

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 956**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/KR2015/013913**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16099185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15870352 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3235850**

54 Título: **Copolímero de policarbonato y método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

19.12.2014 KR 20140184448

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

09.09.2020

73 Titular/es:

**SAMYANG CORPORATION (100.0%)
31 Jong-ro 33-gil Jongno-gu
Seoul 110-725, KR**

72 Inventor/es:

**SHIN, KYUNG MOO;
SON, SO RI;
KIM, MI RAN y
KIM, JI EUN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 781 956 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

Copolímero de policarbonato y método de preparación del mismo.

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un copolímero de policarbonato y a un método de preparación del mismo, y más específicamente, a un copolímero de policarbonato que comprende un oligómero de éster de fluoreno y un policarbonato como unidades de polimerización.

10

Antecedentes de la técnica

Los compuestos que tienen una cadena principal de fluoreno tal como 9,9-bis(4-hidroxifenil)flúor, etc., muestran características de alto índice de refracción y baja doble refracción, y por lo tanto se espera que se usen en la aplicación como material óptico, etc. Dicho compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno se usa concretamente como un componente de polimerización (componente de diol, etc.), y se considera su uso incorporándolo directamente en una cadena principal de polímero, o agregándolo a una resina como aditivo, o similar.

15

Se ha descrito convencionalmente un oligómero de poliéster de fluoreno preparado mediante polimerización, como materiales de partida, un diol que tiene una cadena principal de fluoreno y un dihaluro dicarboxílico (por ejemplo, la Patente Japonesa N° 5466927). Sin embargo, esta técnica anterior describe un método de preparación haciendo reaccionar un diol que tiene una cadena principal de fluoreno y un dihaluro dicarboxílico solamente.

20

Por consiguiente, se requiere desarrollar un nuevo copolímero de policarbonato que tenga buena transmitancia debido a la característica de baja doble refracción y que tenga buena resistencia al impacto al mismo tiempo, y un método para prepararlo.

25

Contenido de la invención

30 Propósito técnico

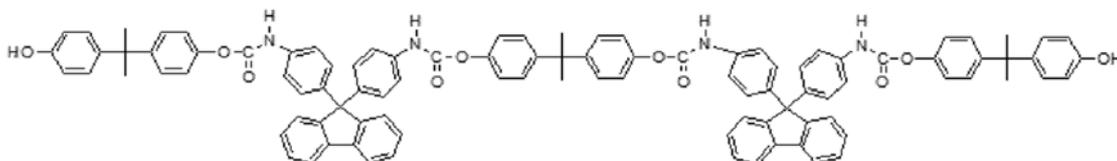
Para resolver los problemas de las técnicas anteriores como se explicó anteriormente, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar un copolímero de policarbonato que muestre características de alto índice de refracción y baja doble refracción y que tenga buena resistencia al impacto y transmitancia, y un método para prepararlo.

35

Medios técnicos

Para lograr el objetivo antes mencionado, la presente invención proporciona un copolímero de policarbonato que comprende, como unidades de polimerización, un oligómero de éster de fluoreno preparado a partir de: un compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno seleccionada de compuestos dicarboxílicos, compuestos de dihaluro y combinaciones de los mismos, y un compuesto dihidroxilado; o un oligómero de flúor-poliuretano de la siguiente fórmula:

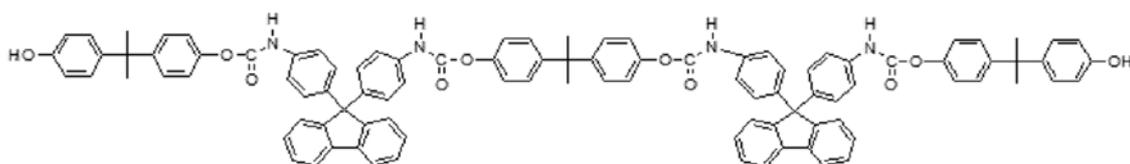
40



45 y un policarbonato.

El otro aspecto de la presente invención proporciona un método para preparar un copolímero de policarbonato, que comprende las etapas de: (1) polimerizar un oligómero de éster de fluoreno haciendo reaccionar un compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno seleccionada de compuestos dicarboxílicos, compuestos de dihaluro y combinaciones de los mismos; y un compuesto dihidroxilado; o preparar un oligómero de flúor-poliuretano de la siguiente fórmula:

50



55 y (2) copolimerizar el oligómero de éster de fluoreno obtenido en dicha etapa (1) y un policarbonato en presencia de un primer catalizador de polimerización.

Otro aspecto de la presente invención proporciona un producto moldeado que comprende el copolímero de policarbonato.

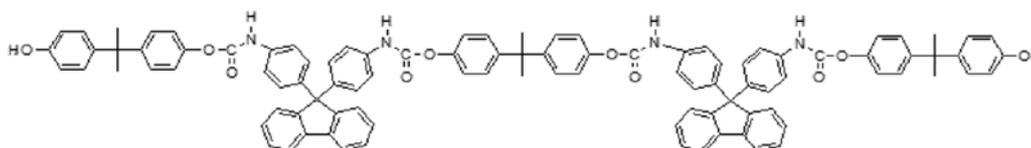
5 Efecto de la invención

El nuevo copolímero de policarbonato de acuerdo con la presente invención muestra características de alto índice de refracción y baja doble refracción en comparación con los compuestos convencionales que tienen una cadena principal de fluoreno, y tiene buena resistencia al impacto y transmitancia. Por lo tanto, se puede usar de manera muy adecuada para aplicaciones como material óptico, piezas de automóviles, etc.

