento de la viscosidad, resultando de esta manera en una potenciación adicional de la manipulabilidad y asimismo en una potenciación adicional de la capacidad de dilución en agua. El peso molecular medio en número de la composición acuosa es más preferentemente de 500 a 5000, todavía más preferentemente de 800 a 3000, en términos de capacidad de dilución en agua. El peso molecular medio en número puede determinarse según un procedimiento descrito en los ejemplos.

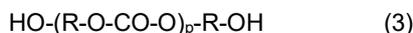
Entre los ejemplos del procedimiento de control del peso molecular medio en número de cada uno de copolímero en bloque y diol de policarbonato se incluyen: (a) un procedimiento en el que un diol de policarbonato y un polietilenglicol, cada uno con el peso molecular apropiado, se utilizan como materias primas, y (b) un procedimiento en el que se lleva a cabo una reacción de trans-esterificación mediante la adición de por lo menos un compuesto diol (materia prima de diol de policarbonato, tal como 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol, indicados posteriormente) para la utilización en la producción de un diol de policarbonato, en una cantidad necesaria como modificador del peso molecular. Por ejemplo, en el caso de que se utilice el procedimiento (b), dicho compuesto diol puede utilizarse como modificador del peso molecular en la reacción de trans-esterificación, proporcionando de esta manera un copolímero en bloque o una composición acuosa que presenta el peso molecular medio en número deseado, aún utilizando un diol de policarbonato de elevado peso molecular como una materia prima. Dichos procedimientos ejemplificados en la presente memoria son ejemplos y el procedimiento de control no se encuentra limitado a ellos.

El valor de hidroxilo del copolímero en bloque es preferentemente de 10 a 370 mgKOH, más preferentemente 20 a 200 mgKOH, todavía más preferentemente de 40 a 140 mgKOH en términos de propiedades de mezcla con otro componente, y de control del peso molecular. El valor de hidroxilo puede determinarse según un procedimiento descrito en los ejemplos.

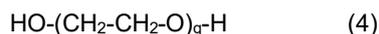
Además, la cantidad total de los valores de hidroxilo del copolímero en bloque y el diol de policarbonato en la composición acuosa es preferentemente de 10 a 370 mgKOH, más preferentemente de 20 a 200 mgKOH, todavía más preferentemente de 40 a 140 mgKOH, en términos de propiedades de mezcla con otro componente, y de control del peso molecular. El valor de hidroxilo puede determinarse según un procedimiento descrito en los ejemplos.

<Procedimientos de producción de copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno, composición acuosa>

El procedimiento para producir la composición acuosa de la presente invención comprende una reacción de trans-esterificación de un diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) a continuación y un polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4), posteriormente. La reacción de trans-esterificación puede controlarse como una denominada reacción desproporcionada. Dicho procedimiento puede proporcionar no sólo el copolímero en bloque, sino asimismo la composición acuosa, que contiene además el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3). Es decir, la composición acuosa de la presente invención se obtiene mediante una reacción de trans-esterificación del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima y el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4), posteriormente, como materia prima:



en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta entre 3 y 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta entre 6 y 8 átomos de carbono, y p representa un número entre 2 y 50, y



en la que q representa un número entre 13 y 46.

En la reacción de trans-esterificación del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) y el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4), puede utilizarse en exceso el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) o puede encontrarse presente en exceso en el sistema de reacción. En tal caso, el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) puede mantenerse dentro de un intervalo en el que se consiga el efecto de la presente invención. En el caso de que el objetivo es obtener la composición acuosa que contiene el copolímero en bloque y el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3), tal como se ha indicado anteriormente, la cantidad del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima, para la utilización, asimismo puede incrementarse. El contenido del diol de policarbonato en la composición acuosa resultante tiende a incrementarse mediante un incremento de la cantidad de diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia

prima de la reacción de trans-esterificación, que debe utilizarse. Desde este punto de vista, la proporción en masa del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima respecto al polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4) como materia prima (diol de policarbonato/polietilenglicol) es preferentemente de 50/50 a 95/5.

En el caso de que se obtenga la composición acuosa de esta manera, el contenido del diol de policarbonato en la composición acuosa es preferentemente de 0% a 90% en masa. El límite inferior del contenido del diol de policarbonato es más preferentemente superior a 0% en masa, más preferentemente de 40% en masa o superior, todavía más preferentemente de 60% en masa o superior. El límite superior del contenido del diol de policarbonato es más preferentemente de 85% en masa o inferior, más preferentemente de 80% en masa o inferior, todavía más preferentemente de 75% en masa o inferior.

Por otra parte, el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4) preferentemente no se mantiene en la composición acuosa siempre que ello resulte posible, en términos de resistencia al agua. De acuerdo con lo anterior, la composición acuosa preferentemente no contiene sustancialmente el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4):

R en la fórmula general (3) presenta el mismo significado que R en la fórmula general (1), p en la fórmula general (3) presenta el mismo significado que m en la fórmula general (1), y q en la fórmula general (4) presenta el mismo significado que n en la fórmula general (2). A continuación en la presente memoria, se representa el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) y el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4).

En el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima, R en la fórmula general (3) preferentemente representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, más preferentemente tanto un grupo pentileno como un grupo hexileno. Además, en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) como materia prima, la proporción de un diol de policarbonato en el que R representa un grupo pentileno o un grupo hexileno es preferentemente de 50% en moles o superior.

El diol de policarbonato como materia prima no se encuentra particularmente limitado con la condición de que presente la estructura representada mediante la fórmula general (3). El procedimiento para producir el diol de policarbonato no se encuentra particularmente limitado y asimismo puede adoptarse para ello un procedimiento conocido. Entre los ejemplos del procedimiento para producir el diol de policarbonato se incluye un procedimiento en el que se somete un diol y un carbonato de alquileo a policondensación mediante una reacción de trans-esterificación, y un procedimiento en el que un diol y un carbonato de dialquilo y/o un carbonato de diarilo se someten a policondensación mediante la reacción de trans-esterificación.

Entre los ejemplos del diol se incluyen, aunque sin limitación particular, dioles simples, tales como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,11-undecanodiol y 1,12-dodecanodiol; dioles ramificados, tales como 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,4-dimetil-1,5-pentanodiol, 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol y 2-metil-1,8-octanodiol, y dioles cíclicos, tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexano-dimetanol y 2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano.

Entre los ejemplos el carbonato de alquileo se incluyen, aunque sin limitación particular, carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 1,3-butileno y carbonato de 1,2-pentileno.

Entre los ejemplos del carbonato de dialquilo se incluyen, aunque sin ninguna limitación particular, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo y carbonato de dibutilo.

Entre los ejemplos del carbonato de diarilo se incluyen, aunque sin ninguna limitación particular, carbonato de difenilo.

En la producción del diol de policarbonato, puede utilizarse un catalizador de reacción de trans-esterificación. Como tal catalizador, puede utilizarse un catalizador de reacción de trans-esterificación utilizado comúnmente. Entre los ejemplos específicos del catalizador de reacción de trans-esterificación se incluyen, aunque sin ninguna limitación particular, metales, tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, ario, cinc, aluminio, titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico y cerio; sales de dichos metales; alcóxidos de dichos metales, y sustancias orgánicas de dichos metales. Entre ellos, los compuestos de titanio (en particular, alcóxidos de titanio), tales como tetra-n-butóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio y tetra-isopropóxido de titanio, y compuestos de plomo, tales como tetrafenil-plomo, acetato de plomo y estearato de plomo, resultan preferentes. La cantidad de catalizador de reacción de trans-esterificación que debe utilizarse no se encuentra particularmente limitada, y la cantidad respecto a la cantidad total de materias primas habitualmente es de 0.00001% a 0.1% en masa.

El diol de policarbonato puede incluir un veneno de catalizador, tal como un compuesto ácido de éter de ácido fosfórico, con el fin de desactivar el catalizador de la reacción de trans-esterificación utilizado en la producción del mismo.

- 5 El diol de policarbonato puede ser un denominado diol de carbonato homogéneo obtenido a partir de un diol, o puede ser un denominado diol de policarbonato copolimerizado obtenido a partir de dos o más dioles.

10 Puede utilizarse cualquiera de los dioles de policarbonato ejemplificados anteriormente para proporcionar un copolímero en bloque, mediante una reacción de trans-esterificación con un polietilenglicol. Aunque el copolímero en bloque resultante es preferentemente un líquido a temperatura normal en términos de manipulabilidad y similares, tiende a ser habitualmente utilizado preferentemente un diol de policarbonato que es un líquido a temperatura normal a fin de proporcionar dicho copolímero en bloque. Por ejemplo, un denominado diol de policarbonato homogéneo C6 en el que sólo se utiliza 1,6-hexanodiol como diol presenta propiedades generales, pero es un sólido a temperatura normal, y un copolímero en bloque obtenido a partir de dicho diol asimismo tiende a ser un sólido a temperatura normal.

