



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 440**

51 Int. Cl.:
C08G 63/64 (2006.01)
C08G 64/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03714026 .6**
86 Fecha de presentación : **11.03.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1490420**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2004**

54 Título: **Método para la síntesis de copoliéstercarbonatos.**

30 Prioridad: **25.03.2002 US 105565**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Silva, James, Manio;**
Dardaris, David, Michel;
O'Neil, Gregory, Allen;
Sybert, Paul, Dean y
Su, Zhaohui

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 290 440 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

Método para la síntesis de copoliéstercarbonatos.

5 **Antecedentes del invento**

Este invento se refiere a un método para preparar un copoliéstercarbonato que comprende al menos un bloque de carbonato y al menos un bloque de poliéster con miembros de cadena derivados de al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático (a veces denominados en lo que sigue como miembros de cadena de arilato). En una realización particular el invento se refiere a un método para preparar un copoliéstercarbonato que comprende al menos un bloque de carbonato y al menos un bloque de poliéster con miembros de cadena derivados de al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático (a veces denominados en lo que sigue como miembros de cadena de resorcinol arilato).

15 Distintos artículos resinosos que comprenden polímeros tienen un problema de inestabilidad de color a largo plazo. En muchos casos esta inestabilidad es vista como el amarilleamiento del polímero, perjudicando la apariencia atractiva del artículo y también la transparencia cuando el polímero era inicialmente transparente. La pérdida de brillo puede también ser un fenómeno indeseable a largo plazo en un artículo resinoso.

20 El amarilleamiento de polímeros es a menudo causado por la acción de radiación ultravioleta, y tal amarilleamiento es frecuentemente designado "fotoamarilleamiento". Se han empleado y propuesto numerosos medios para suprimir el fotoamarilleamiento. Muchos de estos implican la incorporación en el polímero de compuestos que absorben los ultravioletas (UVA). En la mayoría de los casos, los compuestos UVA son compuestos de bajo peso molecular, que deben ser empleados a niveles relativamente bajos, típicamente de hasta 1% en peso, para evitar la degradación de las propiedades físicas del polímero tales como la resistencia al impacto y las propiedades a alta temperatura cuando se reflejan en la temperatura de deflexión o deformación por calor. Otro problema relacionado con polímeros tales como policarbonatos aromáticos y adición de polímeros de compuestos alquenilaromáticos tales como el estireno es la susceptibilidad al ataque por líquidos orgánicos.

30 Un modo de proteger un artículo resinoso contra el fotoamarilleamiento y la pérdida de brillo es aplicar un revestimiento de un segundo polímero resistente a la intemperie, significando el término "resistente a la intemperie" como es usado aquí, resistencia a tal fenómeno. Los revestimientos hechos de poliésteres que contienen miembros de cadena de resorcinol arilato a menudo poseen buenas propiedades de resistencia a la intemperie. Las fracciones de arilato contienen típicamente isoftalato, tereftalato, y especialmente mezclas de unidades de iso- y tereftalato.

40 Las buenas propiedades de resistencia de los poliésteres que contienen miembros de cadena de resorcinol arilato se cree que surgen en gran parte por el efecto de protección que dichos miembros de cadena pueden proporcionar para la luz ultravioleta (UV). Sobre la exposición a la luz UV de polímeros que comprenden medios de cadena de resorcinol arilato pueden sufrir la redistribución de Fries fotoquímica que convierte al menos una parte de dichos miembros de cadena desde miembros de cadena tipo poliéster a miembros de cadena tipo o-hidroxibenzofenona. Los miembros de cadena tipo o-hidroxibenzofenona actúan para apantallar además la luz ultravioleta y proteger a los componentes sensibles a los UV en una composición que contiene resorcinol arilato. Las buenas propiedades de resistencia a la intemperie de polímeros que comprenden miembros de cadena de resorcinol arilato les hacen especialmente útiles en mezclas y en artículos multicapa en los que dichos polímeros pueden actuar como una capa protectora para componentes de substrato más sensibles.

50 Los copoliéstercarbonatos a menudo poseen propiedades ventajosas si se les compara con sus parientes el poliéster o el policarbonato que comprenden medios de cadena similares a los bloques correspondientes en el copolímero. Por ejemplo, los copoliéstercarbonatos derivados de la combinación de resorcinol con mezclas de miembros de cadena de isoftalato y tereftalato pueden tener buenas propiedades de resistencia y pueden proporcionar protección contra el fotoamarilleamiento cuando son revestidos sobre un substrato resinoso. Los métodos para la preparación de copoliéstercarbonatos han sido descritos, por ejemplo, en las patentes norteamericanas n° 3.030.331; 3.169.121; 3.207.814; 4.194.038; 4.156.069; 4.238.596; 4.238.597; 4.286.083; 4.487.896; 4.506.065; 5.321.114; y 5.807.965. Los copoliéstercarbonatos de bloque que comprenden miembros de cadena de resorcinol arilato en combinación con miembros de cadena de carbonato han sido descritos en la Solicitud de PCT publicada WO-00/26274. Estos copolímeros tienen una excelente resistencia a la intemperie y son compatibles con policarbonatos en mezclas. En una realización estos copoliéstercarbonatos de bloque son preparados por un método que comprende las operaciones de: (A) preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo que tiene un grado de polimerización de al menos 4 por la reacción de al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno con al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico aromático; y (B) conducir una reacción de dicho intermedio de poliéster con un precursor de carbonato. El intermedio de poliéster es sintetizado por un método interfacial que emplea en una realización resorcinol no sustituido, dicloruro de isoftaloilo, dicloruro de tereftaloilo, agua y diclorometano, que es a menudo el disolvente orgánico de elección. El intermedio de poliéster terminado en hidroxilo comprende grupos terminales de hidroxilo fenólico apropiado para hacer crecer cadenas de policarbonato en una operación de reacción subsiguiente con un precursor de carbonato, y un segundo componente 65 opcional que contiene dihidroxilo.

ES 2 290 440 T3

La patente norteamericana de Brunelle y col., nº 6.265.522 enseña que la operación de fosgenación de un proceso de síntesis de copoliéstercarbonato interfacial puede ser conducida a un objetivo inicial de pH de 7,5-8,5, seguido por el aumento del objetivo de pH lentamente a 10-10,5. Típicamente, se añade un total del 15% de exceso de fosgeno sobre la cantidad estequiométrica. Esta aproximación requiere la vigilancia cuidadosa del pH de la reacción. Sin embargo, en síntesis interfacial, la lectura obtenida en un electrodo de pH a menudo se desvía (hacia pH 7) por una o más unidades de pH desde el pH leído por papel indicador, que es generalmente una indicación más exacta del pH real. Lecturas de electrodo de pH erróneas y no fiables hacen poco práctico conducir este tipo de adición cáustica en una escala comercial.

La patente norteamericana nº 5.973.103 de Silva y col., muestra un método para la preparación de un homopolímero de policarbonato en el que cáustico acuoso es añadido a una velocidad que está en una relación fijada a la tasa o velocidad de fosgeno. La relación de cáustico a fosgeno puede ser de hasta 1,8 mol/mol. Un objetivo de este método ha sido hacer oligómeros terminados en clorofornato de un peso molecular específico en la primera fase de un proceso de polimerización de dos fases. Esto se ha conseguido permitiendo sólo una conversión parcial del fosgeno a través de la adición de cáustico limitada. El presente invento está fuera del marco de esta enseñanza.

Resulta interesante, por ello, desarrollar un método para preparar copoliéstercarbonatos, prosiguiendo dicho método bajo condiciones controladas de adición de base con dependencia mínima en la exactitud del electrodo de pH. Es también una necesidad desarrollar un método para preparar copoliéstercarbonatos al tiempo que se minimiza el uso de fosgeno.

Breve resumen del invento

En uno de sus aspectos el presente invento proporciona un método para preparar un copoliéstercarbonato de bloque que comprende miembros de cadena derivados de al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático, estando dicho polímero sustancialmente libre de enlaces anhídridos que enlazan al menos dos meros de segmentos de cadena de poliéster, que comprende las operaciones de:

- (a) preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxí que comprende unidades estructurales derivadas de al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático; y
- (b) conducir una reacción del intermedio de poliéster con fosgeno en una mezcla de reacción que comprende agua, un disolvente orgánico sustancialmente inmiscible con agua, y una base, en el que la base y el fosgeno son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción en una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno durante un período de tiempo de al menos aproximadamente el 60% de la cantidad total de fosgeno añadido.

Breve descripción de los dibujos

La fig. 1 muestra un gráfico del pH medido en función del tiempo para una reacción de fosgenación en la que la base acuosa fue añadida es respuesta a la medición de pH.

La fig. 2 muestra un gráfico del pH medido en función del tiempo para cuatro reacciones de fosgenación en las que la base acuosa ha sido añadida en relaciones molares constantes a fosgeno a lo largo de toda la reacción.