Explicación detallada para realizar la invención

La presente invención se explica con más detalle a continuación.

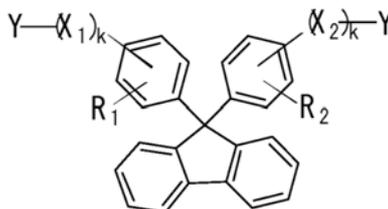
El copolímero de policarbonato de la presente invención comprende, como unidades de polimerización, un oligómero de éster de fluoreno preparado a partir de: un compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno seleccionada de compuestos dicarboxílicos, compuestos de dihaluro y combinaciones de los mismos, y un compuesto dihidroxi; o un oligómero de flúor-poliuretano de la siguiente fórmula:



y un policarbonato.

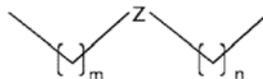
25 El compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno puede representarse mediante la siguiente fórmula 1:

Fórmula 1



30 en la que,

cada uno de R₁ y R₂ es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 30 carbonos, o un grupo arilo que tiene de 6 a 30 carbonos; cada uno de X₁ y X₂ es independientemente un grupo alquileno que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquileno que tiene de 3 a 30 carbonos, un grupo arileno que tiene de 6 a 30 carbonos, o



donde Z es O, S o (C = O), y cada uno de m y n es un número entero de 0 a 30;

k es un número entero de 0 a 5; e

Y es un grupo carboxílico, grupo acilo, grupo halógeno o haluro de carbonilo.

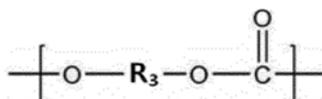
El compuesto dihidroxi, por ejemplo, puede seleccionarse del grupo que consiste en bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxifenil)naftilmetano, bis(4-hidroxifenil)-(4-isobutilfenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1-etil-1,1-bis(4-hidroxifenil)propano, 1-fenil-1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1-naftil-1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,10-bis(4-hidroxifenil)decano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)nonano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-fluoro-4-hidroxifenil)propano, 4-metil-2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, difenil-bis(4-hidroxifenil)metano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenil éter [bis(4-hidroxifenil)éter], 4,4'-dihidroxi-2,5-dihidroxi-difenil éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diclorodifenil éter, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)éter, bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)éter, 1,4-dihidroxi-2,5-diclorobenceno, 1,4-dihidroxi-3-metilbenceno, 4,4'-dihidroxi-difenil[p,p'-dihidroxi-fenilo], 3,3'-dicloro-4,4'-dihidroxi-fenilo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclododecano,

1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclododecano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)butano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)decano, 1,4-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,4-bis(4-hidroxifenil)butano, 1,4-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 4,4'-tiodifenol [bis(4-hidroxifenil)sulfona], bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, bis(3-cloro-4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)sulfóxido, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfuro, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfuro, bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)sulfóxido, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxifenil, metilhidroquinona, 1,5-dihidroxi-naftaleno, 2,6-dihidroxi-naftaleno, isosorbida, isomanida, isoyoduro y combinaciones de los mismos, pero no se limita a los mismos. Entre estos compuestos, los representativos son 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) e isosorbida. Para otros compuestos dihidroxilados funcionales que no sean los anteriores, se puede hacer referencia a las patentes de EE. UU. N° US 2.999.835, US 2.999.835, US 3.028.365, US 3.153.008 and US 3.334.154, etc. Los compuestos dihidroxi pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

Aunque no hay una limitación especial, el oligómero de éster de fluoreno puede tener un peso molecular promedio de viscosidad de 1.000 a 8.000. Si el peso molecular promedio de la viscosidad es inferior a 1.000, puede ser difícil proporcionar una transmitancia mejorada. Si el peso molecular promedio de la viscosidad es mayor que 8.000, puede ser difícil obtener el copolímero de policarbonato con un alto peso molecular debido a la disminución de la reactividad.

El policarbonato, que está comprendido en el copolímero de policarbonato de acuerdo con la presente invención como una unidad de polimerización, puede tener una unidad repetida representada por la siguiente fórmula 2:

Fórmula 2

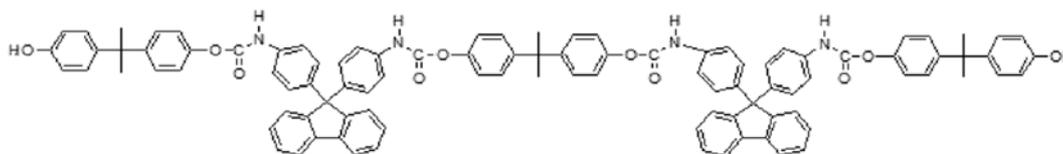


En la fórmula 2 anterior, R₃ representa un grupo alquilo que tiene 1 a 20 carbonos (por ejemplo, grupo alquilo que tiene 1 a 13 carbonos), un grupo cicloalquilo (por ejemplo, grupo cicloalquilo que tiene 3 a 6 carbonos), un alqueno grupo (por ejemplo, grupo alqueno que tiene de 2 a 13 carbonos), un grupo alcoxi (por ejemplo, grupo alcoxi que tiene de 1 a 13 carbonos) o un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 30 carbonos que está sin sustituir o sustituido con un átomo de halógeno o nitro .