15 Por el contrario, un diol de policarbonato (en adelante en ocasiones denominado "diol de policarbonato copolimerizado C56") obtenido mediante la utilización de tanto un diol que presenta 5 átomos de carbono (por ejemplo, 1,5-pentanodiol) y un diol que presenta 6 átomos de carbono (por ejemplo, 1,6-hexanodiol) resulta preferente debido a que es un líquido a temperatura normal. Un copolímero en bloque obtenido a partir de dicho diol de policarbonato asimismo tiende a ser un líquido a temperatura normal. De acuerdo con lo anterior, un diol de policarbonato que sirva de materia prima es preferentemente uno que es líquido a temperatura normal, en términos de manipulabilidad. En particular, el diol de policarbonato copolimerizado C56 resulta particularmente preferente porque presenta un bajo punto de fusión y porque se comercializa ampliamente.

20 El peso molecular medio en número del diol de policarbonato no se encuentra particularmente limitado y es preferentemente de 500 a 5000, más preferentemente de 1000 a 3000. En el caso de que el peso molecular medio en número del diol de policarbonato sea de 500 o superior, los rendimientos esperados del copolímero en bloque tienden a mejorar adicionalmente. En el caso de que el peso molecular medio en número del diol de policarbonato sea de 5000 o inferior, puede inhibirse el crecimiento de la viscosidad del copolímero en bloque de la presente realización y tiende a mejorar adicionalmente la manipulabilidad.

25 El diol de policarbonato puede contener, en caso necesario, un componente poliéster, tal como adipato de polibutileno, un componente poliéter, tal como politetrametilenglicol, y similares, con el fin de que las viscosidades y las propiedades del copolímero en bloque y la composición acuosa se ajusten. En el caso de que el diol de policarbonato contenga dicho componente o componentes, el contenido del diol de policarbonato es preferentemente de 50% en masa o superior, más preferentemente de 70% en masa o superior.

30 El polietilenglicol presenta la estructura representada mediante la fórmula general (4). Como el polietilenglicol, se encuentran disponibles comercialmente productos que presentan un amplio intervalo de pesos moleculares, y puede utilizarse tal producto comercial. Entre los ejemplos del producto comercial se incluyen la serie "Polietilenglicol" producida por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Pueden utilizarse en combinación dos o más polietilenglicoles con un peso molecular diferente.

35 El peso molecular medio en número del polietilenglicol no se encuentra particularmente limitado y es preferentemente de 400 a 2000, más preferentemente de 600 a 1500. En el caso de que el peso molecular medio en número del polietilenglicol sea de 400 o superior, puede inhibirse el incremento del tamaño de partícula dispersada del copolímero en bloque diluido con agua y la composición acuosa, y tiende a mejorar adicionalmente la estabilidad de dispersión. Además, en el caso de que el peso molecular medio en número del polietilenglicol sea de 400 o superior, puede reducirse la cantidad del polietilenglicol que debe utilizarse y, por lo tanto, asimismo puede esperarse que se mejore adicionalmente la resistencia al agua y resistencia al calor de la composición acuosa utilizando el copolímero en bloque. En el caso de que el peso molecular medio en número del polietilenglicol sea de 2000 o inferior, se reduce la cristalinidad del copolímero en bloque y, de esta manera, fácilmente es un copolímero en bloque líquido a temperatura normal, y el copolímero en bloque y la composición acuosa mejoran adicionalmente su manipulabilidad.

40 La temperatura de la reacción de trans-esterificación no se encuentra particularmente limitada y es preferentemente de 120°C a 200°C, más preferentemente de 140°C a 180°C. En el caso de que la temperatura de reacción sea superior al límite inferior o superior, puede permitirse el progreso de la reacción de trans-esterificación en un tiempo más corto y se consigue una eficiencia de producción excelente. En el caso de que la temperatura de reacción sea el límite superior anteriormente indicado o inferior, puede evitarse la coloración del copolímero en bloque y composición acuosa obtenida.

45 La presión de la reacción de trans-esterificación no se encuentra particularmente limitada y preferentemente es de entre la presión normal y 1 MPa. La presión preferentemente se encuentra en el intervalo anterior, desde el punto de vista de que la reacción puede llevarse a cabo simplemente y asimismo desde el punto de vista de que, en el

caso de que asimismo se utilice un material auxiliar diferente del diol de policarbonato y el polietilenglicol como materias primas, puede aplicarse una determinada presión en consideración a la presión de vapor de dicho material, estimulando de esta manera más eficientemente la reacción de trans-esterificación.

5 En el caso de que el catalizador de la reacción de trans-esterificación se utilice en la producción del diol de policarbonato, el veneno del catalizador puede incluirse en el diol de policarbonato, causando habitualmente de esta manera que la reacción de trans-esterificación prácticamente no progrese en la dirección hacia adelante. En tal caso, el catalizador de reacción de trans-esterificación asimismo puede añadirse nuevamente en una cantidad que se requiera.

10 En el caso de que el diol de policarbonato no incluya el veneno de catalizador del catalizador de la reacción de trans-esterificación, la reacción de trans-esterificación habitualmente tiende a progresar en la dirección hacia adelante. Incluso en tal caso, el catalizador de la reacción de trans-esterificación asimismo se puede añadir nuevamente en la cantidad que se requiera, si la temperatura de reacción sea deseablemente más baja o el tiempo de reacción deseablemente se haya acordado.

15 El catalizador de la reacción de trans-esterificación no se encuentra limitado y asimismo puede utilizarse un catalizador de reacción de trans-esterificación conocido. Entre los ejemplos específicos del catalizador de reacción de trans-esterificación se incluyen, aunque sin ninguna limitación particular, metales, tales como litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, ario, cinc, aluminio, titanio, cobalto, germanio, estaño, plomo, antimonio, arsénico y cerio; sales de dichos metales; alcóxidos de dichos metales, y sustancias orgánicas de dichos metales. Entre ellos, los compuestos de titanio (en particular, alcóxidos de titanio), tales como tetra-n-butóxido de titanio, tetra-n-propóxido de titanio y tetra-isopropóxido de titanio, y compuestos de plomo, tales como tetrafenilplomo, acetato de plomo y estearato de plomo, y compuestos de estaño, tales como dilaurato de dioctil-estaño, resultan preferentes. La cantidad de catalizador de reacción de trans-esterificación que debe utilizarse no se encuentra particularmente limitada, y la cantidad respecto a la cantidad total del diol de policarbonato como materia prima es preferentemente de 0.001 a 0.1% en masa.

20 La reacción de trans-esterificación puede controlarse mediante la medición mediante GPC durante el tiempo. Por ejemplo, la progresión de la reacción de trans-esterificación puede confirmarse mediante extracción de un producto de reacción y sometiéndolo a medición mediante GPC. Por ejemplo, un pico derivado del polietilenglicol como materia prima es gradualmente más pequeño con el tiempo, junto con la progresión de la reacción de trans-esterificación, y el pico desaparece, permitiendo de esta manera que sustancialmente la cantidad completa de la estructura derivada del polietilenglicol se confirme que se ha introducido en cualquier extremo del diol de policarbonato y en el interior de la cadena de polímero.

25 En la producción del copolímero en bloque y la composición acuosa, puede llevarse a cabo un tratamiento de deshidratación o similar de cada materia prima a modo de pretratamiento antes de la reacción de trans-esterificación. El veneno de catalizador (por ejemplo, un compuesto éster de ácido fosfórico) del catalizador de la reacción de trans-esterificación asimismo puede añadirse como post-tratamiento de la reacción de trans-esterificación.

30 Aunque el copolímero en bloque y la composición acuosa pueden obtenerse mediante el procedimiento en el que el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) y el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4) se someten a la reacción de trans-esterificación, tal como se ha indicado anteriormente, estos asimismo pueden obtenerse siguiendo el procedimiento siguiente, diferente de dicho procedimiento.

35 Entre los ejemplos se incluye un procedimiento en el que un diol como materia prima del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3), un carbonato como materia prima del diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) y el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4) se someten a una reacción de policondensación. Con el fin de permitir que progrese dicha reacción de policondensación, sin embargo, habitualmente se requiere calentamiento a una temperatura elevada durante un tiempo prolongado. Por lo tanto, pueden producirse problemas de elevada probabilidad de aparición de una reacción secundaria no deseable y un incremento de la carga de trabajo durante el intercambio de ítems de producción. Desde dicho punto de vista, el procedimiento para producir el copolímero en bloque de la presente realización es preferentemente no principalmente la reacción de policondensación sino la reacción de trans-esterificación.