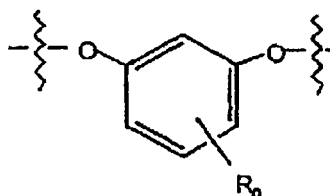
Descripción detallada del invento

En una realización el presente invento comprende un método para preparar copoliéstercarbonatos que comprende al menos un bloque de carbonato y al menos un bloque de poliéster con miembros de cadena derivados de al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático. En otra realización el presente invento comprende un método para preparar copoliéstercarbonatos que comprende al menos un bloque de carbonato y al menos un bloque de poliéster con miembros de cadena derivados a partir de al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático. En distintas realizaciones los copoliéstercarbonatos son térmicamente estables. La estabilidad térmica dentro del contexto del presente invento se refiere a la resistencia de un polímero a la degradación de peso molecular bajo condiciones térmicas. Así, un polímero con una estabilidad térmica pobre muestra una degradación del peso molecular significativa bajo condiciones térmicas, tal como durante la extrusión, moldeado, termoformado, prensado en caliente y condiciones similares. La degradación del peso molecular puede manifestarse también a través de la formación de color y/o en la degradación de otras propiedades tales como la resistencia, el brillo, las propiedades mecánicas, y/o propiedades térmicas. La degradación del peso molecular puede causar también una variación significativa en las condiciones de tratamiento cuando la viscosidad de fundición del polímero cambia.

En uno de sus aspectos el método del presente invento proporciona copoliéstercarbonatos estables térmicamente que comprenden miembros de cadena de poliéster arilato. Dichos miembros de cadena comprenden al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi en combinación con al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático. En una realización particular la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi se

deriva de la fracción de 1,3-dihidroxibenceno, ilustrada en la fracción estructural de fórmula (I), comúnmente referida fuera de esta especificación como fracción de resorcinol o resorcinol. En la fórmula (I) R es al menos uno de alquilo o halógeno C₁₋₁₂, y n es 0-3. La fracción de resorcinol o resorcinol como se ha usado dentro del contexto del presente invento debe comprenderse que incluye tanto el 1,3-dihidroxibenceno no sustituido como 1,3-dihidroxibenceno sustituido a no ser que sea indicado explícitamente de otra forma.

10



15

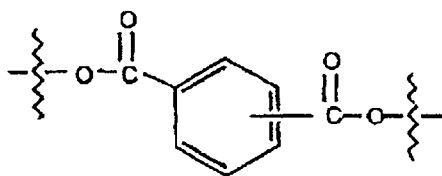
Formula (I)

20

25

Residuos de ácido dicarboxílico apropiados incluyen residuos de ácido dicarboxílico aromáticos derivados de las fracciones monocíclicas, que incluyen ácido isoftálico, o mezclas de ácidos isoftálico y tereftálico, o de las fracciones policíclicas. En distintas realizaciones los residuos de ácido dicarboxílico aromático se han derivado de las mezclas de ácidos isoftálico y tereftálico como se ha ilustrado típicamente en la fracción estructural de la fórmula (II).

30



35

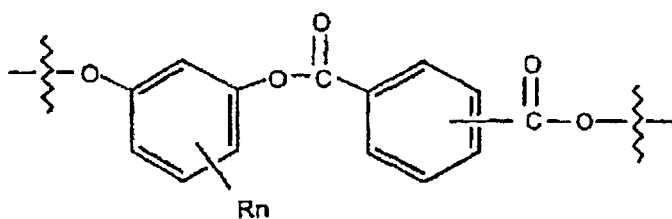
Formula (II)

40

Por ello, en una realización particular el presente invento proporciona copoliéstercarbonatos térmicamente estables que comprenden medios de cadena de poliéster de resorcinol arilato como se ha ilustrado típicamente en la fracción estructural de la fórmula (III) dónde R y n es como se ha definido previamente;

45

50



Formula (III)

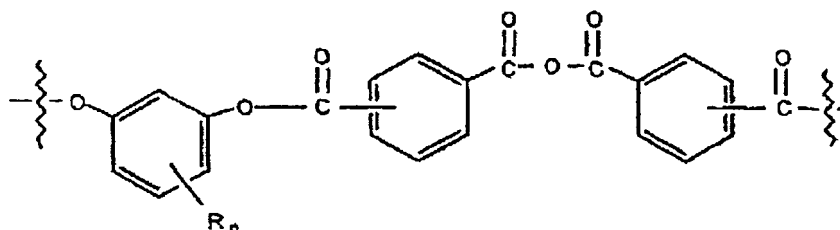
55

60

65

En algunas realizaciones los copoliéstercarbonatos de bloque del invento son preparados por un método que comprende una primera operación de preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo por un método interfacial en una mezcla de reacción que comprende agua y al menos una solución orgánica sustancialmente inmiscible con agua. Métodos interfaciales previos para preparar intermedios de poliésteres proporcionan típicamente polímeros con una pobre estabilidad térmica y un peso molecular sin controlar. Los actuales inventores han descubierto que una razón principal para la pobre estabilidad térmica es la presencia de enlaces de anhídrido en los segmentos de cadena del poliéster. Se ha ilustrado un ejemplo particular de un enlace de anhídrido en la fracción estructural de la fórmula (IV), donde R y n son como se ha definido previamente. Tales enlaces de anhídrido enlazan al menos dos meros en un segmento de cadena de poliéster y puede surgir a través de una combinación de dos fracciones de isoftalato o tereftalato o mezclas de ellas. Aunque el isoftalato y/o tereftalato están mostrados en la fórmula (IV), debe comprenderse que los enlaces de anhídrido en copoliéstercarbonatos pueden surgir a través de la combinación de cualesquiera residuos

de ácido dicarboxílico similar adecuado o mezclas de residuos de ácido dicarboxílico no similar adecuados presentes en la mezcla de reacción. También, debe comprenderse que la representación de una fracción de resorcinol-derivado en la fórmula (IV) es ilustrativa y que alguna otra fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi podría estar presente además de o en lugar de la fracción de resorcinol-derivada representada.



Formula (IV)

Aunque el invento no está limitado por la teoría, se ha creído que el enlace de anhídrido representa una unión frágil en la cadena de poliéster, que puede romperse bajo condiciones de tratamiento térmico para producir cadenas más cortas terminadas por grupos terminales de ácido. Estos grupos terminales de ácido, en cambio, pueden acelerar la hidrólisis de la fracción de arilato, generando grupos terminales de carboxilo e hidroxilo adicionales, y además contribuir a la degradación del peso molecular, y la pérdida de otras propiedades deseables. Los enlaces de anhídrido pueden surgir a través de diversos mecanismos. En un mecanismo un cloruro de ácido carboxílico puede ser hidrolizado a ácido carboxílico cuando la reacción de esterificación esta produciéndose con un pH elevado. El ácido carboxílico o carboxilato correspondiente puede a continuación reaccionar con otro cloruro de ácido carboxílico para producir un enlace de anhídrido.

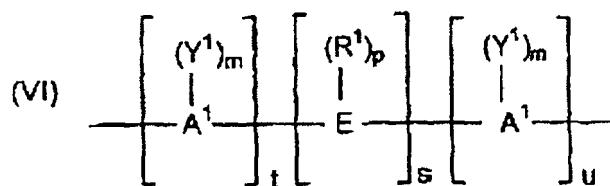
Los enlaces de anhídrido pueden ser detectados por medios conocidos por expertos en la técnica tales como por espectroscopio de resonancia magnética nuclear ^{13}C (NMR). Por ejemplo, poliésteres de resorcinol arilato que comprenden residuos de ácido dicarboxílico derivados de una mezcla de ácidos iso- y tereftálico típicamente muestran resonancias NMR ^{13}C atribuidas al anhídrido en 161.0 y 161.1 ppm (en deuteriocloroformo con relación a tetrametisilano), así como resonancias para los grupos terminales ácido carboxílico polímero e hidroxilo. Después de tratamiento térmico (por ejemplo, extrusión y/o moldeo), el peso molecular del polímero disminuye, y las resonancias de anhídrido disminuyen típicamente, mientras que las de los grupos terminales de ácido e hidroxilo aumentan típicamente.

Los enlaces de anhídrido, por ejemplo en polímeros que comprenden medios de cadena de poliéster de resorcinol arilato, pueden también ser detectados por reacción de polímero con un nucleófilo, tal como una amina secundaria. Por ejemplo, una muestra de polímero puede disolverse en un disolvente conveniente, tal como diclorometano, y tratada con una amina secundaria, tal como dibutilamina o diisobutilamina, durante varios minutos a temperatura ambiente. La comparación del peso molecular del polímero inicial con el tratamiento de amina posterior muestra típicamente una disminución en el peso molecular que puede estar correlacionada con la disminución correspondiente observada bajo condiciones típicas de tratamiento térmico. Aunque el invento no quiere decir que esté limitado por la teoría, se ha creído que nucleófilos, tales como amina secundaria y fenólico, atacan a los enlaces de anhídrido (al contrario de los enlaces de éster) selectivamente bajo las condiciones de reacción. La disminución en el peso molecular durante la reacción con un nucleófilo es por ello una indicación de la presencia de anhídrido funcionalmente en el polímero.