La resina de policarbonato usada en la preparación del copolímero de policarbonato puede ser un policarbonato oligomérico con un peso molecular promedio de viscosidad de, preferiblemente 800 a 20.000, más preferiblemente 800 a 15.000, y lo más preferiblemente 1.000 a 12.000. Si el peso molecular promedio de la viscosidad del policarbonato oligomérico es inferior a 800, la distribución del peso molecular puede ampliarse y las propiedades pueden deteriorarse. Si el peso molecular promedio de la viscosidad del policarbonato oligomérico es mayor de 20.000, la reactividad puede disminuir.

Aunque no hay una limitación especial, el copolímero de policarbonato de la presente invención puede tener un peso molecular promedio de viscosidad de 10.000 a 80.000. Si el peso molecular es inferior a 10.000, pueden deteriorarse las propiedades mecánicas como la resistencia al impacto, la resistencia a la tracción, etc. Si el peso molecular es mayor a 80.000, la moldeabilidad puede deteriorarse.

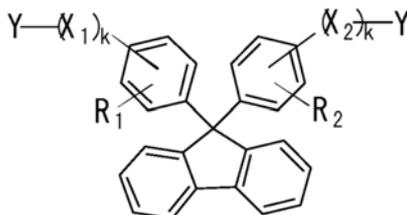
De acuerdo con el otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un copolímero de policarbonato, que comprende las etapas de: (1) polimerizar un oligómero de éster de fluoreno haciendo reaccionar un compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno seleccionada de compuestos dicarboxílicos, compuestos dihaluro y combinaciones de los mismos; y un compuesto dihidroxi; o preparar un oligómero de flúor-poliuretano de la siguiente fórmula



y (2) copolimerizar el oligómero de éster de fluoreno o el oligómero de flúor-poliuretano obtenido en dicha etapa (1) y un policarbonato en presencia de un primer catalizador de polimerización.

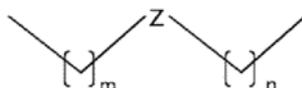
El compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno se selecciona de compuestos dicarboxílicos que tienen un esqueleto de fluoreno, compuestos de dihaluro que tienen un esqueleto de fluoreno, compuestos de dicianuro que tienen un esqueleto de fluoreno y combinaciones de los mismos; y puede representarse por la siguiente fórmula 1:

Fórmula 1



en donde,

- 5 cada uno de R₁ y R₂ es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 30 carbonos, o un grupo arilo que tiene de 6 a 30 carbonos; cada uno de X₁ y X₂ es independientemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquileo que tiene de 3 a 30 carbonos, un grupo arileno que tiene de 6 a 30 carbonos, o



10

donde Z es O, S o (C = O), y cada uno de m y n es un número entero de 0 a 30; k es un número entero de 0 a 5; e

Y es grupo carboxílico, grupo acilo, grupo halógeno o haluro de carbonilo.

15

En una realización, el policarbonato oligomérico se puede preparar añadiendo el compuesto dihidroxi mencionado anteriormente (por ejemplo, bisfenol A) en una solución alcalina acuosa para obtener un fenol en estado de sal, y luego añadiendo el fenol en estado de sal al diclorometano en el que se inyecta gas fosgeno y reacciona con el. Para la preparación del oligómero, es preferible mantener la relación molar de fosgeno a bisfenol dentro de un intervalo de aproximadamente 1:1 a 1,5:1, y más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a 1,2:1. Si la relación molar de fosgeno a bisfenol es inferior a 1, la reactividad puede disminuir. Si la relación molar de fosgeno a bisfenol es superior a 1,5, la capacidad de procesamiento puede deteriorarse debido al aumento excesivo del peso molecular.

20

La reacción de formación de oligómero puede realizarse generalmente a un intervalo de temperatura de aproximadamente 15 a 60 °C. Para ajustar el pH de la mezcla de reacción, se puede usar hidróxido de metal alcalino (por ejemplo, hidróxido de sodio).

25

El policarbonato usado en la preparación del copolímero de policarbonato puede ser un policarbonato oligomérico con un peso molecular promedio de viscosidad de, preferiblemente 800 a 20.000, más preferiblemente de 800 a 15.000, y lo más preferiblemente de 1.000 a 12.000. Si el peso molecular promedio de la viscosidad del policarbonato oligomérico es inferior a 800, la distribución del peso molecular puede ampliarse y las propiedades pueden deteriorarse. Si el peso molecular promedio de la viscosidad del policarbonato oligomérico es mayor de 20.000, la reactividad puede disminuir.

30

En una realización, la etapa de copolimerizar el oligómero de éster de fluoreno obtenido en dicha etapa (1) y un policarbonato comprende una etapa de formar una mezcla que comprende el oligómero de éster de fluoreno y el policarbonato, en donde la mezcla puede comprender un catalizador de transferencia de fase, un agente de control de peso molecular y un segundo catalizador de polimerización. Además, dicha etapa (2) puede comprender: una etapa de formar una mezcla que comprende el oligómero de éster de fluoreno y el policarbonato; y después de la finalización de la reacción del oligómero de éster de fluoreno y el policarbonato, una etapa de extracción de una fase orgánica de la mezcla resultante; en donde dicho paso (2) puede comprender un paso de proporcionar un primer catalizador de polimerización a la fase orgánica extraída.