40 La proporción de la estructura de policarbonato representada mediante la fórmula general (1) y la estructura de polioxietileno representada mediante la fórmula general (2) en la composición acuosa se corresponde sustancialmente a la proporción de diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) y el polietilenglicol representado mediante la fórmula general (4) los cuales deben utilizarse como materias primas.

45 El contenido de la estructura de polioxietileno en cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa puede medirse mediante, por ejemplo, el procedimiento a continuación.

50 55 60 65 1. Cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa se somete a alcalinólisis en una solución

etanólica de hidróxido de potasio, para reproducir un componente diol.

2. Se añade ácido clorhídrico para la neutralización, con fenolftaleína como indicador.

5 3. La sal precipitada se separa mediante filtración y el filtrado se somete a medición de GPC.

4. La concentración del polietilenglicol en el filtrado se determina a partir de la curva de calibración creada separadamente. Se calcula la masa de polietilenglicol basándose en la concentración y se divide por la masa de cada copolímero en bloque y composición acuosa utilizado en la alcalinólisis, y el valor resultante se define como el contenido de polietilenglicol.

El peso molecular de la estructura de polioxietileno contenida en cada uno de copolímero en bloque y composición acuosa puede determinarse sometiendo el copolímero en bloque a alcalinólisis para proporcionar un componente diol, sometiendo el componente a medición de GPC, y comparando el resultado con el valor en la medición de GPC de un polietilenglicol cuyo peso molecular es conocido.

El copolímero en bloque resulta excelente en su capacidad de dilución en agua y similares, y, por lo tanto, puede utilizarse convenientemente en la composición acuosa. La composición acuosa de la presente invención puede aplicarse en diversas aplicaciones, incluyendo un revestimiento acuoso, una tinta acuosa y un adhesivo viscoso acuoso. Es decir, el copolímero en bloque y la composición acuosa pueden utilizarse como composición de tinta acuosa, composición de revestimiento acuosa y composición adhesiva viscosa acuosa.

La composición acuosa de la presente invención asimismo es preferentemente una composición acuosa que incluye además un solvente acuoso (por ejemplo, agua o alcoholes). El copolímero en bloque incluido en la composición acuosa es excelente en su capacidad de dilución en agua y, por lo tanto, sus propiedades de mezcla en un solvente agua son excelentes. De acuerdo con lo anterior, aunque se utilicen en combinación otros materiales mezclados, asimismo puede potenciarse la estabilidad del material mezclado en la composición acuosa.

La composición acuosa de la presente invención asimismo es preferentemente una composición acuosa que incluye además un compuesto que presenta reactividad con un grupo hidroxilo. Entre los ejemplos del compuesto que presenta reactividad con un grupo hidroxilo se incluye un compuesto que presenta uno o más grupos funcionales (grupos funcionales reactivos) que pueden reaccionar con un grupo hidroxilo, de promedio, en la molécula. Asimismo puede utilizarse un compuesto que presenta dos o más grupos funcionales reactivos en la molécula como agente de reticulación debido a que el compuesto puede entrecruzar el copolímero en bloque. Entre los ejemplos de dicho agente de reticulación se incluyen una resina de melamina, un compuesto de isocianato y un compuesto de isocianato en bloque. Asimismo puede utilizarse para ello un producto comercial, y puede seleccionarse para permitir que se muestren los rendimientos dependiendo de la aplicación. El agente de reticulación para la utilización en la composición acuosa puede utilizarse individualmente o en combinación de dos o más. El compuesto (agente de reticulación o similar) que debe combinarse con el copolímero en bloque puede seleccionarse apropiadamente dependiendo de la aplicación de la composición acuosa. El compuesto (agente de reticulación) asimismo preferentemente presenta capacidad de dilución en agua en términos de facilidad de mezcla con la composición acuosa.

Debido a que dicho compuesto (agente de reticulación o similar) es una resina de melamina, una resina de melamina eterificada con metilo, una resina de melamina eterificada mixta de éter metílico y éter etílico, y similares, se encuentran disponibles comercialmente. Debido a que dicho compuesto es un compuesto de isocianato o un compuesto de isocianato en bloque, un producto en el que se introduce un grupo hidrofílico no iónico, tal como un monometil éter de polietilenglicol o un grupo hidrofílico aniónico, tal como un grupo ácido sulfónico y similares, se encuentran disponibles comercialmente. Entre los ejemplos de dichos productos comerciales se incluyen "Duranate WT30-100" (producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation). Por otra parte, aunque dicho compuesto de isocianato (agente de reticulación o similar) no presente capacidad de dilución en agua, asimismo puede utilizarse preferentemente un compuesto de isocianato que presente una viscosidad baja (por ejemplo, que presente preferentemente una viscosidad a 25°C de 600 mPa·s o inferior). Entre los ejemplos de dichos productos comerciales se incluyen "Duranate TLA-100" y "Duranate TUL-100" (ambos producidos por Asahi Kasei Chemicals Corporation).

La composición acuosa de la presente realización asimismo es preferentemente una composición acuosa que incluye además tanto un solvente acuoso como un compuesto que presenta reactividad con un grupo hidroxilo.

En el caso de que se obtenga una composición acuosa que incluye un solvente acuoso a partir del copolímero en bloque de la composición acuosa que no incluye ningún solvente, el copolímero en bloque o la composición acuosa puede añadirse directamente a un solvente acuoso, o puede añadirse por adelantado un producto diluido en el que el copolímero en bloque o la composición acuosa se ha diluido con un solvente acuoso. El solvente acuoso incluye agua, y un solvente mixto de agua y otro solvente orgánico. Dicho solvente orgánico que puede utilizarse en combinación con agua es preferentemente un solvente hidrofílico que puede mezclarse con agua sin producirse separación de fases. Entre los ejemplos del solvente hidrofílico se incluyen etanol butil cellosolve, metil etil cetona,

dietilenglicol dietil éter y acetato de monometil éter de propilenglicol.

El tamaño de partícula dispersada del copolímero en bloque o de la composición acuosa en el solvente acuoso no se encuentra particularmente limitado, y el límite superior del mismo es preferentemente de 500 nm o inferior, más preferentemente de 300 nm o inferior, todavía más preferentemente de 200 nm o inferior. En el caso de que el tamaño de partícula dispersada en agua es el límite superior anteriormente indicado o inferior, y la estabilidad de la dispersión del copolímero en bloque o de la composición acuosa en agua es excelente. El tamaño de partícula dispersada en agua puede controlarse mediante el ajuste de la cantidad y peso molecular medio del polietilenglicol que deben utilizarse en la producción del copolímero en bloque y asimismo el peso molecular medio del copolímero en bloque o de la composición acuosa. El tamaño de partícula dispersado en agua puede medirse según un procedimiento en los ejemplos descritos posteriormente.

La proporción de mezcla de los componentes respectivos (copolímero en bloque, diol de policarbonato, agua, otro solvente, y similares) en el producto diluido no se encuentra limitada y puede seleccionarse apropiadamente como condición adecuada considerando la aplicación y las propiedades físicas.

El contenido del copolímero en bloque en el producto diluido no se encuentra particularmente limitado y es preferentemente de 20% a 70% en masa, más preferentemente de 30% a 60% en masa. El contenido de la composición acuosa en el producto diluido no se encuentra particularmente limitado y es preferentemente de 20% a 70% en masa, más preferentemente de 30% a 60% en masa.

Asimismo puede obtenerse una composición de revestimiento acuosa que incluye el copolímero en bloque o la composición acuosa. La composición de revestimiento acuosa preferentemente incluye el copolímero en bloque o la composición acuosa, y el compuesto que presenta reactividad con un grupo hidroxilo. La composición de revestimiento acuosa que contiene el copolímero en bloque o la composición acuosa puede proporcionar una película de revestimiento de excelentes propiedades de elasticidad, resistencia al desconchado, adhesividad, resistencia química, resistencia a la abrasión, resistencia al agua y textura.

Asimismo puede obtenerse una composición de tinta acuosa que incluye el copolímero en bloque o la composición acuosa. La tinta acuosa que contiene el copolímero en bloque o la composición acuosa puede proporcionar una película de revestimiento de excelente resistencia a la intemperie y similares. La composición de tinta acuosa preferentemente incluye el copolímero en bloque o la composición acuosa, y el compuesto que presenta reactividad con un grupo hidroxilo.

Asimismo puede obtenerse una composición adhesiva viscosa acuosa que incluye el copolímero en bloque o la composición acuosa. El copolímero en bloque o la composición acuosa puede encontrarse contenida, resultando de esta manera en mejoras de la resistencia a la hidrólisis y de la resistencia al calor. La composición adhesiva viscosa acuosa preferentemente incluye el copolímero en bloque o la composición acuosa, y el agente de reticulación que puede reaccionar con un grupo hidroxilo.