Los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi apropiados para preparar intermedio de poliéster terminado en hidroxilo incluyen los representados por la fórmula (V):



donde D es un radical aromático divalente. En algunas realizaciones D tiene la estructura de la fórmula (VI);

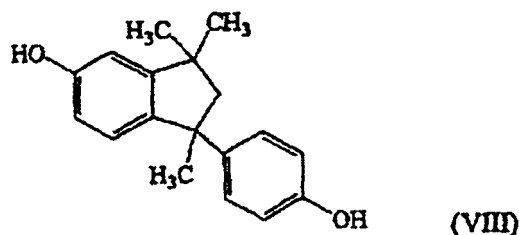
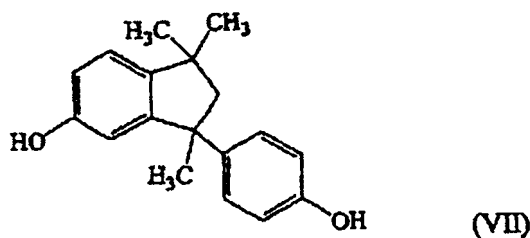


donde A¹ representa un grupo aromático tal como fenileno, bifenileno, naftileno, etc. E puede ser un grupo alquileo o alquilideno tal como el metileno, etileno, propileno, isopropileno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno, isoamilideno, etc. Dónde E es un grupo de alquileo o alquilideno, puede consistir de dos o más grupos de alquileo o alquilideno conectados por una fracción diferente del alquileo o alquilideno, tal como un enlace aromático, un enlace amino terciario; un enlace de éter; un enlace de carbonilo; un enlace que contiene silicio; o un enlace que contiene azufre tal como sulfuro, sulfoxido, sulfona, etc.; o un enlace que contiene fósforo tal como fosfinil, fosfonil, etc. Además, E puede ser un grupo cicloalifático (por ejemplo, ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetil-ciclohexilideno, metilciclohexilideno, [2-2.2.1]-bicycloheptilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, dodecilideno, adamantilideno, etc.); un enlace que contiene azufre, tal como sulfuro, sulfoxido o sulfona; un enlace que contiene fósforo tal como fosfinil, fosfonil; un enlace de éter; un grupo carbonilo; un grupo de nitrógeno terciario; o un enlace que contiene silicio tal como silano o siloxi. R¹ representa hidrógeno o un grupo de hidrocarburo monovalente tal como alquilo, arilo, aralquilo, o cicloalquilo. Y¹ puede ser un átomo inorgánico tal como un halógeno (fluoruro, bromuro, cloruro, yoduro); un grupo inorgánico tal como nitro; un grupo orgánico tal alqueno, alilo, o R¹ anterior, o un grupo oxo tal como OR; siendo sólo necesario que Y¹ sea inerte para y no afectado por los reactivos y condiciones de reacción usadas para preparar el copoliéstercarbonato. La letra "m" representa cualquier entero desde e incluyendo cero a través del número de posiciones en A¹ disponibles para sustitución; "p" representa un entero desde e incluyendo cero a través del número de posiciones en E disponibles para sustitución; "t" representa un entero igual a al menos uno; "s" es o bien cero o bien uno; y "u" representa cualquier entero incluyendo cero.

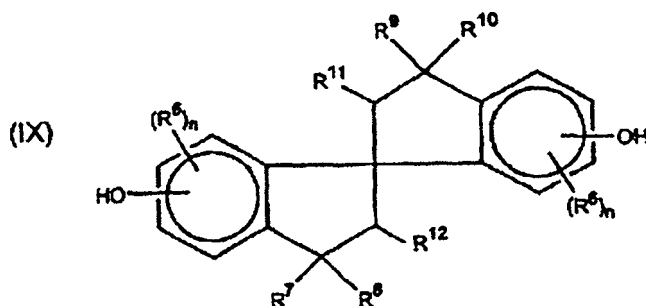
En el componente de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi en el que D está representado por la fórmula (VI) anterior, cuando más de un sustitutivo Y está presente, puede ser el mismo o diferente. Lo mismo es cierto para el sustitutivo R¹. Dónde "s" es cero en la fórmula (VI) y "u" no es cero, los anillos aromáticos están unidos directamente con un alquilideno que no interviene u otro puente. Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y¹ en los residuos nucleares aromáticos A¹ puede variar en las posiciones orto, meta o para y los agrupamientos pueden estar en relación cercana, asimétrica o simétrica, dónde dos o más átomos de anillo de carbono del residuo de hidrocarburo son sustituidos con Y¹ y grupos hidroxilo. En algunas realizaciones particulares los parámetros "t", "s", y "u" son cada uno; ambos radicales A¹ son radicales de fenileno no sustituidos; y E es un grupo alquilideno tal como isopropilideno. En algunas realizaciones particulares ambos radicales de A¹ son p-fenileno, aunque ambos pueden ser o- o m-fenileno o uno o- o m-fenileno y el otro p-fenileno.

Algunos ejemplo ilustrativos, no limitativos de los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi de la fórmula (V) incluyen los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi descritos por nombre o fórmula (genérica o específica) en la patente norteamericana n° 4.217.438. Algunos ejemplos particulares de hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi incluyen 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4'-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxidifenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (comúnmente conocido como bisfenol-A); 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenil)propano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenil sulfona; 2,6-dihidroxi naftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinoles sustituidos con alquilo C₁₋₃.

Los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi también incluyen aquellos que contienen unidades estructurales tales como las representadas por la fórmula (VII), cuyo componente es 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol, y por la fórmula (VIII), cuyo componente es 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol:



También incluidos entre hidrocarburos aromáticos sustituido con dihidroxis adecuados están los 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobi[1H-indeno]dioles que tienen la fórmula (IX):

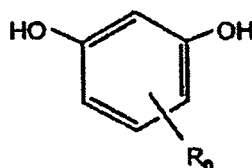


en la que cada R^6 es seleccionado independientemente de los radicales de hidrocarburo monovalente y de los radicales halógenos; cada R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} es independientemente alquilo C_{1-6} ; cada R^{11} y R^{12} es independientemente H o alquilo C_{1-6} ; y cada n es seleccionado independientemente de enteros positivos que tienen un valor de desde 0 a 3 incluidos. En una realización particular el 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobil[1H-indeno]diol es 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobil[1H-indeno]6,6'-diol (algunas veces conocido como "SBI").

El término "alquilo" como se ha usado en las distintas realizaciones del presente invento está destinado a designar tanto alquilo normal, alquilo derivado, aralquilo, cicloalquilo, como radicales de bicicloalquilo. En las distintas realizaciones los radicales alquilo normal y derivado son los que contienen desde 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, e incluyen como ejemplos ilustrativos no limitativos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terciario-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. En las distintas realizaciones los radicales de cicloalquilo son los que contienen desde 3 a aproximadamente 12 átomos de anillo de carbono. Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de estos radicales de cicloalquilo incluyen ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, y cicloheptilo. En distintas realizaciones los radicales de aralquilo son los que contienen desde 7 a aproximadamente 14 átomos de carbono; estos incluyen, pero no están limitados a, bencilo, fenilbutilo, fenilpropilo y feniletilo. En distintas realizaciones los radicales de arilo usados en las distintas realizaciones del presente invento son los que contienen desde 6 a 18 átomos de anillo de carbono. Algunos ejemplos ilustrativos no limitativos de esto radicales de arilo incluyen fenilo, bifenilo y naftilo.

En la preparación de copoliéstercarbonatos los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi descritos antes pueden ser usados solos o como mezclas de dos o más hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi diferentes. En una realización particular un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi adecuado para la preparación de un copoliéstercarbonato es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (comúnmente conocido como bisfenol A o "BPA").

En otra realización particular el hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi es una fracción de resorcinol. Las fracciones de resorcinol adecuadas para usar en el método del invento comprenden unidades de la fórmula (X):



Formula (X)

en la que R es al menos uno de C_{1-12} alquilo o halógeno, y n es 0-3. Los grupos alquilo, si están presentes, son en distintas realizaciones grupos alquilo derivado o cíclico, de cadena recta, y están muy a menudo situados en la posición orto a ambos átomos de oxígeno aunque son consideradas otras situaciones de anillo. Los grupos de alquilo C_{1-12} adecuados incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, butilo, iso-butilo, t-butilo, nonilo, decilo, dodecilo y alquilo sustituido con arilo, incluyendo bencilo. En una realización particular un grupo de alquilo adecuado es metilo. Los grupos de halógeno adecuados incluyen bromo, cloro, y flúor. Las fracciones de 1,3-dihidroxibenceno que contienen una mezcla de substitutivos de alquilo y halógeno son también adecuados en algunas realizaciones. El valor para n puede estar en una realización comprendido entre 0 y 3, en otra realización entre 0 y 2, y en aún otra realización entre 0 y 1, inclusive. En una realización la fracción de resorcinol es 2-metilresorcinol. En otra realización la fracción de resorcinol es una fracción de resorcinol no sustituida en la que n es cero. Son también considerados polímeros que contienen unidades estructurales derivadas de las mezclas de fracciones de 1,3-dihidroxibenceno, tales como una mezcla de resorcinol no sustituido y 2-metilresorcinol.