35

En concreto, el copolímero de policarbonato de la presente invención puede prepararse añadiendo el oligómero de éster de fluoreno a una mezcla que contiene policarbonato de fase orgánica-fase acuosa, y añadiendo a la misma un agente de control de peso molecular y un catalizador de polimerización por etapas.

45

Como agente de control de peso molecular, puede usarse un compuesto monofuncional similar a un monómero usado en la preparación de policarbonato. El compuesto monofuncional puede ser, por ejemplo, un derivado basado en fenol tal como p-isopropilfenol, p-terc-butilfenol (PTBP), p-cumilfenol, p-isooctilfenol y p-isononilfenol, o un alcohol alifático. Preferiblemente, se puede usar p-terc-butilfenol (PTBP).

50

Como catalizador, se puede usar un catalizador de polimerización y/o un catalizador de transferencia de fase. El catalizador de polimerización puede ser, por ejemplo, trietilamina (TEA), y el catalizador de transferencia de fase puede ser un compuesto de la siguiente fórmula 3.

55

Fórmula 3 (R₄)₄Q⁺Y⁻

En la fórmula 3 anterior, R₄ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 carbonos, Q representa nitrógeno o fósforo e Y representa un átomo de halógeno o -OR₅, en donde R₅ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 18 carbonos o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 carbonos.

En concreto, el catalizador de transferencia de fase puede ser, por ejemplo, [CH₃(CH₂)₃]₄NY, [CH₃(CH₂)₃]₄PY, [CH₃(CH₂)₅]₄NY, [CH₃(CH₂)₆]₄NY, [CH₃(CH₂)₄]₄NY, CH₃[CH₃(CH₂)₃]₃NY, CH₃[CH₃(CH₂)₂]₃NY, en donde Y puede ser Cl, Br o -OR₅ en donde R₅ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1 a 18 carbonos o un grupo arilo que tiene de 6 a 18 carbonos. La cantidad de catalizador de transferencia de fase utilizada es preferiblemente del 0,01% en peso o más en términos de la transparencia del copolímero resultante, pero no se limita a los mismos.

En una realización, después de preparar el copolímero de policarbonato, la fase orgánica dispersada en cloruro de metileno se lava con álcali y luego se separa. Posteriormente, la fase orgánica se lava con solución 0,1 N de ácido clorhídrico y después se enjuaga con agua destilada 2 o 3 veces. Una vez que se completa el enjuague, la concentración de la fase orgánica dispersada en cloruro de metileno se ajusta constantemente y la granulación se lleva a cabo utilizando una cantidad constante de agua doblemente destilada en un rango de 30 a 100 °C, y preferiblemente en un rango de 60 a 80 °C. Si la temperatura del agua doblemente destilada es inferior a 30 °C, la velocidad de granulación es baja y, por lo tanto, el tiempo de granulación puede ser demasiado largo. Si la temperatura del agua doblemente destilada es superior a 100 °C, puede ser difícil obtener policarbonato con un tamaño de partícula uniforme. Una vez completada la granulación, es preferible secar el producto a 100 a 120 °C durante 5 a 10 horas, y más preferiblemente a 100 a 110 °C durante 5 a 10 horas primero, y luego a 110 a 120 °C durante 5 a 10 horas.

Aunque no existe una limitación especial, en la etapa (2) el oligómero de éster de fluoreno puede usarse en una cantidad de 10 a 50% en peso basado en el peso total de reactivos para llevar a cabo la copolimerización. Si la cantidad de oligómero de éster de fluoreno usado es inferior al 10% en peso, el efecto de la alta refracción y la baja doble refracción pueden deteriorarse. Si la cantidad de oligómero de éster de fluoreno utilizado es mayor del 50% en peso, la velocidad de reacción y la resistencia al impacto pueden reducirse.

El copolímero de policarbonato explicado anteriormente de la presente invención tiene las características de alto índice de refracción y baja doble refracción, y por lo tanto se puede usar de manera muy adecuada para aplicaciones tales como material óptico o piezas de automóviles.

Por lo tanto, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un producto moldeado que comprende el copolímero de policarbonato. En la presente invención, "producto moldeado" significa un artículo moldeado que usa una resina por extrusión, inyección u otro procesamiento. Aunque no existe una limitación especial, el producto moldeado puede ser un material óptico o una pieza de automóvil.

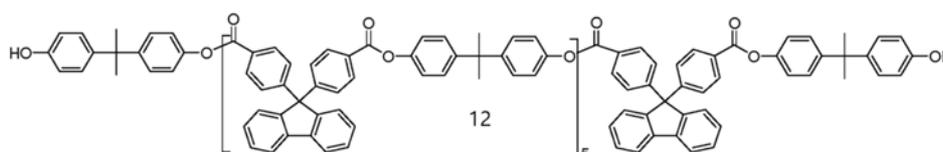
La presente invención se explica con más detalle a través de los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, el alcance de la presente invención no está limitado por ello.