El adhesivo viscoso acuoso puede utilizarse convenientemente en, por ejemplo, una aplicación para la laminación de los componentes respectivos de una pantalla plana. En un procedimiento de fabricación de una pantalla plana, se demanda que el adhesivo viscoso acuoso no sólo presente propiedades de adhesión de la pantalla a otros elementos, sino asimismo características tales como transparencia, resistencia a la humedad-calor y resistencia a la hidrólisis. La composición adhesiva viscosa acuosa de la presente invención puede utilizarse como adhesivo viscoso acuoso, permitiendo mantener de esta manera tales características a niveles elevados.

Cada uno de copolímero en bloque y composición acuosa puede dejarse reaccionar con, por ejemplo, un compuesto de isocianato y después reaccionar con (meta)acrilatos. Cada uno de copolímero en bloque y composición acuosa puede someterse a dicha reacción y, de esta manera, utilizarse como materia prima de un oligómero de UV que puede utilizarse en la composición acuosa. Cada uno de copolímero en bloque y composición acuosa de la presente realización puede utilizarse como materia prima o similar de una dispersión en agua de una partícula fina de poliuretano (por ejemplo, una dispersión de poliuretano).

El copolímero en bloque y la composición acuosa, y el producto diluido, la composición de revestimiento acuosa, la composición de tinta acuosa, y la composición adhesiva viscosa del mismo, pueden contener además, por ejemplo, un polímero, tal como un poliol acrílico, poliol de poliéster y una dispersión de poliuretano; un acelerante de curado, tal como un compuesto de organometal de estaño, cinc, plomo y similar; un antioxidante, tal como fenol impedido; un absorbente de ultravioleta, tal como benzotriazol y benzofenona; un estabilizador frente a la luz, tal como amina impedida; un pigmento y un tinte, tal como óxido de titanio, negro de carbono, índigo, quinacridona, perla de mica y una pasta de aluminio, y otros aditivos, tales como un agente de control reológico, un agente nivelador, un dispersante y un desespumante, en caso necesario.

### Ejemplos

A continuación en la presente memoria, la presente invención se describe haciendo referencia a ejemplos y

ejemplos comparativos, aunque la presente invención no pretende encontrarse limitada a los ejemplos a continuación.

(Medición del peso molecular medio en número)

5 El peso molecular medio en número correspondía a un peso molecular medio en número en términos de poliestireno estándar según medición mediante GPC, y se midió bajo las condiciones siguientes.

10 Aparato: "HLC-8120GPC (nombre comercial)", fabricado por Tosoh Corporation

Columna: "TSKgel Super H1000 (nombre comercial)" × una columna, "TSKgel Super H2000 (nombre comercial)" × una columna, "TSKgel Super H3000 (nombre comercial)" × una columna, fabricada por Tosoh Corporation.

15 Portador: tetrahidrofurano.

Procedimiento de detección: refractómetro diferencial.

(Medición del contenido de polietilenglicol en la composición acuosa)

20 Se pesaron con precisión aproximadamente 5 g de una muestra de composición acuosa en un matraz en forma de berenjena de 100 ml. y se añadieron al mismo 50 g de etanol y 4.0 g de hidróxido potásico. Se introdujo en el mismo una barra de agitación magnética y se llevó a cabo la agitación en un baño de hielo configurado a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 1 hora para someter una fracción de enlace de carbonato a alcalinólisis. Después, lo resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente, se añadió un indicador de fenolftaleína en unas cuantas gotas al líquido de reacción y se añadió ácido clorhídrico hasta que desapareció el color. Se extrajeron aproximadamente 40 ml del líquido sobrenadante, se transfirieron a una botella de muestra y se dejaron en reposo en una nevera que presentaba una temperatura interna de  $5^\circ\text{C}$  durante la noche. Tras dejar en reposo, el líquido sobrenadante se filtró con un filtro de membrana que presentaba un diámetro de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ , proporcionando un filtrado. El filtrado resultante se sometió a análisis de GPC bajo las condiciones anteriores. En la presente memoria, se determinó la concentración del polietilenglicol en la muestra a partir de la curva de calibración de la concentración creada por separado mediante la utilización de un polietilenglicol con el mismo peso molecular que el del componente polietilenglicol incluido en la composición acuosa; se calculó la masa a partir de la cantidad de solución dividida por la masa de composición acuosa utilizada en la alcalinólisis, y el valor resultante se definió como el contenido de polietilenglicol en la composición acuosa.

(Medición del valor de hidroxilo)

Las mediciones se llevaron a cabo según la norma JIS K1557-1:2007.

(Medición de la capacidad de dilución en agua)

45 Se introdujeron aproximadamente 2 g de una muestra (caliente y fundida por adelantado en el caso de que la muestra fuese un sólido a temperatura normal) y aproximadamente 3 g de agua en una botella para muestras transparente de 10 ml realizada en resina, y se agitó con una cuchara medicinal durante 5 a 10 minutos hasta que lo resultante fuese estable, proporcionando un líquido diluido con agua. El líquido diluido con agua se definió como el estado inicial y se evaluó visualmente la aparición del líquido diluido con agua. El líquido diluido con agua seguidamente se observó visualmente tras dejar en reposo a temperatura normal durante una semana y se evaluó según los criterios siguientes.

50 A: no se observó ni separación ni precipitación del componente.

B: aunque no se confirmó separación del componente, se confirmó una ligera precipitación del componente (ningún problema con la capacidad de dilución en agua en la utilización práctica).

55 C: se confirmó separación del componente.

(Medición del tamaño de partícula dispersado en agua)

60 Se midió el tamaño de partícula medio en volumen de la composición acuosa en la muestra mediante "Nanotracs UPA", fabricado por Nikkiso Co., Ltd.

[Reactividad con agente de reticulación de isocianato]

65 Se pesaron aproximadamente 10 g de la composición acuosa en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos en una botella para muestras de 50 ml y se añadió agua a la misma de manera que el contenido de

resina fuese de 40% en masa. Además, se añadió “Duranate WT30-100 (nombre comercial)” al copolímero de manera que la proporción molar de NCO/OH fuese de 1.25, y lo resultante se agitó con una cuchara medicinal durante 10 minutos. Una placa de vidrio (JIS R3202, rectángulo de 75 mm x 150 mm, 1 mm de grosor) se recubrió mediante el procedimiento anteriormente indicado de manera que el grosor de la película después del secado fuese de 40 a 50 µm, y lo resultante se secó sobre una mesa horizontal en una atmósfera de 23°C y 50% de HR durante una semana para proporcionar una película de revestimiento. Se evaluaron las propiedades de apariencia, curabilidad y secado de la película de revestimiento mediante los procedimientos posteriormente.

(Apariencia de la película de revestimiento)

La uniformidad, transparencia y lisura de la película de revestimiento se observaron visualmente y se evaluaron basándose en los criterios a continuación.

A: se confirmó la ausencia de defectos de uniformidad, transparencia y lisura de la película de revestimiento.

B: aunque se confirmó una ligera turbidez en la película de revestimiento, no se observó ningún problema de apariencia en la utilización práctica.

C: se confirmó un defecto en cualquiera de uniformidad, transparencia y lisura de la película de revestimiento.

(Curabilidad de la película de revestimiento)

En primer lugar, se introdujeron aproximadamente 40 ml de acetona en una botella para muestras de 50 ml. Se desprendieron mediante raspado aproximadamente 0.2 g de la película de revestimiento, se circundaron con una malla de acero inoxidable de calibre 400, se desgrasó y se sumergió en acetona durante 24 horas. A continuación, se sacó la película de revestimiento de la acetona, se secó en un desecador a 105°C durante 1 hora y después se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 1 hora. Se pesó con precisión el peso y la fracción insoluble en acetona de la película de revestimiento se midió basándose en la fórmula a continuación. Se determinó que una fracción insoluble en acetona más elevada (%) implicaba una mayor curabilidad.

$$\text{Curabilidad de película de revestimiento (\%)} = \left( \frac{\text{Peso de película de revestimiento (fracción insoluble en acetona) después del tratamiento}}{\text{Peso de película de revestimiento antes del tratamiento}} \right) \times 100$$

(Propiedades de secado de la película de revestimiento)

Se evaluó la sensación de pegajosidad basándose en los criterios a continuación tocando la película de revestimiento con los dedos.