ES 2 290 440 T3

En una realización cuando se ha usado una fracción de resorcinol, la fracción de resorcinol es añadida a una mezcla de reacción como una solución acuosa, o mezcla con agua que comprende al menos alguna fracción de resorcinol no disuelta. En muchas circunstancias las soluciones acuosas que contienen una fracción de resorcinol tal como resorcinol no sustituido se decoloran con el tiempo. Aunque el invento no es dependiente de la teoría, se cree que al menos alguna formación de color en solución puede resultar de la oxidación de especies de fracción de resorcinol. Cuando una solución decolorada que comprende fracción de resorcinol es empleada en la síntesis de polímeros del presente invento, los polímeros de producto pueden ser más oscuros de color de lo deseado, haciendo a dichos polímeros inadecuados para usar en muchas aplicaciones. Se ha descubierto que las mezclas de soluciones acuosas y de agua que comprenden fracción de resorcinol pueden ser inhibidas de decoloración proporcionando un pH en una realización de aproximadamente 5 o menos en la solución acuosa, en otra realización de aproximadamente 4 o menos en la solución acuosa, y aún en otra realización de aproximadamente 3 o menos en la solución acuosa. En una realización cuando una solución acuosa que comprende fracción de resorcinol a un pH de aproximadamente 5 o menos es empleada en síntesis de polímeros en las realizaciones del presente invento, los polímeros producto son típicamente más claros de color que los polímeros correspondientes preparados usando una solución acuosa que comprende fracción de resorcinol sin ácido añadido. En otra realización cuando una solución acuosa que comprende fracción de resorcinol a un pH de aproximadamente 5 o menos es empleada en síntesis de polímeros en realizaciones del presente invento, los polímeros producto son típicamente más claros de color que los polímeros correspondiente preparados usando una solución acuosa que comprende fracción de resorcinol en la que el pH de la solución acuosa es mayor de aproximadamente 5. El color puede ser determinado por observación visual o por otros métodos conocidos para los expertos en la técnica, tales como métodos espectroscópicos.

La cantidad de agua presente en una solución o mezcla que comprende agua y al menos una fracción de resorcinol es en una realización del orden de entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 70% en peso, en otra realización del orden de entre aproximadamente 0,5% en peso y aproximadamente 30% en peso, en otra realización del orden de entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 25% en peso, en otra realización del orden de entre 2% en peso y aproximadamente 20% en peso, y aún en otra realización del orden de entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 15% en peso. En una realización particular, la cantidad de agua presente en una solución o mezcla que comprende agua y al menos una fracción de resorcinol es del orden de entre aproximadamente 50% en peso y aproximadamente 60% en peso.

El pH de aproximadamente 5 o menos puede ser proporcionado en algunas realizaciones usando al menos un ácido inorgánico o al menos un ácido orgánico, o al menos un ácido inorgánico en combinación con al menos un ácido orgánico. En distintas realizaciones los ácidos inorgánicos comprenden ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido sulfúrico, y mezclas de los mismos. En distintas realizaciones los ácidos orgánicos comprenden ácidos orgánicos sulfónicos, ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, resinas de intercambio de iones de función de ácido sulfónico, ácidos orgánicos carboxílicos, ácido láctico, ácido málico, ácido glicérico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido tioglicólico, ácido tartrónico, ácido acético, ácidos acéticos halogenados, ácido monocloroacético, ácido dicloroacético, ácido tricloroacético, ácido propiónico, ácido glucónico, ácido ascórbico, y mezclas de ellos. En algunas realizaciones el ácido glucónico puede ser particularmente beneficioso debido a su capacidad de hacer complejos de hierro y carencia de propiedades corrosivas comparado con ciertos otros ácidos.

En otras realizaciones una solución acuosa con un pH de 5 o menos puede ser proporcionada usando una corriente de agua reciclada derivada de lavar una solución orgánica que comprende un polímero con una solución acuosa que comprende ácido. En una realización particular la corriente de agua reciclada es derivada de lavar una solución orgánica que comprende un polímero de condensación y al menos una sal, tal como un halogenuro de metal alcalino. En otra realización particular la corriente de agua reciclada es derivada de lavar una solución orgánica que comprende polímero de bisfenol A policarbonato con una solución de ácido acuoso. En otra realización particular la corriente de agua reciclada es derivada de lavar una solución orgánica que comprende un polímero que comprende resorcinol arilato con una solución de ácido acuoso. En otra realización particular la corriente de agua reciclada es derivada de lavar una solución orgánica que comprende un copoliéstercarbonato con una solución ácida acuosa. En distintas realizaciones las corrientes de agua recicladas adecuadas pueden comprender al menos un halogenuro de metal alcalino, tal como, pero no limitado a, cloruro de sodio, fluoruro de sodio, cloruro de potasio, o fluoruro de potasio. En otras realizaciones las corrientes de agua reciclada adecuadas pueden comprender al menos una sal de amino, tal como una sal de hidrocloreuro de trietilamino. En algunas realizaciones las sales de amino son derivadas de trietilaminos descritos a continuación. En distintas realizaciones las corrientes de agua reciclada adecuadas comprenden tanto al menos un halogenuro de metal alcalino como al menos una sal de amino. En realizaciones particulares las corrientes de agua reciclada adecuadas comprenden hidrocloreuro de trietilamina y cloruro de sodio. En otras realizaciones las corrientes de agua reciclada adecuadas pueden comprender al menos una sal de amino que es una sal de amonio cuaternario, sal de fosfonio cuaternario, o sal de guanidinio. En algunas realizaciones las sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, o sales de guanidinio son las descritas a continuación. Una solución acuosa que comprende una fracción de resorcinol en agua reciclada tiene en una realización un pH menor o igual a aproximadamente 5, en otra realización un pH menor o igual a aproximadamente 4, en otra realización un pH menor o igual a aproximadamente 3, en otra realización un pH del orden de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 3, en otra realización un pH del orden de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2, y en aún otra realización un pH del orden de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 1,6.

En realizaciones en que la corriente de agua reciclada comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en una sal de amino, una sal de hidrocloreto de trialkilamino, una sal de amonio cuaternario, una sal de fosfonio cuaternario, y una sal de guanidinio, a continuación en una realización la corriente de agua reciclada puede servir como la fuente de al menos una parte de la cantidad total de estas especies cuando dichas especies o especies derivadas de ellas son requeridas como catalizadores en el proceso de síntesis de copoliéstercarbonato. En otras realizaciones la corriente de agua reciclada puede servir como la fuente de la cantidad total de estas especies cuando estas especies son requeridas como catalizadores. En una realización particular una corriente de agua reciclada es analizada para las especies de catalizador presentes, y, si es necesario, especies de catalizador adicionales puede ser añadidas a la corriente de agua reciclada o la corriente de agua reciclada puede ser diluida con agua adicional para ajustar la concentración de especies de catalizador de manera que la cantidad total de especies de catalizador añadidas a la mezcla de reacción es derivada del agua reciclada sin necesitar añadir catalizador de manera separada. En realizaciones particulares el análisis y el ajuste de concentración opcional son hechos antes de usar el agua reciclada para preparar una solución que comprende fracción de resorcinol. Los expertos en la técnica reconocerán que una composición acuosa que comprende fracción de resorcinol y componentes de una corriente de agua reciclada puede ser preparada y usada en reacciones de polimerización incluso aunque dicha composición acuosa sin fracción de resorcinol no fue usada realmente para lavar una solución orgánica que comprende un polímero.

Las soluciones acuosas que comprenden fracción de resorcinol y ácido o una corriente de agua reciclada ácida pueden ser preparadas antes de usar y, si así se desea, transportadas a una situación diferente y/o almacenadas durante un período de tiempo. Dichas soluciones pueden estar a temperatura ambiente esencialmente o a una temperatura superior a la temperatura ambiente. En una realización soluciones de una fracción de resorcinol que comprenden agua pueden estar a una temperatura superior al punto de fusión de la fracción de resorcinol, por ejemplo a una temperatura superior al punto de fusión del resorcinol no sustituido.