Ejemplos de preparación 1 a 7: Preparación de oligómero de éster de fluoreno

<Ejemplo de preparación 1>

En un matraz de 500 ml con 3 bocas, se colocó 9,9-bis-(cloruro de 4-benzoilo)fluoreno (BBCF) (8,9 g, 20 mmol), bisfenol A (BPA) (6,9 g, 30 mmol) y tetrahidrofurano (200 ml), se añadió trimetilamina (TEA) (20 g) al mismo lentamente en atmósfera de nitrógeno a 25 °C, y la mezcla se agitó durante 24 horas. Una vez completada la reacción, la solución resultante se vertió en agua con hielo (1000 ml), y se añadió ácido clorhídrico (HCl) a la misma y se agitó. El precipitado generado se lavó con agua destilada y metanol, y se secó en un horno de vacío durante 24 horas para obtener el oligómero de éster de fluoreno (12,4 g) de la siguiente fórmula 4:

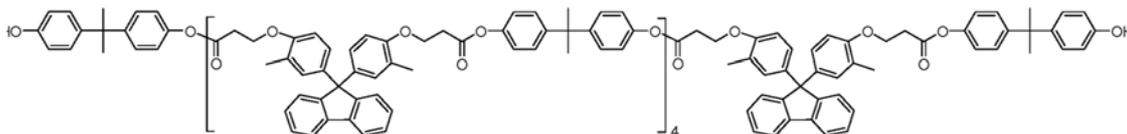
Fórmula 4



<Ejemplo de preparación 2>

En lugar de usar BBCF en el Ejemplo de preparación 1, (9,9-bis-[4-{3-(2-metilfenil)propanoilcloruro}]fluoreno (BMPPCF, Hee-Sung Metals) (11,2 g, 20 mmoles) fue utilizado en el mismo método del Ejemplo de preparación 1 para obtener el oligómero de éster de fluoreno (14.3 g) de la siguiente fórmula 5:

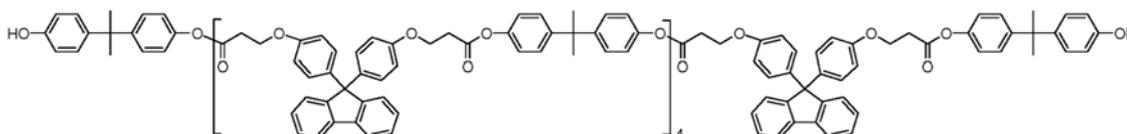
Fórmula 5



<Ejemplo de preparación 3>

5 En lugar de usar BBCF en el Ejemplo de preparación 1, se utilizó (9,9-bis[4-(3-fenoxipropanoilcloruro)]fluoreno (BPPCF) (10,7 g, 20 mmoles) en el mismo método del Ejemplo de preparación 1 para obtener el oligómero de éster de fluoreno (13,7 g) de la siguiente fórmula 6:

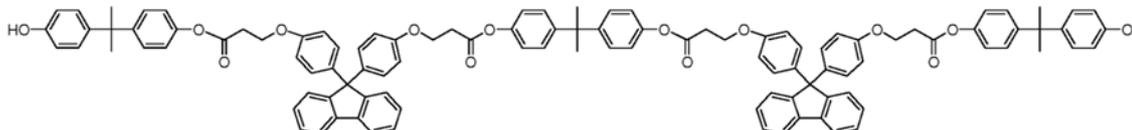
10 Fórmula 6



<Ejemplo de preparación 4>

15 En un matraz de 500 ml de 3 bocas, se colocó BPPCF (8 g, 15 mmoles), bisfenol A (BPA) (9,2 g, 40 mmoles) y tetrahidrofurano (200 ml), se añadió lentamente TEA (20 g) a una atmósfera de nitrógeno a 25 °C, y la mezcla se agitó durante 12 horas. Una vez completada la reacción, la solución resultante se vertió en agua con hielo (1000 ml), y se añadió ácido clorhídrico (HCl) a la misma y se agitó. El precipitado generado se lavó con agua destilada y metanol, y se secó en un horno de vacío durante 24 horas para obtener el oligómero de éster de fluoreno (7,2 g) de la siguiente fórmula 7:

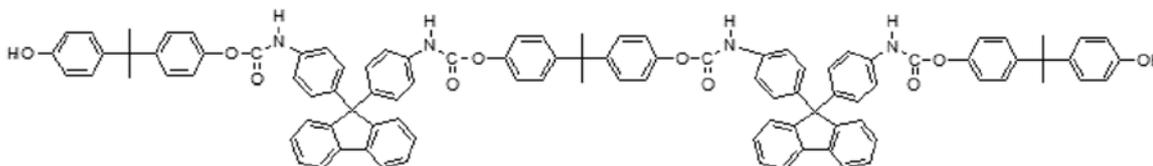
20 Fórmula 7



25 <Ejemplo de preparación 5>

En lugar de usar BPPCF en el Ejemplo de preparación 4, se usó (9,9-bis(4-isocianatobenceno)]fluoreno (BICBF) (6,1 g, 15 mmoles) en el mismo método del Ejemplo de preparación 4 para obtener el poliuretano-fluoreno oligómero (5,8 g) de la siguiente fórmula 8:

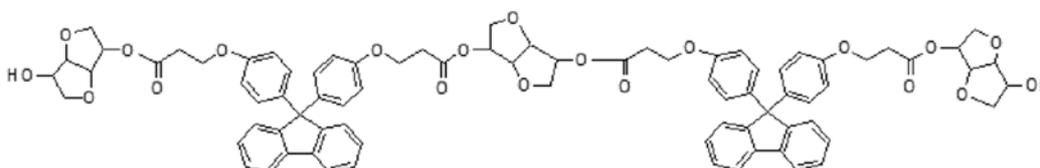
30 Fórmula 8



<Ejemplo de preparación 6>

35 En lugar de usar bisfenol A, se usó isosorbida (5,9 g, 40 mmoles) en el mismo método del Ejemplo de preparación 4 para obtener el oligómero de éster de fluoreno (5 g) de la siguiente fórmula 9:

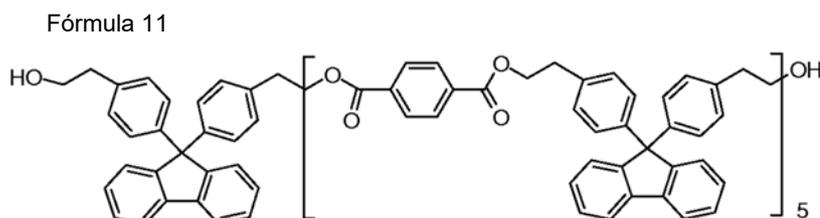
Fórmula 9



40

<Ejemplo de preparación 7>

En un matraz de 500 ml de 3 cuellos, se colocó 9,9-bis-[4-(2-hidroxi)fenil]fluoreno (BPEF, fórmula 10) (12,2 g, 30 mmol), cloruro de tereftaloilo (4,1 g, 20 mmoles) y tetrahidrofurano (200 ml), se añadió TEA (20 g) lentamente a una atmósfera de nitrógeno a 25 °C, y la mezcla se agitó durante 24 horas. Una vez completada la reacción, la solución resultante se vertió en agua con hielo (1000 ml), y se añadió ácido clorhídrico (HCl) a la misma y se agitó. El precipitado generado se lavó con agua destilada y metanol, y se secó en un horno de vacío durante 24 horas para obtener el oligómero de éster de fluoreno (13,4 g) de la siguiente fórmula 11:



Ejemplos 1 a 8: Preparación de copolímero de policarbonato

<Ejemplo 1>

El bisfenol A en una solución acuosa y el gas fosgeno (CDC) se hicieron reaccionar interfacialmente en presencia de cloruro de metileno para preparar una mezcla de policarbonato oligomérico (400 ml) con un peso molecular promedio de viscosidad de aproximadamente 1.000. Para la mezcla de policarbonato oligomérico obtenido, el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 1 (fórmula 4) disuelto en cloruro de metileno (20% en peso), cloruro de tetrabutilamonio (TBACl) (1,8 ml), p-terc-butilfenol (PTBP) (2,68 g) y trimetilamina (TEA) (solución acuosa al 15% en peso) (275 ml) se mezclaron y luego se hicieron reaccionar durante 30 minutos. La mezcla de policarbonato oligomérico después de la reacción se separó en fases, y solo se recogió la fase orgánica y se mezcló con una solución acuosa de hidróxido de sodio (170 g), cloruro de metileno (360 g) y trimetilamina (solución acuosa al 15% en peso) (300 µl), y luego reaccionó durante 2 horas. La mezcla aumentada de viscosidad se lavó con álcali, y solo la fase orgánica se recogió de la misma y se lavó con solución de ácido clorhídrico 0,1 N, y luego se enjuagó con agua destilada 2 o 3 veces repetidamente. Después de completar el enjuague, la fase orgánica se granuló usando una cantidad constante de agua doblemente destilada a 76 °C. Una vez completada la granulación, el producto se secó primero a 110 °C durante 8 horas y luego a 120 °C durante 10 horas, para producir un copolímero de policarbonato.

<Ejemplo 2>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 2 (fórmula 5) (20% en peso) en lugar del oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 1.

< Ejemplo 3>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 3 (fórmula 6) (20% en peso) en lugar del oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 1.

< Ejemplo 4>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 3, excepto que se usó el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 3 (fórmula 6) (40% en peso).

<Ejemplo 5>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 3, excepto que se alimentó p-terc-butilfenol (PTBP) (1,02 g).

<Ejemplo 6>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 4 (fórmula 7) (20% en peso) en lugar del oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 1.

< Ejemplo 7>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó el oligómero de fluoreno-poliuretano del Ejemplo de preparación 5 (fórmula 8) (20% en peso) en lugar del oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 1.

<Ejemplo 8>

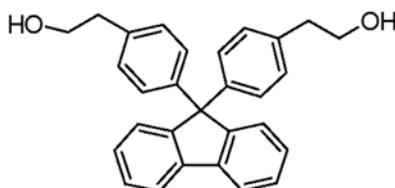
Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 6 (fórmula 9) (20% en peso) en lugar del oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 1.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