Buena: ninguna sensación de pegajosidad (sin defectos)

Mala: sensación de pegajosidad (defecto)

[Evaluación de las propiedades físicas de la película de revestimiento: efecto de mezcla sobre revestimiento de uretano de dos componentes acuoso]

(Alargamiento de rotura y tensión de rotura de la película de revestimiento)

En primer lugar, se adhirió una cinta de papel adhesivo repelable a un borde lateral de una placa de polipropileno (producido por Takiron Co., Ltd., nombre comercial P310A”, 150 mm x 150 mm, 2 mm de grosor). Se proporcionó una cinta adhesiva para impedir que el revestimiento se escapase fluidamente de la superficie de la placa de polipropileno y se unió para regular el grosor de la película de revestimiento. A continuación, se aplicó el revestimiento sobre la superficie de la placa de polipropileno para revestimiento mediante la utilización de una barra de vidrio con un diámetro de 8 mm e manera que el grosor de la película tras el secado fuese de 50 a 70 µm. A continuación, lo resultante se dejó en reposo sobre una mesa horizontal en una atmósfera de 23°C y 50% de HR durante una semana para el secado, formando una película de revestimiento. Se peló la película de revestimiento respecto de la placa de polipropileno y se recortó en un tamaño de 10 mm de anchura y 100 mm de longitud para proporcionar una muestra de ensayo de tracción. Se utilizó un aparato de medida de tracción (“Tensilon RTE-1210”, fabricado por Orientec Co., Ltd.) para medir el alargamiento de rotura y la tensión de rotura de la muestra de ensayo de tracción. En el ensayo de tracción, se fijó la temperatura de la atmósfera en 23°C; se fijó la humedad en 50% de HR; la distancia entre abrazaderas era de 50 mm y la velocidad de tracción, de 50 mm/min.

(Resistencia química)

Se unió una cinta de papel adhesivo repelable a modo de espaciador a cada uno de ambos extremos de una placa de vidrio (JIS R3202, 75 mm x 150 mm, 1 mm de grosor) un número requerido de veces. Se unió la cinta adhesiva para regular el grosor de la película de revestimiento. A continuación, se aplicó el revestimiento mediante la utilización de una barra de vidrio con un diámetro de 8 mm de manera que el grosor de la película tras el secado fuese de 40 a 50 µm. A continuación, lo resultante se dejó en reposo sobre una mesa horizontal en una atmósfera de 23°C y 50% de HR durante una semana para el secado, formando una película de revestimiento. Se raspó la

superficie de la película de revestimiento con un aplicador de algodón impregnado con xileno bajo una fuerza constante, y se contó el número de oscilaciones hasta confirmar visualmente algún defecto, tal como un rasguño y blanqueamiento. Se evaluó que un número más elevado de dichas oscilaciones significaba una resistencia química más excelente.

5

(Resistencia al rayado)

La superficie de una placa de aluminio (JIS H4000 (A5052P), 75 mm x 150 mm, 1 mm de grosor) se recubrió mediante pulverización con un revestimiento de esmalte blanco de uretano acrílico de dos componentes a base de solvente disponible comercialmente ("Mightylac", producido por Nipponpaint Co., Ltd.), se secó preliminarmente a temperatura ambiente y se secó a 80°C durante 2 horas y después se envejeció a temperatura ambiente durante dos semanas o más. Se pulió la superficie con papel de lija grano 1000 hasta que el brillo de la misma a 60 grados alcanzase 10% o menos, proporcionando un sustrato. Se unió una cinta de papel adhesivo repelable a modo de espaciador a cada uno de ambos extremos del sustrato un número requerido de veces. Se unió la cinta adhesiva para regular el grosor de la película de revestimiento. A continuación, se aplicó el revestimiento sobre la superficie del sustrato mediante la utilización de una barra de vidrio con un diámetro de 8 mm de manera que el grosor de la película tras el secado fuese de 40 a 50 µm. A continuación, lo resultante se dejó en reposo sobre una mesa horizontal en una atmósfera de 23°C y 50% de HR durante una semana para el secado, formando una película de revestimiento. La superficie de la película de revestimiento se rayó con un cepilló de alambre de latón bajo una fuerza constante oscilando 10 veces. Se determinó el valor porcentual obtenido dividiendo el brillo a 60 grados tras el rayado por el brillo a 60 grados antes del rayado (brillo inicial a 60 grados/brillo a 60 grados después del rayado). Se midió el brillo a 60 grados según la norma JIS Z8741.

10

15

20

(Resistencia al agua)

25

30

Se unió una cinta de papel adhesivo repelable a modo de espaciador a cada uno de ambos extremos de una placa de vidrio (JIS R3202, 75 mm x 75 mm, 1 mm de grosor) un número requerido de veces. Se unió la cinta adhesiva para regular el grosor de la película de revestimiento. A continuación, se aplicó el revestimiento sobre la superficie de la placa de vidrio para el revestimiento mediante la utilización de una barra de vidrio con un diámetro de 8 mm de manera que el grosor de la película tras el secado fuese de 40 a 50 µm. A continuación, lo resultante se dejó en reposo sobre una mesa horizontal en una atmósfera de 23°C y 50% de HR durante una semana para el secado, formando una película de revestimiento. Se sumergió la película en agua a 23°C durante 24 horas y se confirmó visualmente la presencia de defectos, tales como el blanqueamiento y el hinchado.

35

(Adhesividad)

40

45

Como sustrato se utilizó cada uno de una placa de metacrilato de polimetilo (placa de PMMA, nombre comercial "Acrylite", producido por Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) y una placa de aluminio (placa de Al, JIS H4000 (A5052P)). Se unió una cinta de papel adhesivo repelable a modo de espaciador a cada uno de ambos extremos de la placa de PMMA y de la placa de Al un número requerido de veces. Se unió la cinta adhesiva para regular el grosor de la película de revestimiento. A continuación, se aplicó el revestimiento sobre las superficies de la placa de PMMA y de la placa de Al para el revestimiento mediante la utilización de una barra de vidrio con un diámetro de 8 mm de manera que el grosor de la película tras el secado fuese de 40 a 50 µm. A continuación, lo resultante se dejó en reposo sobre una mesa horizontal en una atmósfera de 23°C y 50% de HR durante una semana para el secado, formando una película de revestimiento sobre cada una de las placas.

50

Se realizó una incisión en la película de revestimiento utilizando una cuchilla según el procedimiento de corte transversal en la norma JIS K5600-5-6:1999 de manera que se prepararon 100 masas con un tamaño de 1 mm x 1 mm. Se unió una cinta de celofán sobre la superficie de la película de revestimiento con la incisión y se desprendió mediante pelado para evaluar el número de masas remanentes.

### [Ejemplo 1]

55

60

65

Un matraz de cuatro cuellos dotado de un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo y un tubo de soplado de nitrógeno se purgó con nitrógeno. En el mismo se cargaron 90 partes en masa de "Duranol T5652 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 2000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, 10 partes en masa de "Polyethylene Glycol 600 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 600) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., y laurato de dioctilestaño (catalizador de reacción de trans-esterificación) la proporción del cual se ajustó para que fuese de 140 ppm respecto al diol de policarbonato copolimerizado como materia prima. A continuación, se agitó lo resultante durante 6 horas, manteniendo la temperatura del reactor a aproximadamente 150°C. Después, se redujo la temperatura del reactor hasta la temperatura ambiente y se obtuvo una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición del pico derivado del polietilenglicol como materia prima y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y el copolímero en bloque presentaba una estructura trans-esterificada.

Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según un procedimiento descrito posteriormente, y se confirmó que era de 95% en moles o superior. En primer lugar, la composición acuosa se calentó bajo presión reducida para proporcionar una fracción en una cantidad correspondiente a aproximadamente 1% a 2% en masa, y la fracción se recuperó mediante la utilización de alcoholes, tales como etanol, como solvente, para proporcionar una solución para la medición. La solución para la medición se sometió a análisis de cromatografía de gases (CG), y se calculó la proporción basándose en la fórmula siguiente a partir del valor de la superficie del pico del cromatograma resultante.

$$\text{Proporción de grupos hidroxilo en cantidad total de grupos terminales (\% en moles)} = \left( \frac{\text{Superficie total de pico en el que cada uno de ambos extremos es un grupo hidroxilo}}{\text{Superficie total de pico de alcoholes, incluyendo diol (excluyendo etanol)}} \right) \times 100$$

El tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento descrito posteriormente y un grupo pentileno ocupaba 46.5% en moles y un grupo hexileno ocupaba 51.6% en moles.