En otra realización una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi tal como una fracción de resorcinol puede ser añadida a una mezcla de reacción en un estado fundido. En una realización particular una fracción de resorcinol fundida puede comprender agua. En otra realización particular una fracción de resorcinol fundida comprende agua y al menos un ácido inorgánico o al menos un ácido orgánico, o al menos uno de un ácido inorgánico en combinación con al menos uno de un ácido orgánico. En otra realización particular una fracción de resorcinol fundida está esencialmente libre de agua y comprende al menos un ácido inorgánico o al menos un ácido orgánico, o al menos uno de un ácido inorgánico en combinación con al menos uno de un ácido orgánico. Ambos tipos de ácidos pueden ser seleccionados de entre los descritos anteriormente. En algunas realizaciones los ácidos orgánicos pueden ser seleccionados debido a sus menores propiedades corrosivas. En el presente contexto, esencialmente libre de agua significa que no es intencionadamente añadida agua libre y el agua presente es obtenida espontáneamente, por ejemplo a través de adsorción del medio ambiente. En algunas realizaciones, esencialmente libre de agua significa que una fracción de resorcinol fundida comprende menos de aproximadamente 0,5% en peso de agua. La cantidad de ácido que puede estar presente cuando una fracción de resorcinol es añadida a una mezcla de reacción en el estado fundido es una cantidad suficiente para retardar la formación de color sobre cualquier período de tiempo comparado con una composición correspondiente que comprende una fracción de resorcinol sin ácido añadido. En distintas realizaciones la cantidad de ácido que puede estar presente es en una realización del orden de entre aproximadamente 0,1 ppm y aproximadamente 100.000 ppm, en otra realización del orden de entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 10.000 ppm, en otra realización del orden de entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 8.000 ppm, en otra realización del orden de entre aproximadamente 50 ppm y aproximadamente 4.000 ppm, y aún en otra realización del orden de entre aproximadamente 100 ppm y aproximadamente 3.000 ppm.

El método para preparar poliéster terminado en hidroxilo intermedio comprende además combinar al menos un catalizador con la mezcla de reacción. Dicho catalizador puede estar presente a un nivel total en una realización del orden de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10% molar, y en otra realización del orden de entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 6% molar basados en la cantidad total molar de grupos de ácido de cloro. Catalizadores adecuados comprenden aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de guanidinio, y mezclas de las mismas. Aminas terciarias adecuadas incluyen trietilamina, dimetilbutilamina, diisopropiletilamina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y mezclas de las mismas. Otras aminas terciarias consideradas incluyen N-C₁-C₆-alquilpirrolidinas, tal como N-etilpiperidina, N-C₁-C₆-piperidinas, tal como N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, y N-isopropilpiperidina, N-C₁-C₆-morfolinas, tal como N-etilmorfolina y N-isopropil-morfolina, N-C₁-C₆-dihidroindoles, N-C₁-C₆-dihidroisindoles, N-C₁-C₆-tetrahydroquinolinas, N-C₁-C₆-tetrahydroisoquinolinas, N-C₁-C₆-benzomorfolinas, 1-azabicyclo-[3.3.0]-octano, quinuclidina, N-C₁-C₆-alquil-2-azabicyclo-[2.2.1]-octanos, N-C₁-C₆-alquil-2-azabicyclo-[3.3.1]-nonanos, y N-C₁-C₆-alquil-3-azabicyclo-[3.3.1]-nonanos, N,N,N',N'-tetraalquilalquilenodiaminas, que incluyen N,N,N',N'-tetraetil-1,6-hexanodiamina. En realizaciones particulares aminas terciarias son trietilamina y N-etilpiperidina.

Cuando el catalizador comprende al menos una amina terciaria, entonces dicho catalizador puede estar presente a un nivel total en una realización en un intervalo de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 10% molar, en otra realización en un intervalo de entre aproximadamente 0,2 y aproximadamente 6% molar, en otra realización en un intervalo de entre aproximadamente 1 y aproximadamente 4% molar, y aún en otra realización en un intervalo de entre aproximadamente 2 y aproximadamente 4% molar basado en la cantidad total molar de grupos de cloruro ácido. En otra realización particular una amina terciaria puede estar presente a un nivel total del orden de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2% molar basado en la cantidad total molar de grupos de cloruro ácido. En una realización del invento la totalidad de al menos una amina terciaria está presente al comienzo de la reacción antes de la adición

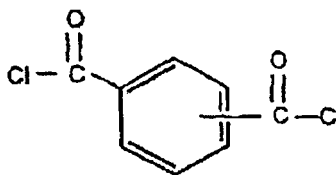
ES 2 290 440 T3

de cloruro ácido a la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi. En otra realización del invento la totalidad al menos una amina terciaria está presente al comienzo de la reacción antes de la adición de cloruro ácido a una fracción de resorcinol. En otra realización una parte de cualquier amina terciaria está presente al comienzo de la reacción y una parte es añadida a continuación o durante la adición de cloruro ácido a la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi. En aún otra realización una parte de cualquier amina terciaria está presente al comienzo de la reacción y una parte es añadida a continuación o durante la adición de cloruro ácido a una fracción de resorcinol. En esta última realización la cantidad de cualquier amina terciaria presente inicialmente con la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi puede estar del orden en una realización de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 10% en peso, en otra realización desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1% en peso, y aún en otra realización desde aproximadamente 0,02 a aproximadamente 0,3% en peso basado en la amina total.

Sales adecuadas de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario incluyen halogenuros de amonio cuaternario y de fosfonio cuaternario, ejemplos ilustrativos de los cuales incluyen, pero no están limitados a, bromuro de tetraetilamonio, cloruro de tetraetilamonio, bromuro de tetrapropilamonio, cloruro de tetrapropilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, cloruro de metiltritilamonio, cloruro de benciltributilamonio, cloruro de benciltrietilamonio, cloruro de benciltrimetilamonio, cloruro de trioctilmetilamonio, cloruro de cetildimetilbencilamonio, bromuro de octiltrietilamonio, bromuro de deciltrietilamonio, bromuro de lauriltrietilamonio, bromuro de cetiltrietilamonio, bromuro de cetiltrietilamonio, cloruro de N-laurilpiridinio, bromuro de N-laurilpiridinio, bromuro de N-heptilpiridinio, cloruro de tricaprilmetilamonio (algunas veces conocido como ALIQUAT 336), cloruro de metiltri-C₈-C₁₀-alquil-amonio (algunas veces conocido como ADOGEN 464), N,N,N',N',N'-pentaalquil-alfa, sales omega-amina-amonio tales como las descritas en la patente norteamericana N° 5.821.322; bromuro de tetrabutilfosfonio, cloruro de benciltrifenilfosfonio, bromuro de trietiloctadecilfosfonio, bromuro de tetrafenilfosfonio, bromuro de trifenilmetilfosfonio, bromuro de trioctiletilfosfonio, bromuro de cetiltrietilfosfonio. Sales de guanidinio adecuadas incluyen, pero no están limitadas a, sales de hexaalquilguanidinio y sales de alfa,omega-bis (pentaalquilguanidino)alcano que comprenden, halogenuros de hexaalquilguanidinio, halogenuros de alfa,omega-bis(pentaalquilguanidinio),alcano halogenuros de hexaetilguanidinio, y cloruro de hexaetilguanidinio.

Disolventes orgánicos sustancialmente inmiscibles con agua adecuados para usar en síntesis de intermedio de poliéster terminado en hidroxil incluyen aquellos que son en una realización menos de aproximadamente 5% en peso solubles en agua, y en otra realización menos de aproximadamente 2% en peso solubles en agua bajo las condiciones de reacción. Disolventes orgánicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, diclorometano, tricloroetileno, tetracloroetano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, tricloroetano, tolueno, xileno, trimetilbenceno, clorobenceno, o-diclorobenceno, los clorotoluenos, y mezclas de ellos. En realizaciones particulares disolventes inmiscibles en agua son compuestos alifáticos clorados tales como diclorometano.

Cloruros de ácido adecuados para usar en el método del invento comprenden dicloruros de ácido dicarboxílico que comprenden dicloruros de ácido dicarboxílico aromáticos que comprenden fracciones monocíclicas, que incluyen dicloruro de isoftaloilo, dicloruro de tereftaloilo, o mezclas de dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo, o que comprenden fracciones policíclicas, que incluyen dicloruro de ácido difenil dicarboxílico, dicloruro de ácido difeniléter dicarboxílico, dicloruro de ácido difenilsulfona dicarboxílico, dicloruro de ácido de difenilcetona dicarboxílico, dicloruro de ácido difenilsulfuro dicarboxílico, y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico, tal como dicloruro de ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico; o que comprenden mezclas de dicloruros de ácido dicarboxílico aromáticos que comprenden fracciones monocíclicas; o mezclas de dicloruros de ácido dicarboxílico aromático que comprende fracciones policíclicas; o mezclas de dicloruros de ácido dicarboxílico aromático que comprenden tanto fracciones monocíclicas como policíclicas. En algunas realizaciones el dicloruro de ácido dicarboxílico comprende mezclas que contienen dicloruros de isoftaloilo y/o tereftaloilo como se ha ilustrado en la fórmula (XI).