<Ejemplo comparativo 1>

El bisfenol A en una solución acuosa y el gas fosgeno (CDC) se hicieron reaccionar interfacialmente en presencia de cloruro de metileno (MC) para preparar una mezcla de policarbonato oligomérico (400 ml) con un peso molecular promedio de viscosidad de aproximadamente 1.000. Para la mezcla de policarbonato oligomérico obtenida, 9,9-bis-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno de la siguiente fórmula 10 disuelto en cloruro de metileno (20% en peso), cloruro de tetrabutilamonio (TBACl) (1,8 ml) Se mezclaron p-terc-butilfenol (PTBP) (2,68 g) y trimetilamina (TEA) (solución acuosa al 15% en peso) (275 μ l), y luego se hicieron reaccionar durante 30 minutos. La mezcla de policarbonato oligomérico después de la reacción se separó en fases y solo se recogió la fase orgánica y se mezcló con una solución acuosa de hidróxido de sodio (170 g), cloruro de metileno (360 g) y trimetilamina (solución acuosa al 15% en peso) (300 ml), y luego reaccionó durante 2 horas. La mezcla aumentada de viscosidad se lavó con álcali, y solo la fase orgánica se recogió de la misma y se lavó con solución de ácido clorhídrico 0,1 N, y luego se enjuagó con agua destilada 2 o 3 veces repetidamente. Después de completar el enjuague, la fase orgánica se granuló usando una cantidad constante de agua doblemente destilada a 76 °C. Una vez completada la granulación, el producto se secó primero a 110 °C durante 8 horas y luego a 120 °C durante 10 horas, para producir un copolímero de policarbonato.

Fórmula 10



<Ejemplo comparativo 2>

Se produjo un copolímero de policarbonato por el mismo método que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó el oligómero de éster de fluoreno del Ejemplo de preparación 7 (fórmula 11) (20% en peso) en lugar de 9,9-bis-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno del Ejemplo comparativo 1.

Las propiedades de los compuestos producidos en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores se muestran en la siguiente tabla 1. Los métodos para evaluar las propiedades de los copolímeros de policarbonato producidos en los ejemplos y ejemplos comparativos anteriores son los siguientes.

(a) $^1\text{H-NMR}$ (espectroscopía de resonancia magnética nuclear): este análisis se realizó utilizando Avance DRX 300 (Bruker).

(b) Peso molecular promedio de la viscosidad (M_v): la viscosidad de la solución de cloruro de metileno se midió utilizando un viscosímetro Ubbelohde a 20 °C, y la viscosidad limitante $[\eta]$ se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} M_v^{0,83}$$

(c) Resistencia al impacto: La resistencia al impacto se midió utilizando RESIL IMPACTOR (CEAST) a temperatura ambiente y -60 °C.

(d) Transmitancia: La transmitancia se midió en un medidor de Haze, HAZE-GARD PLUS (BYK GARDNER).

Tabla 1

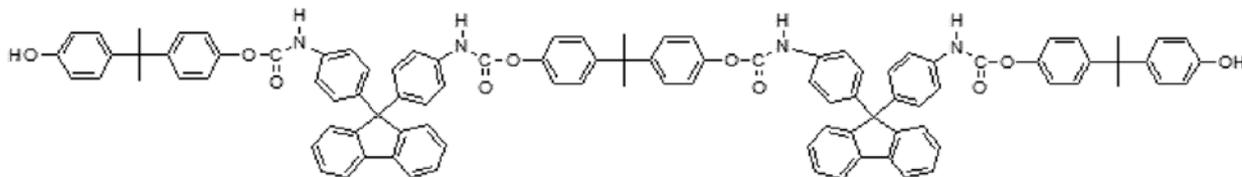
Propiedades	Ejemplos								Ejemplos comparativos	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
Peso molecular (Mv)	20100	21100	21300	20500	45200	20400	20100	20300	15300	17400
Resistencia al impacto (Kgfc ² / cm ²)	15	27	31	15	38	19	23	17	5	9
Transmitancia (%)	90	91	91	92	91	91	90	91	89	89

5 De la Tabla 1 anterior, se puede saber que, en comparación con los Ejemplos comparativos 1 y 2, los Ejemplos 1 a 8 de copolímeros de policarbonato producidos usando los oligómeros de éster de fluoreno de los Ejemplos de preparación 1 a 6, respectivamente, tienen pesos moleculares más altos, y muestran una mejor transmitancia y resistencia al impacto. Por lo tanto, el copolímero de policarbonato de la presente invención se puede usar de manera muy adecuada para aplicaciones tales como material óptico, piezas de automóviles, etc.

10

REIVINDICACIONES

5 1. Un copolímero de policarbonato que comprende, como unidades de polimerización, un oligómero de éster de fluoreno preparado a partir de: un compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno seleccionada de compuestos dicarboxílicos, compuestos de dihaluro y combinaciones de los mismos; y un compuesto dihidroxi; o un oligómero de fluoreno-poliuretano de la siguiente fórmula:

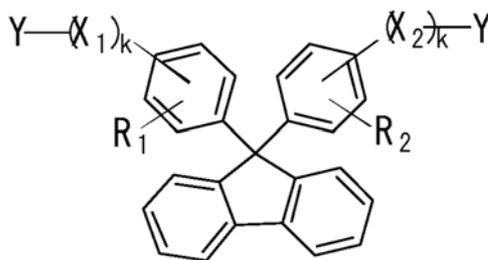


10

y un policarbonato.

15 2. El copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno está representado por la siguiente fórmula 1:

Fórmula 1

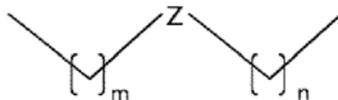


20

en la que,

cada uno de R₁ y R₂ es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 30 carbonos, o un grupo arilo que tiene de 6 a 30 carbonos; cada uno de X₁ y X₂ es independientemente un grupo alquileno que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquileno que tiene de 3 a 30 carbonos, un grupo arileno que tiene de 6 a 30 carbonos, o

25



donde Z es O, S o (C = O), y cada uno de m y n es un número entero de 0 a 30; k es un número entero de 0 a 5; e

30

Y es un grupo carboxílico, grupo acilo, grupo halógeno o haluro de carbonilo.