En primer lugar, aproximadamente 1 g de la composición acuosa y 0.5 g de 1,3-propanodiol como sustancia de estándar interno para el análisis de CG se añadieron a un matraz en forma de berenjena de 100 ml. Después, se añadieron 30 ml de etanol y 3.95 g de hidróxido potásico, se introdujo además en el mismo una barra de agitación magnética y se llevó a cabo la agitación en un baño de aceite configurado a  $105 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 1 hora para someter de esta manera una fracción de enlace de carbonato en la composición acuosa a alcalinólisis. Después, lo resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente, se añadió un indicador de fenolftaleína en unas cuantas gotas al líquido de reacción y se añadió ácido clorhídrico en partes pequeñas hasta que desapareció el color. Tras desaparecer el color, se transfirió el sobrenadante líquido a una botella para muestras, se añadió la misma cantidad de etanol a la misma y lo resultante se dejó en reposo en una nevera con una temperatura interna de  $5^\circ\text{C}$  durante la noche. Tras dejar en reposo, el líquido sobrenadante se filtró con un filtro de membrana que presentaba un diámetro de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ , proporcionando un filtrado. El filtrado se sometió a análisis de CG, el factor de cada componente, determinado por adelantado, se convirtió a partir de la relación entre la superficie del pico y la proporción en peso, y se calculó la proporción (% en moles) basándose en la fórmula (i), a continuación.

$$\text{Proporción (\% en moles)} = \frac{\text{Cantidad molar de estructura en la que R en la fórmula general (1) representa grupo pentileno o grupo hexileno} + \text{Cantidad molar de componente en el que R en la fórmula general (3) representa grupo pentileno o grupo hexileno}}{\left\{ \text{Cantidad total de estructura representada mediante la fórmula general (1)} + \text{Cantidad molar total de componente representado mediante la fórmula general (3)} \right\} \times 100 \text{ (i)}}$$

#### • Condiciones del análisis de CG

Aparato: GC-14B, fabricado por Shimadzu Corporation  
 Columna: Columna capilar G-300 (20 m)  
 Detector: FID.  
 Gas portador: helio  
 Temperatura de inyección:  $250^\circ\text{C}$   
 Temperatura de la columna:  $100^\circ\text{C}$  a  $210^\circ\text{C}$  con una elevación de temperatura de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa resultantes.

#### [Ejemplo 2]

Un matraz de cuatro cuellos dotado de un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo y un tubo de soplado de nitrógeno se purgó con nitrógeno. En el mismo se cargaron 75 partes en masa de "Duranol T5652 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 2000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, 25 partes en masa de "Polyethylene Glycol 1000 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio

en número de aproximadamente 1000) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., y laurato de dioctilestaño (catalizador de reacción de trans-esterificación) la proporción del cual se ajustó para que fuese de 140 ppm respecto al diol de policarbonato copolimerizado como materia prima. A continuación, se agitó lo resultante durante 6 horas, manteniendo la temperatura del reactor a aproximadamente 150°C. Después, se redujo la temperatura del reactor hasta la temperatura ambiente y se obtuvo una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición del pico derivado del polietilenglicol como materia prima y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y el copolímero en bloque presentaba una estructura trans-esterificada.

Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según un procedimiento descrito en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y los grupos pentileno ocupaban 46.8% en moles y los grupos hexileno ocupaban 51.2% en moles.

Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque resultante y la composición acuosa.

### [Ejemplo 3]

Un matraz de cuatro cuellos dotado de un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo y un tubo de soplado de nitrógeno se purgó con nitrógeno. En el mismo se cargaron 85,5 partes en masa de "Duranol T5652 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 2000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, 10 partes en masa de "Polyethylene Glycol 600 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 600) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 4.5 partes en masa de 1,5-pentanodiol como modificador del peso molecular y dilaurato de dioctilestaño (catalizador de reacción de trans-esterificación) la proporción del cual se ajustó para que fuese de 140 ppm respecto al diol de policarbonato copolimerizado. A continuación, se agitó lo resultante durante 6 horas, manteniendo la temperatura del reactor a aproximadamente 150°C. Después, se redujo la temperatura del reactor hasta la temperatura ambiente y se obtuvo una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición del pico derivado del polietilenglicol como materia prima y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y el copolímero en bloque presentaba una estructura trans-esterificada.

Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según un procedimiento descrito en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y un grupo pentileno ocupaba 47.3% en moles y un grupo hexileno ocupaba 50.7% en moles.

Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque resultante y la composición acuosa resultantes.

En la presente memoria, los resultados del análisis del contenido y similares del polietilenglicol en la composición acuosa del ejemplo 3 se describen en detalle a título de ejemplo. Se preparó una muestra para mediciones según el procedimiento descrito en la sección titulada "(Medición del contenido y similares de polietilenglicol en la composición acuosa)", y se sometió a análisis de GPC. Como resultado, la distribución de pesos moleculares

(Mw/Mn) del polietilenglicol en la muestra para mediciones, calculada mediante medición de GPC, era sustancialmente igual a la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) del polietilenglicol como materia prima del copolímero en bloque. El valor de n en la fórmula general (2) con respecto al polietilenglicol en la muestra era de 13.5. Además, se creó la curva de calibración de la concentración utilizando polietilenglicol como materia prima. Se determinó la concentración del polietilenglicol en la muestra a partir de la curva de calibración y era de 0.88%.

La concentración del polietilenglicol se multiplicó por la cantidad total de la composición acuosa y el etanol utilizados, para determinar la masa de polietilenglicol y se calculó que la masa era de 0.47 g. La proporción, como el valor obtenido mediante división de la masa del polietilenglicol por la masa de la composición acuosa sometida a alcanolisis (el contenido de polietilenglicol de la composición acuosa) era de 9.4%. Se muestra la fórmula a continuación como referencia.

$$(5.0094 \text{ g} + 48.46 \text{ g}) \times 0.88/100 = 0.47 \text{ g}$$

$$0.47 \text{ g}/5.0094 \text{ g} \times 100 = 9.4\%$$

#### 15 [Ejemplo 4]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que se utilizó "Duranol T5651 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation como diol de policarbonato, proporcionando de esta manera una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición del pico derivado del polietilenglicol como materia prima y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y el copolímero en bloque presentaba una estructura trans-esterificada.

Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según un procedimiento descrito en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y los grupos pentileno ocupaban 46.6% en moles y los grupos hexileno ocupaban 51.6% en moles.

Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque resultante y la composición acuosa resultantes.

#### 45 [Ejemplo 5]

Un matraz de cuatro cuellos dotado de un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo y un tubo soplador de nitrógeno, bajo una atmósfera de nitrógeno, y en el mismo se cargaron 90 partes en masa de "Duranol T5651 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, 5 partes en masa de "Polyethylene Glycol 600 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 600) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., 5 partes en masa de "Polyethylene Glycol 1000 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., y dilaurato de dioctilestaño como catalizador de la reacción de trans-esterificación, la proporción del cual se ajustó para que fuese de 140 ppm respecto al diol de policarbonato como materia prima. Se calentó lo anterior bajo agitación y se mantuvo la temperatura en el reactor a aproximadamente 150°C durante 6 horas. Después, se redujo la temperatura hasta la temperatura ambiente y se obtuvo una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición de los picos derivados de las materias primas y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de

GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida, que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato, que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y que asimismo se encontraba incluida la estructura correspondiente.

5 Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según un procedimiento descrito en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

10 Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y los grupos pentileno ocupaban 47.2% en moles y los grupos hexileno ocupaban 51.0% en moles.

15 Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa resultantes.

#### [Ejemplo 6]

20 Se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 3, excepto en que no se utilizó dilaurato de dioctilestaño como el catalizador de la reacción de trans-esterificación y la temperatura en el reactor se fijó en 170°C y se mantuvo durante 4 horas, proporcionando de esta manera una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

25 En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición de los picos derivados de las materias primas y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida, que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato, que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y que asimismo se encontraba incluida la estructura correspondiente.

30 Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según el procedimiento en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

35 Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y los grupos pentileno ocupaban 47.5% en moles y los grupos hexileno ocupaban 50.4% en moles.

40 Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa resultantes.

#### 45 [Ejemplo 7]

Un matraz de cuatro cuellos dotado de un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo y un tubo de soplado de nitrógeno se purgó con nitrógeno. En el mismo se cargaron 96 partes en masa de "Duranol T5652 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 2000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, 4 partes en masa de "Polyethylene Glycol 1000 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., y laurato de dioctilestaño (catalizador de reacción de trans-esterificación) la proporción del cual se ajustó para que fuese de 140 ppm respecto al diol de policarbonato copolimerizado. A continuación, se agitó lo resultante durante 6 horas, manteniendo la temperatura del reactor a aproximadamente 150°C. Después, se redujo la temperatura del reactor hasta la temperatura ambiente y se obtuvo una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

60 En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición de los picos derivados de las materias primas y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida, que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato, que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y que asimismo se encontraba incluida la estructura correspondiente.

65

Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según el procedimiento en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

5 Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y los grupos pentileno ocupaban 46.6% en moles y los grupos hexileno ocupaban 51.5% en moles.

10 Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa resultantes.