Formula (XI)

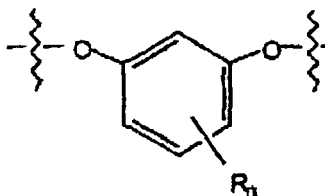
Uno o ambos de los dicloruros de isoftaloilo y tereftaloilo pueden estar presentes. En distintas realizaciones los cloruros de ácido comprenden mezclas de dicloruro de isoftaloilo y tereftaloilo en una relación molar de isoftaloilo a tereftaloilo en algunas realizaciones de aproximadamente 0,25-4,0:1. Cuando la relación de isoftalato a tereftalato es mayor de aproximadamente 4,0:1, entonces se pueden formar niveles inaceptables de oligómero cíclico. Cuando la relación de isoftalato a tereftalato es menor de aproximadamente 0,25:1, entonces pueden formarse niveles inaceptables de polímero insoluble. En algunas realizaciones la relación molar de isoftalato a tereftalato es de aproximadamente 0,4-2,5:1, y en otras realizaciones de aproximadamente 0,67-1,5:1.

ES 2 290 440 T3

En otra de sus realizaciones el presente invento incluye intermedios de copoliéster terminados en hidroxilo que comprenden miembros de cadena de poliéster de resorcinol arilato en combinación con miembros de cadena derivados de alquileno de ácido dicarboxílico o miembros de cadena de alquileno diol (así llamado segmentos "de bloque blando"), estando dichos intermedios de copoliéster sustancialmente libres de enlaces de anhídrido en los segmentos de poliéster.
 5 Los copoliésteres relacionados que contienen segmentos de bloque blando están descritos en la patente norteamericana nº 5.916.997 de cesionaria común.

El término bloque blando como se ha usado aquí, indica que algunos segmentos de estos polímeros particulares están hechos de unidades de monómero no aromáticas. Tales unidades de monómero no aromáticas son generalmente
 10 alifáticas y son conocidas por impartir flexibilidad a los polímeros que contienen bloque blando. Tales intermedios de copoliéster incluyen aquellos que comprenden unidades estructurales de fórmulas (I), (XII), y (XIII):

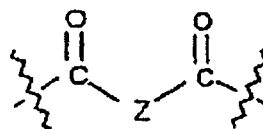
15



20

Formula (I)

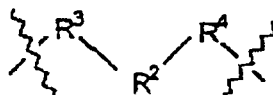
25



30

Formula (XII)

35



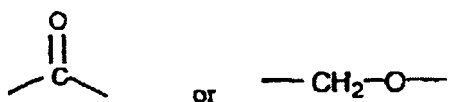
40

Formula (XIII)

45

en que R es al menos uno de alquilo o halógeno C_{1-12} , n es 0-3, Z es un radical aromático divalente, R^2 es un alquileno C_{3-20} de cadena recta, alquileno derivado C_{3-10} , o grupo de ciclo o bicicloalquileno C_{4-10} , y R^3 y R^4 representan cada uno independientemente

50



55

en que la fórmula (XIII) contribuye en algunas realizaciones desde aproximadamente 1 a aproximadamente 45 por ciento molar a los enlaces éster del intermedio de poliéster. Las realizaciones adicionales del presente invento proporcionan una composición en la que la fórmula (XIII) contribuye en algunas realizaciones desde aproximadamente 5 a aproximadamente 40 por ciento molar a los enlaces éster del intermedio de poliéster, y en otras realizaciones desde aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento molar a los enlaces éster del intermedio de poliéster. Otras realizaciones proporcionan una composición en la que R^2 representa el alquileno de cadena recta C_{3-14} o cicloalquileno C_{5-6} . Aún otra realizaciones proporcionan una composición en la que R^2 representa el alquileno de cadena recta C_{3-10} o cicloalquileno C_6 . La fórmula (XII) representa un residuo de ácido dicarboxílico aromático. El radical aromático divalente Z en la fórmula (XII) puede ser derivado de al menos uno de los residuos de ácido dicarboxílico adecuado como se ha definido antes, por ejemplo al menos uno de 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, o 2,4-naftileno. En algunas realizaciones Z comprende al menos aproximadamente 40 por ciento molar de 1,3-fenileno. En distintas realizaciones de intermedios de copoliéster que contienen miembros de cadena de bloque blando n en la fórmula (I) es cero.
 65

ES 2 290 440 T3

En algunas realizaciones los intermedios de copoliéster que contienen miembros de cadena de resorcinol arilato son los que comprenden desde aproximadamente 1 a aproximadamente 45% molar de unidades de sebacato o ciclohexano-1,4-dicarboxilato. En una realización particular los intermedios de copoliéster que contienen miembros de cadena de resorcinol arilato comprenden unidades de resorcinol isoftalato o resorcinol sebacato en relación molar de entre 8,5:1,5 y 9,5:0,5. En un procedimiento representativo dicho intermedio de copoliéster es preparado usando cloruro de sebacato en combinación con dicloruro de isoftaloilo.

En distintas realizaciones el presente invento proporciona un método interfacial para preparar copoliéstercarbonatos sustancialmente libres de enlaces de anhídrido, comprendiendo dicho método operaciones de preparar una mezcla que comprende al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi, al menos un catalizador y al menos un disolvente orgánico sustancialmente inmisible con agua; y añadiendo a la mezcla al menos un cloruro ácido mientras se mantiene el pH entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8,5, en que la cantidad total molar de grupos de cloruro ácido es estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad total molar de grupos fenólicos. En otra realización el presente invento proporciona un método interfacial para preparar copoliéstercarbonatos sustancialmente libres de enlaces de anhídrido, comprendiendo dicho método las operaciones de preparar una mezcla que comprende al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi, al menos un catalizador y al menos un disolvente orgánico sustancialmente inmisible en agua; y añadiendo la mezcla al menos un cloruro ácido y una base en alguna relación estequiométrica específica de base a cloruro ácido que puede o no puede variar con el tiempo en unos índices específicos que puede o no variar con el tiempo, y a velocidades específicas que pueden o no variar con el tiempo, en que la cantidad total molar de grupos de cloruro ácido es estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad total molar de grupos fenólicos.

En el método para la preparación del intermedio de poliéster el pH de la mezcla de reacción durante la adición de al menos un cloruro ácido es mantenido en una realización entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8,5, en otra realización de entre aproximadamente 4 y aproximadamente 8,5, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 8,5, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 8, en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 7,5 durante toda la adición de la mayoría de al menos un cloruro ácido al menos a una fracción de resorcinol. El pH es típicamente mantenido mediante el uso de al menos una base. Las bases adecuadas para mantener el pH incluyen hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos alcalinotérreos, y óxidos alcalinotérreos. En algunas realizaciones las bases son hidróxido de potasio o hidróxido de sodio. En una realización particular la base es hidróxido de sodio. La base para mantener el pH puede ser incluida en la mezcla de reacción en cualquier forma conveniente, tal como sólida o líquida. En una realización particular una base es incluida en la mezcla de reacción como una solución acuosa. En distintas realizaciones la base y el cloruro ácido son añadidos de manera separada por medios conocidos en la técnica, incluyendo, pero no estando limitado a, uno o más recipientes de adición de líquido individual, alimentadores gravimétricos, bombas dosificadoras de líquido o sistemas dosificadores, medios de alimento fundido y otros equipos conocidos.

En distintas realizaciones al menos una parte de la cantidad total de base es añadida a la mezcla de reacción como una solución acuosa simultáneamente con adición de cloruro ácido. En algunas realizaciones la relación estequiométrica de base a cloruro ácido es mantenida a un valor sustancialmente constante durante el proceso de adición. Sustancialmente constante en el presente contexto significa que cualquier variación en la relación es espontánea. En realizaciones particulares la relación de base a cloruro de ácido durante la adición simultánea es mantenida a un valor constante del orden de entre aproximadamente 80% y aproximadamente 105% del valor estequiométrico. En otras realizaciones particulares la relación de base a cloruro de ácido durante la adición simultánea es mantenida a un valor constante en una realización del orden de entre aproximadamente 85% y aproximadamente 105% del valor estequiométrico, en otra realización del orden de entre aproximadamente 90% y aproximadamente 105% del valor estequiométrico, en otra realización es del orden de entre aproximadamente 90% y aproximadamente 100% del valor estequiométrico, y en otra realización del orden de entre aproximadamente 90% y aproximadamente 99% del valor estequiométrico. En otras realizaciones la relación de base a cloruro de ácido durante la adición simultánea es variada durante el proceso de adición, en algunas realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 0% y aproximadamente 1000% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 0% y aproximadamente 500% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 0% y aproximadamente 200% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 0% y aproximadamente 125% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 0% y aproximadamente 105% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 85% y aproximadamente 110% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 90% y aproximadamente 105% del valor estequiométrico, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 90% y aproximadamente 100% del valor estequiométrico, y en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 90% y aproximadamente 99% del valor estequiométrico. Cuando se emplean relaciones particularmente elevadas de base a cloruro de ácido durante la adición simultánea, entonces tal elevada relación puede ser típicamente empleada durante un corto intervalo, por ejemplo en algunas realizaciones durante aproximadamente 0,1% a aproximadamente 5% de la cantidad de adición de cloruro de ácido. Cualquier relación adicional lejos del valor estequiométrico es tenido típicamente en cuenta durante el resto de la adición de cloruro de ácido. Así, en distintas realizaciones la relación media de adición de base a cloruro de ácido sobre la adición completa de cloruro de ácido puede estar en el orden por ejemplo en algunas realizaciones de entre aproximadamente 85% y aproximadamente 105% del valor estequiométrico, mientras que la relación de adiciones instantánea puede estar en un intervalo mucho mayor. En algunas realizaciones cualquier base restantes no es añadida durante la adición de cloruro de ácido es añadida después de la terminación de la adición de cloruro de ácido. Aún en otras