35 3. El copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto dihidroxi se selecciona del grupo que consiste en bis(4-hidroxifenil)metano, bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, bis(4-hidroxifenil)naftilmetano, bis(4-hidroxifenilo)-(4-isobutilfenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1-etil-1,1-bis(4-hidroxifenil)propano, 1-fenil-1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1-naftil-1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,10-bis(4-hidroxifenil)decano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenilo)pentano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)nonano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-fluoro-4-hidroxifenil)propano, 4-metil-2,2-bis(4-hidroxifenil)pentano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano, difenil-bis(4-hidroxifenil)metano, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxifenil éter[bis(4-hidroxifenil)éter], 4,4'-dihidroxi-2,5-dihidroxidifenil éter, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diclorodifenil éter, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)éter, bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)éter, 1,4-dihidroxi-2,5-diclorobenceno, 1,4-dihidroxi-3-metilbenceno, 4,4'-dihidroxidifenol[p,p'-dihidroxifenilo], 3,3'-dicloro-4,4'-dihidroxifenilo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclododecano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclododecano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)butano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)decano, 1,4-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,4-bis(4-hidroxifenil)butano, 1,4-bis(4-hidroxifenil)isobutano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenilo)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 4,4'-tiodifenol[bis(4-hidroxifenil)sulfona], bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo)sulfona, bis(3-cloro-4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfuro, bis(4-

40

45

hidroxifenil)sulfóxido, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfuro, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfuro, bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)sulfóxido, 4,4'-dihidroxibenzofenona, 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-dihidroxibenzofenona, 4,4'-dihidroxidifenilo, metilhidroquinona, 1,5-dihidroxinaftaleno, 2,6-dihidroxinaftaleno, isosorbida, isomanida, isoyoduro y combinaciones de los mismos.

5 4. El copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el oligómero de éster de fluoreno tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 1.000 a 8.000, en donde el peso molecular promedio de viscosidad (MV) se mide de la siguiente manera: la viscosidad de la solución de cloruro de metileno se mide usando un viscosímetro Ubbelohde a 20 °C, y la viscosidad limitante $[\eta]$ del mismo se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

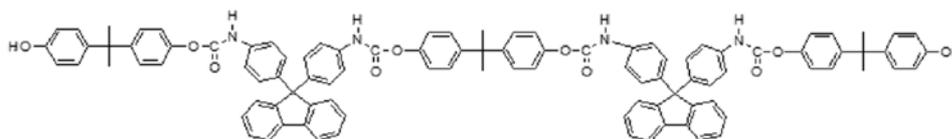
$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} Mv^{0,83}$$

10 5. El copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio de viscosidad de 10.000 a 80.000, en donde el peso molecular promedio de viscosidad (MV) se mide de la siguiente manera: la viscosidad de la solución de cloruro de metileno se mide usando un viscosímetro Ubbelohde a 20 °C, y la viscosidad limitante $[\eta]$ a partir del mismo se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} Mv^{0,83}$$

20 6. Un método para preparar un copolímero de policarbonato, que comprende las etapas de:

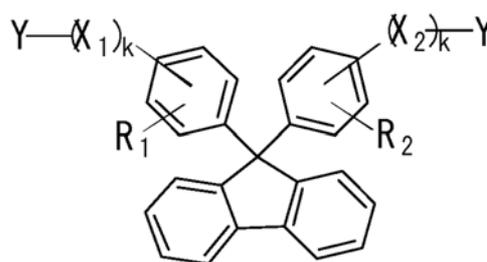
(1) polimerizar un oligómero de éster de fluoreno haciendo reaccionar un compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno seleccionada de compuestos dicarboxílicos, compuestos de dihaluro y combinaciones de los mismos; y un compuesto dihidroxi; o preparar un oligómero de fluoreno-poliuretano de la siguiente fórmula:



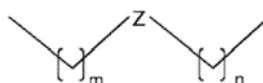
30 y (2) copolimerizar el oligómero de éster de fluoreno o el oligómero de fluóor-poliuretano obtenido en dicha etapa (1) y un policarbonato en presencia de un primer catalizador de polimerización.

35 7. El método para preparar un copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto que tiene una cadena principal de fluoreno está representado por la siguiente fórmula 1:

Fórmula 1



40 en la que, cada uno de R₁ y R₂ es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 30 carbonos, o un grupo arilo que tiene de 6 a 30 carbonos; cada uno de X₁ y X₂ es independientemente un grupo alquileno que tiene de 1 a 30 carbonos, un grupo cicloalquileno que tiene de 3 a 30 carbonos, un grupo arileno que tiene de 6 a 30 carbonos, o



45 donde Z es O, S o (C = O), y cada uno de m y n es un número entero de 0 a 30; k es un número entero de 0 a 5; e Y es un grupo carboxílico, grupo acilo, grupo halógeno o haluro de carbonilo.

50 8. El método para preparar un copolímero de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 6, en el que en la etapa

(2), el oligómero de éster de fluoreno se usa en una cantidad de 10 a 50% en peso basado en el peso total de los reactivos.

5

9. Un producto moldeado que comprende el copolímero de policarbonato de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

10. El producto moldeado de acuerdo con la reivindicación 9, que es un material óptico o una parte de automóvil.