### [Ejemplo 8]

15 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto en que se utilizó "Duranol T6002 (nombre comercial)" (diol de policarbonato homogéneo en el que se utilizó 1,6-hexanodiol como dioles como diol, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 2000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation como diol de policarbonato, proporcionando de esta manera una composición acuosa que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato.

25 En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición de los picos derivados de las materias primas y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó mediante medición de GPC durante el tiempo con respecto a la composición acuosa finalmente obtenida, que incluía un copolímero en bloque y un diol de policarbonato, que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa basándose en las cantidades de materias primas cargadas, y que asimismo se encontraba incluida la estructura correspondiente.

30 Además, la proporción de grupo hidroxilo en cada estructura terminal del copolímero en bloque y del diol de policarbonato en la composición acuosa se confirmó según el procedimiento en el ejemplo 1, y se confirmó que era de 95% en moles o superior.

35 Además, el tipo de sustituyente R en la fórmula general (1) del copolímero en bloque y el tipo de sustituyente R en el diol de policarbonato representado mediante la fórmula general (3) en la composición acuosa se confirmaron según el procedimiento en el ejemplo 1, y los grupos hexileno ocupaban 97.9% en moles.

40 Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de cada uno del copolímero en bloque y la composición acuosa resultantes.

### [Ejemplo comparativo 1]

45 Se evaluó la apariencia, el número de hidroxilo, el peso molecular medio en número y la capacidad de dilución en agua de "Duranol T5651 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation.

### [Ejemplo comparativo 2]

50 Se obtuvo una mezcla en la que se mezclaron a temperatura normal 90 partes en masa de "Duranol T5651 (nombre comercial)" (diol de policarbonato copolimerizado en el que se utilizó 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol como dioles, con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000; composición de dioles: 1,5-pentanodiol/1,6-hexanodiol=50% en moles/50% en moles) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation y 10 partes en masa de "Polyethylene Glycol 600 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 600) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número y la capacidad de dilución en agua de la mezcla.

### [Ejemplo comparativo 3]

60 Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 1, excepto en que se utilizó "MPG-081 (nombre comercial)" (monometil éter de polietilenglicol con un valor de hidroxilo de aproximadamente 83 y un peso molecular medio en número calculado a partir del valor de hidroxilo de aproximadamente 675) producido por Nippon Nyukazai Co., Ltd., en lugar de "Polyethylene Glycol 600 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 600) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. En la reacción de trans-

esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, confirmando de esta manera la desaparición de los picos derivados de las materias primas y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó con respecto al copolímero finalmente obtenido que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa, y el copolímero presentaba una estructura trans-esterificada.

Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de del copolímero resultante.

#### [Ejemplo comparativo 4]

Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 2, excepto en que se utilizó "MPG-081 (nombre comercial)" (monometil éter de polietilenglicol con un valor de hidroxilo de aproximadamente 83 y un peso molecular medio en número calculado a partir del valor de hidroxilo de aproximadamente 675) producido por Nippon Nyukazai Co., Ltd., en lugar de "Polyethylene Glycol 1000 (nombre comercial)" (polietilenglicol con un peso molecular medio en número de aproximadamente 1000) producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd., proporcionando de esta manera el copolímero. En la reacción de trans-esterificación, se confirmó la progresión de la reacción sometiendo el líquido de reacción a medición de GPC durante el tiempo, para confirmar de esta manera la desaparición de los picos derivados de las materias primas y la aparición del pico derivado del producto. Asimismo se confirmó con respecto al copolímero finalmente obtenido que la reacción progresaba prácticamente de manera cuantitativa, y el copolímero presentaba una estructura trans-esterificada.

Se evaluó la apariencia, el valor de hidroxilo, el peso molecular medio en número, la capacidad de dilución en agua y el tamaño de partícula dispersado en agua de del copolímero resultante.

#### [Ejemplo comparativo 5]

Se mezclaron 40 partes en masa de "Polytron R5007 (nombre comercial)" (látex acrílico que contiene grupo hidroxilos; valor de hidroxilo: 60 mgKOH/g de resina; contenido de sólidos: 42% en masa) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, 7.9 partes en masa de agua de intercambio iónico y 5.8 partes en masa de "Duranate WT30-100 (nombre comercial)" (poliisocianato de tipo dispersión en agua; contenido de NCO: 16.1%) producido por Asahi Kasei Chemicals Corporation, de manera que la proporción molar de NCO/OH era de 1.25, y se agitó con un agitador a 600 rpm durante 10 minutos, proporcionando una mezcla. Después, la mezcla se dejó en reposo durante 10 minutos para eliminar las burbujas de aire de la misma, y después se filtró por un tejido de filtro de malla 110 realizado en una fibra sintética de poliamida, proporcionando un revestimiento. Se evaluaron las propiedades físicas de la película de revestimiento del revestimiento resultante.

#### [Ejemplo 9]

Se mezclaron 38 partes en masa de "Polytron R5007 (nombre comercial)", 11.1 partes en masa de agua de intercambio iónico y 1.8 partes en masa de la composición acuosa producida en el ejemplo 3, de manera que la proporción en masa de la resina de "Polytron R5007 (nombre comercial)" a la composición acuosa producida en el ejemplo 3 ("Polytron R5007"/composición acuosa) era de 9/1 y la proporción molar de NCO/OH era de 1.25, y se agitó con un agitador a 600 rpm durante 20 minutos, proporcionando una mezcla. Se observó visualmente la mezcla y se encontró que no presentaba materiales insolubles ni agregados. A la mezcla se le añadieron 6.6 partes en masa de "Duranate WT30-100 (nombre comercial)" y se agitó adicionalmente a 600 rpm durante 10 minutos. Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo comparativo 5 para la eliminación de las burbujas de aire de la mezcla, proporcionando un revestimiento. Se evaluaron las propiedades físicas de la película de revestimiento del revestimiento resultante.

#### [Ejemplo 10]

Se mezclaron 35 partes en masa de "Polytron R5007 (nombre comercial)", 14.4 partes en masa de agua de intercambio iónico y 3.7 partes en masa de la composición acuosa producida en el ejemplo 3, de manera que la proporción en masa de la resina de "Polytron R5007 (nombre comercial)" a la composición acuosa producida en el ejemplo 3 ("Polytron R5007"/composición acuosa) era de 8/2 y la proporción molar de NCO/OH era de 1.25, y se agitó con un agitador a 600 rpm durante 20 minutos, proporcionando una mezcla. Se observó visualmente la mezcla y se encontró que no presentaba materiales insolubles ni agregados. A la mezcla se le añadieron 7.3 partes en masa de "Duranate WT30-100 (nombre comercial)" y se agitó adicionalmente a 600 rpm durante 10 minutos. Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo comparativo 5 para la eliminación de las burbujas de aire de la mezcla, proporcionando un revestimiento. Se evaluaron las propiedades físicas de la película de revestimiento del revestimiento resultante.

#### [Ejemplo 11]

Se mezclaron 30 partes en masa de "Polytron R5007 (nombre comercial)", 17.0 partes en masa de agua de

intercambio iónico y 5.4 partes en masa de la composición acuosa producida en el ejemplo 3, de manera que la proporción en masa de la resina de "Polytron R5007 (nombre comercial)" a la composición acuosa producida en el ejemplo 3 ("Polytron R5007"/composición acuosa) era de 7/3 y la proporción molar de NCO/OH era de 1.25, y se agitó con un agitador a 600 rpm durante 20 minutos, proporcionando una mezcla. Se observó visualmente la mezcla y se encontró que no presentaba materiales insolubles ni agregados. A la mezcla se le añadieron 7.6 partes en masa de "Duranate WT30-100 (nombre comercial)" y se agitó adicionalmente a 600 rpm durante 10 minutos. Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo comparativo 5 para la eliminación de las burbujas de aire de la mezcla, proporcionando un revestimiento. Se evaluaron las propiedades físicas de la película de revestimiento del revestimiento resultante.

#### **[Ejemplo comparativo 6]**

Se mezclaron 35 partes en masa de "Polytron R5007 (nombre comercial)", 14.4 partes en masa de agua de intercambio iónico y 3.7 partes en masa de la composición acuosa producida en el ejemplo comparativo 4, de manera que la proporción en masa de la resina de "Polytron R5007 (nombre comercial)" a la composición acuosa producida en el ejemplo 4 ("Polytron R5007"/composición acuosa) era de 8/2 y la proporción molar de NCO/OH era de 1.25, y se agitó con un agitador a 600 rpm durante 20 minutos, proporcionando una mezcla. Se observó visualmente la mezcla y se encontró que no presentaba materiales insolubles ni agregados. A la mezcla se le añadieron 6.5 partes en masa de "Duranate WT30-100 (nombre comercial)" y se agitó adicionalmente a 600 rpm durante 10 minutos. Se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo comparativo 5 para la eliminación de las burbujas de aire de la mezcla, proporcionando un revestimiento. Se evaluaron las propiedades físicas de la película de revestimiento del revestimiento resultante.