ES 2 290 440 T3

realizaciones la adición de cloruro de ácido es iniciada antes de la puesta en marcha de la adición de base de modo que hay una relación inicial de base a cloruro de ácido de 0%. En realizaciones particulares dicho tiempo de retardo puede ser tal que el pH permanezca en el intervalo deseado de una realización entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8,5, y en otra realización entre aproximadamente 5 y aproximadamente 8,5. Aún en otras realizaciones la adición de base es detenida y a continuación puesta en marcha en uno o más puntos durante la adición de cloruro de ácido de modo que la relación estequiométrica de base a cloruro de ácido resulte momentáneamente 0%. En otras realizaciones particulares las velocidades de adición de base y cloruro ácido son mantenidas a valores sustancialmente constantes durante el proceso de adición. En otras realizaciones particulares la velocidad de adición bien de la base o bien del cloruro de ácido, o tanto de la base como del cloruro de ácido son variadas durante el proceso de adición.

En otras realizaciones del invento la base y el cloruro de ácido son introducidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a cloruro de ácido en una realización durante un periodo de tiempo de al menos aproximadamente el 60% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 70% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 80% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 90% de la adición de cloruro de ácidos total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 94% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 98% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante más del 98% de la adición del cloruro de ácido total, y en otra realización durante esencialmente el 100% de la adición de cloruro de ácido total. En otras realizaciones los caudales de cloruro de ácido y de base pueden ser variados durante la adición de cloruro de ácido en tanto en cuanto la relación de caudal molar media de base a cloruro de ácido sea mantenida a un valor sustancialmente constante en una realización durante un período de tiempo de al menos aproximadamente 60% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 70% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 80% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 90% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 94% de la adición de cloruro de ácido total, en otra realización durante al menos el 98% de la adición de cloruro de ácido total, y en otra realización durante más de 98% de la adición de cloruro de ácido total.

En algunas realizaciones particulares la base y el cloruro de ácido son añadidos empezando a una relación estequiométrica en un intervalo de entre aproximadamente 94% y 96% seguido aumentando continuamente o en más de un escalón o en un solo escalón la relación a un valor en un intervalo de entre aproximadamente 96% y 120% durante el curso de la adición. En una realización particular la relación es aumentada cuando el pH de la mezcla de reaccion comienza a caer por debajo de un valor en el orden de entre aproximadamente 6 y 7,5. En otras realizaciones particulares la velocidad de adición tanto de la base como del cloruro de ácido es aumentada o bien continuamente o en más de un escalón o en un solo escalón durante el curso de la adición. En otras realizaciones particulares la velocidad de adición tanto de la base como del cloruro de ácido es disminuida o bien de modo continuo en más de un escalón o bien en un solo escalón durante el curso de la adición. En otras realizaciones particulares la velocidad de adición de base y de cloruro de ácido son variadas independientemente entre sí. En distintas realizaciones la base puede ser añadida en secuencia desde más de un recipiente de adición de líquido en el que la base está a diferentes concentraciones. En otras realizaciones la base puede ser añadida en secuencias desde más de un recipiente de adición de líquido a diferentes velocidades de adición. En algunas realizaciones dependiendo de tales factores que incluyen, pero no están limitados a configuración del reactor, geometría del agitador, y velocidad de agitación, temperatura, volumen de disolvente total, volumen de disolvente orgánico, concentración de anhídrido, pH, tiempo total de adición de base y de cloruro de ácido puede ser menor de aproximadamente 120 minutos, en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 60 minutos, aún en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 30 minutos, y aún en otras realizaciones en un intervalo de entre aproximadamente 2 minutos y aproximadamente 15 minutos.

En distintas realizaciones del presente invento la adición de base y cloruro de ácido en las relaciones definidas da como resultado un pH de la mezcla de reacción en una realización en el intervalo de entre aproximadamente 3 y aproximadamente 8,5, y en otra realización en un intervalo de entre aproximadamente 5 y aproximadamente 8,5. Consiguientemente, el curso de la reacción puede ser medido vigilando la cantidad de base añadida además o en lugar de vigilar la reacción midiendo el pH de la mezcla de reacción. Esta es una ventaja cuando el pH debe ser medido exacta e instantáneamente en una mezcla de reacción interfacial viscosa que puede ser difícil de llevar a cabo.

La temperatura de la mezcla de reacción durante la preparación del intermedio de poliéster puede ser cualquier temperatura conveniente que proporcione una velocidad de reacción adecuada y un intermedio de poliéster sustancialmente libre de enlaces de anhídrido. Temperaturas convenientes incluyen las de desde aproximadamente 10°C al punto de ebullición del componente de menor volumen en ebullición en la mezcla de reacción bajo las condiciones de reacción. La reacción puede ser llevada a cabo bajo presión. En distintas realizaciones la presión del reactor puede ser del orden de desde una lectura de manómetro de aproximadamente 0 kPa a aproximadamente 689,17 kPa. En algunas realizaciones la temperatura de reacción puede estar en el intervalo de entre la temperatura ambiente y el punto de ebullición de la mezcla de disolvente orgánico-agua bajo las condiciones de reacción. En una realización la reacción es realizada en el punto de ebullición del disolvente orgánico en la mezcla de disolvente orgánico y agua. En una relación particular la reacción es realizada en el punto de ebullición del diclorometano.

ES 2 290 440 T3

En distintas realizaciones la cantidad molar total de grupos de cloruro ácido añadidos a la mezcla de reacción es estequiométricamente deficiente con relación a la cantidad molar total de grupos fenólicos. Dicha relación estequiométrica puede ser deseable de modo que se minimice la hidrólisis de grupos de cloruro de ácido, y de modo que los nucleófilos tales como el fenólico y/o fenóxido pueden estar presentes para destruir cualesquiera enlaces de anhídrido espontáneos, si hay forma alguna bajo las condiciones de reacción. La cantidad molar total de grupos de cloruro de ácido incluye al menos un dicloruro de ácido dicarboxílico, y cualesquiera detenedores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico y cualesquiera agentes de derivación de tri- o tetra-cloruro de ácido tri- o tetra-carboxílico que pueden ser usados. La cantidad molar total de grupos fenólicos incluye fracciones de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi, y cualesquiera tapones de cadena monofenólica y cualesquiera agentes de derivación tri- o tetra-fenólicos que pueden ser usados. La relación estequiométrica de grupos fenólicos totales a grupos cloruro de ácido totales es en una realización del orden de entre aproximadamente 1,9:1 y aproximadamente 1,01:1, en otra realización del orden de entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 1,01:1, en otra realización del orden de entre aproximadamente 1,25:1 y aproximadamente 1,01:1, y aún en otra realización del orden de entre aproximadamente 1,10:1 y aproximadamente 1,01:1.

La presencia o ausencia de enlaces de anhídrido espontáneos después de la adición completa de al menos un cloruro de ácido a al menos una fracción de hidrocarburos aromáticos sustituido con dihidroxi dependerá típicamente de la relación estequiométrica exacta de reactivos y de la cantidad de catalizador presente, así como de otras variables. Por ejemplo, si un exceso molar suficiente de grupos fenólicos totales está presente, los enlaces de anhídrido a menudo se encuentran ausentes. En algunas realizaciones un exceso molar de al menos aproximadamente 1% y en otras realizaciones al menos de aproximadamente 3% de cantidad total de grupos fenólicos sobre la cantidad total de grupos de cloruro de ácido puede bastar para eliminar los enlaces de anhídrido bajo las condiciones de reacción. Cuando los enlaces de anhídrido pueden estar presentes, es deseable a menudo que el pH final de la mezcla de reacción esté en un intervalo en la realización de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12, en otra realización de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9, en otra realización de entre aproximadamente 7,2 y aproximadamente 8,8, en otra realización de entre aproximadamente 7,5 y aproximadamente 8,5, y aún en otra realización de entre aproximadamente 7,5 y aproximadamente 8,3 de modo que los nucleófilos tales como fenólico, fenóxido y/o hidróxido puedan estar presentes para destruir cualesquiera enlaces de anhídrido espontáneos. Por ello, en alguna de sus realizaciones el método del invento puede comprender además la operación de ajustar el pH de la mezcla de reacción en una realización a un valor en el intervalo de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12 después de la adición completa de al menos un cloruro de ácido al menos a una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con hidroxilo. El pH puede ser ajustado por cualquier método conveniente como por ejemplo usando una base acuosa tal como hidróxido de sodio acuoso.