Se muestran los resultados en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, anteriormente, en cada tabla.

[Tabla 1]

Ítem de evaluación	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Contenido de estructuras de fórmulas generales (1) y (3) (% en masa)	90	75	90	90	90	90	96	90
Contenido de estructura de fórmula general (2) (% en masa)	10	25	10	10	10	10	4	10
Reacción de esterificación	Realizada	Realizada						
Valor de hidroxilo [mgKOH]	58,6	62,1	101,0	110,1	110,8	101,8	58,2	64,6
Peso molecular medio en número	1915	1807	1110	1019	1013	1102	1960	1729
Apariencia a temperatura normal (evaluación visual)	Líquido viscoso transparente	Sólido blanco.						
Capacidad de dilución en agua	Líquido blanco lechoso	Líquido blanco lechoso						
Tamaño de partícula dispersada en agua [nm]	164	103	151	153	133	158	262	170
Después de una semana (visual)	A	A	A	A	A	A	B	A
Apariencia de la película de revestimiento (visual)	A	A	A	A	A	A	A	B
Curabilidad de la película de revestimiento (fracción insoluble en acetona)	96%	96%	98%	97%	97%	97%	95%	92%
Propiedad de secado de la película de revestimiento (tacto con dedos)	Buena	Buena						

[Tabla 2]

Ítem de evaluación		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Contenido de estructuras de fórmulas generales (1) y (3) (% en masa)		100	90	90	75
Contenido de estructura de fórmula general (2) (% en masa)		0	10	10 <sup>*1</sup>	25 <sup>*2</sup>
Reacción de esterificación		No realizada	No realizada (mixta)	Realizada	Realizada
Valor de hidroxilo [mgKOH]		109,6	109,4	58,5	62,7
Peso molecular medio en número		1024	966	1865	1681
Apariencia a temperatura normal (evaluación visual)		Líquido viscoso transparente	Líquido viscoso transparente	Líquido viscoso transparente	Líquido viscoso transparente
Capacidad de dilución en agua	Inicial (visual)	No diluible en agua	No diluible en agua	Líquido blanco	Líquido blanco lechoso
	Tamaño de partícula dispersada en agua [nm]	No medible	No medible	244	149
	Después de una semana (visual)	C	C	B	A
Apariencia de la película de revestimiento (visual)		C	C	A	A
Curabilidad de la película de revestimiento (fracción insoluble en acetona)		88%	90%	91%	83%
Propiedad de secado de la película de revestimiento (tacto con dedos)		Mala	Mala	Mala	Mala
*1, *2: se utilizó monometil éter de polietilenglicol					

[Tabla 3]

5

Ítem de evaluación		Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 6
Cantidad para la mezcla	[%]/R5007	0	10	20	30	20
Alargamiento de rotura	[%]	17%	78%	116%	142%	131%
Tensión de rotura	[MPa]	35	31	33	33	16
Resistencia química	[número de veces]	10	20	150	150	10
Resistencia al rayado	[%]	83	90	92	97	95
Resistencia al agua	Evaluación visual	Sin defectos	Sin defectos	Sin defectos	Sin defectos	Blanqueamiento
Adhesividad (procedimiento de corte transversal)	Placa de PMMA	0	0	25	100	44
	Placa de Al	0	92	98	100	95

10

Se confirmó a partir de lo anteriormente expuesto que el copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para una composición acuosa y la composición acuosa que incluía el copolímero, del presente ejemplo, eran excelentes en por lo menos capacidad de dilución en agua y estabilidad del material mezclado, y mostraban los diversos rendimientos esperados para un diol de policarbonato.

#### Aplicabilidad industrial

15

El copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno para una composición acuosa y la composición acuosa que incluye el copolímero, según la presente invención, son excelentes en capacidad de dilución en agua y pueden utilizarse convenientemente en una diversidad de campos, de revestimiento acuoso, tinta acuosa, adhesivo viscoso acuoso y similares, para la utilización en automóviles, autobuses, vehículos de ferrocarril, máquinas de

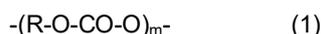
## ES 2 747 852 T3

construcción, máquinas agrícolas, suelos, paredes y tejados de edificios, productos metálicos, mortero y productos de hormigón, productos de madera, productos de plástico y materiales constructivos cerámicos, tales como placa de silicato de calcio y plancha de yeso.

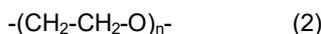
## REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento acuosa que comprende:

- 5 (i) un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno, que comprende una estructura de policarbonato representada por la fórmula general siguiente (1) y una estructura de polioxietileno representada por la fórmula general siguiente (2), en la que la proporción de grupos hidroxilo en la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero, medida según el procedimiento divulgado en la descripción, es 90% en moles o más:



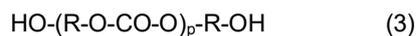
15 en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta 3 a 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta 6 a 8 átomos de carbono y m representa un número de 2 a 50; y



20 en la que n representa un número de 13 a 46,

y

- (ii) un diol de policarbonato representado por la fórmula general (3):



25 en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta 3 a 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta 6 a 8 átomos de carbono y p representa un número de 2 a 50;

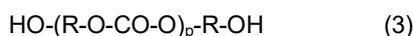
30 en la que la proporción en masa de la cantidad total de la estructura de policarbonato representada por la fórmula general (1) y la estructura de policarbonato representada por  $-(R-O-CO-O)_p-$  en la fórmula general (3) a la estructura de polioxietileno representada por la fórmula general (2) (estructura de policarbonato/estructura de polioxietileno), medida según el procedimiento divulgado en la descripción, es 50/5 a 95/5 y en la que R en la fórmula general (3) presenta el mismo significado que R en la fórmula general (1) y p en la fórmula general (3) presenta el mismo significado que m en la fórmula general (1).

40 2. Composición acuosa según la reivindicación 1, en la que R en el copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno en la fórmula (1) representa tanto un grupo pentileno como un grupo hexileno.

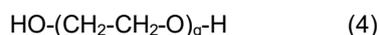
45 3. Composición acuosa según la reivindicación 1 o 2, en la que, en el copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno, una proporción de una cantidad total de una estructura, en la que R en la fórmula general (1) representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, y un componente, en el que R en la fórmula general (3) representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, calculada mediante la fórmula siguiente (i), es 50% en moles o más:

$$50 \text{ Proporción (\% en moles)} = \left\{ \left[ \text{cantidad molar de estructura en la que R en la fórmula general (1) representa grupo pentileno o grupo hexileno} \right] + \left( \text{cantidad molar de componente en el que R en la fórmula general (3) representa grupo pentileno o grupo hexileno} \right) \right\} / \left\{ \left( \text{cantidad molar total de estructura representada por la fórmula general (1)} \right) + \left( \text{cantidad molar total de componente que se representa mediante la fórmula general (3)} \right) \right\} \times 100 \text{ (i).}$$

55 4. Procedimiento de producción de la composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende obtener un producto de reacción de transesterificación de un diol de policarbonato representado por la fórmula general siguiente (3) como una materia prima y un polietilenglicol representado por la fórmula general siguiente (4) como una materia prima:



60 en el que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta 3 a 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta 6 a 8 átomos de carbono y p representa un número de 2 a 50; y



65 en el que q representa un número de 13 a 46.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, 3 o 4, en el que R en el diol de policarbonato representado por la fórmula general (3) como una materia prima representa por lo menos un grupo pentileno y un grupo hexileno.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que una proporción de un diol de policarbonato, en el que R en el diol de policarbonato representado por la fórmula general (3) como una materia prima representa un grupo pentileno o un grupo hexileno, es 50% en moles o más.

10 7. Utilización de la composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como una composición de tinta acuosa.

8. Utilización de la composición acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, como una composición adhesiva viscosa acuosa.

15 9. Utilización de un copolímero en bloque de policarbonato/polioxietileno, que comprende una estructura de policarbonato representada por la fórmula general siguiente (1) y una estructura de polioxietileno representada por la fórmula general siguiente (2), en la que la proporción de grupos hidroxilo en la cantidad total de ambos grupos terminales del copolímero, medida según el procedimiento divulgado en la descripción, es 90% en moles o más:



en la que R puede ser igual o diferente y representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que presenta 3 a 9 átomos de carbono y que presenta opcionalmente una cadena ramificada, o un grupo hidrocarburo alicíclico divalente que presenta 6 a 8 átomos de carbono y m representa un número de 2 a 50; y



en la que n representa un número de 13 a 46,

30 en una composición acuosa para el revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.