Dado que el pH final de la mezcla de reacción es en una realización del orden de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12 y en otra realización del orden de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 9, el método del invento en otra realización puede comprender además la operación de agitar la mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para destruir cualesquiera enlaces de anhídrido espontáneos, si los hay presentes. El tiempo de agitación necesario dependerá de la configuración del reactor, de la geometría del agitador, de la veracidad de agitación, de la temperatura, del volumen de disolvente total, del volumen de disolvente orgánico, de la concentración de anhídrido, del pH, y de otros factores. Las velocidades de agitación adecuadas dependen de factores similares conocidos por los expertos en la técnica y pueden ser determinadas fácilmente. En algunas realizaciones las velocidades de agitación adecuadas son del orden de entre aproximadamente 50 rpm y aproximadamente 600 rpm, en otras realizaciones del orden de entre aproximadamente 100 rpm y aproximadamente 500 rpm, en otras realizaciones del orden de entre aproximadamente 200 rpm y aproximadamente 500 rpm, y aún en otras realizaciones del orden de entre aproximadamente 300 rpm y aproximadamente 400 rpm. En algunos casos del tiempo de agitación necesario es esencialmente instantáneo por, por ejemplo al cabo de segundos de ajuste de pH a un valor del orden de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 12, suponiendo que cualesquiera enlaces de anhídrido espontáneos que hubiera presentes comienzan con ello. Para un equipo de reacción a escala de laboratorio típico un tiempo de agitación en una realización de al menos aproximadamente 1 minuto, en otra realización de al menos aproximadamente 3 minutos, y en otros realizaciones de al menos aproximadamente 5 minutos puede ser requerido. Por este proceso los nucleófilos, tales como fenólico, fenóxido y/o hidróxido pueden tener tiempo para destruir completamente cualesquiera enlaces de anhídrido espontáneos, si estuvieran presentes.

Al menos un tapón de cadena (también denominado a veces en lo que sigue como agente de cubierta) puede estar también presente en el método y composiciones del invento. Un propósito de añadir al menos un tapón de cadena es limitar el peso molecular del polímero, proporcionando un polímero con un peso molecular controlado. En otras realizaciones al menos algún tapón de cadena puede ser añadido cuando el intermedio del poliéster ha de ser usado o bien en una solución o recubierto de solución para uso subsiguiente tal como en formación de copolímeros que puede requerir la presencia de grupos de extremo reactivos, típicamente hidroxilo fenólico, sobre los segmentos de poliéster. Un tapón de cadena puede ser al menos uno de los compuestos mono-fenólicos, cloruros de ácido mono-carboxílico, y/o mono-cloroformatos. Las cantidad de tapón de cadena añadida en cualquier instante durante la reacción puede ser tal que cubra la totalidad o al menos una parte de los grupos de extremo de cadena de polímero. Típicamente al menos un tapón de cadena, cuando está presente, puede estar presente en cantidades de 0,05 a 10% molar, basado en fracciones de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi en el caso de compuestos mono-fenólicos y basado en dicloruros de ácido en el caso de cloruros de ácido mono-carboxílico y/o mono-cloroformatos.

ES 2 290 440 T3

Compuestos mono-fenólicos adecuados incluyen fenoles monocíclicos, tales como fenol insustituído, fenoles alquil-sustituídos C₁-C₂₂, p-cumil-fenol, p-terciario-butil fenol, hidroxí difenilo; monoéteres de difenoles, tales como p-metoxifenol. Fenoles alquil-sustituídos incluyen aquellos con sustitutivos de alquilo de cadena derivada que tienen 8 a 9 átomos de carbono, en los que en algunas realizaciones aproximadamente el 47 al 89% de los átomos de hidrógeno son parte de grupos metilo como se ha descrito en la patente norteamericana n° 4.334.053. Para algunas realizaciones una pantalla de UV mono-fenólica es usada como agente de cubierta. Tales compuestos incluyen 4-sustituído-2-hidroxibenzofenonas y sus derivados, aril sacililatos, monoésteres de difenoles, tales como monobenzoato de resorcinol, 2-(2-hidroxiarilo)-benzotriazoles y sus derivados, 2-(2-hidroxiarilo)-1,3,5-triazinas y sus derivados, y compuestos similares. En distintas realizaciones los tapones de cadena mono-fenólica son al menos uno de entre fenol, p-cumilfenol, o monobenzoato de resorcinol.

Cloruros de ácidos mono-carboxílicos adecuados incluyen cloruros de ácido mono-carboxílico, monocíclicos, tales como cloruro de benzoilo, cloruro de benzoilo alquil-sustituído C-C, cloruro de toluoilo, cloruro de benzoilo sustituido con halógeno, cloruro de bromobenzoilo, cloruro de cinnamoilo, cloruro de 4-nadimidobenzoilo, y mezclas de los mismos; cloruros de ácido mono-carboxílico, policíclicos, tales como cloruro anhídrido trimelítico, y cloruro de naftoilo; y mezclas de cloruros de ácido mono-carboxílico monocíclicos y policíclicos. Los cloruros de ácidos mono-carboxílicos alifáticos con hasta 22 átomos de carbono son también adecuados. Cloruros funcionalizados de ácidos monocarboxílicos alifáticos, tales como cloruro de acrililoilo y cloruro de metacrililoilo, son también adecuados. Mono-cloroformatos adecuados incluyen mono-cloroformatos monocíclicos, tales como cloroformato de fenilo, cloroformato de fenilo sustituido con alquilo, cloroformato de p-cumil fenilo, cloroformato de tolueno, y mezclas de los mismos.

Los toques de cadena pueden ser añadidos a la mezcla de reacción en cualquier forma conveniente. En algunas realizaciones el tapón de cadena puede ser combinado junto con las fracciones de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxí, pueden ser contenidos en soluciones de cloruro de ácido, pueden ser añadidos separadamente del cloruro de ácido, o pueden ser añadidos a la mezcla de reacción después de producción de un condensado previo. En algunas realizaciones al menos algunos de los tapones de cadena están presentes en la mezcla de reacción antes de la adición de cloruro de ácido. En otras realizaciones todos los tapones de cadena están presentes en la mezcla de reacción antes de la adición de cloruro de ácido. En otras realizaciones al menos alguno de los tapones de cadena es añadido a la mezcla de reacción durante la adición de cloruro de ácido. En otras realizaciones particulares el tapón de cadena es añadido a la mezcla de reacción bien continuamente o bien en más de un escalón o en un solo escalón durante el curso de la adición de cloruro de ácido. En un ejemplo de adición continua el tapón de cadena bien en forma líquida o bien en forma fundida es dosificado continuamente bien a una velocidad sustancialmente constante o a una velocidad variable a la mezcla de reacción durante el curso de adición del cloruro de ácido. En un ejemplo de adición de forma escalonada el tapón de cadena sólido es añadido en partes o en una sola parte a la mezcla de reacción durante el curso de adición del cloruro de ácido. Si se usan los cloruros de ácido mono-carboxílico y/o mono-cloroformatos como tapones de cadena, son en algunas realizaciones introducidos mezclados junto con los dicloruros de ácido dicarboxílico. Estos tapones de cadena pueden también ser añadidos a la mezcla de reacción en un momento cuando los dicloruros de ácido dicarboxílico han reaccionado ya sustancialmente o a la terminación. Si se usan compuestos fenólicos como tapones de cadena, pueden ser añadidos a la mezcla de reacción en una realización durante la reacción, o en otra realización antes del comienzo de la reacción entre las fracciones de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxí y la fracción de cloruro de ácido. Cuando se desea condensado previo u oligómeros que contienen arilato terminados en hidroxí, entonces el tapón de cadena puede estar ausente o sólo presente en pequeñas cantidades para ayudar a controlar el peso molecular del oligómero.

En otra realización el método del invento puede abarcar la inclusión de al menos un agente de derivación tal como un cloruro de ácido carboxílico trifuncional o funcional mayor y/o fenol tri-funcional o funcional mayor. Tales agentes de derivación, si están incluidos, pueden ser usados en distintas realizaciones en cantidades de 0,005 a 1% molar, basado en cloruros de ácido o fracciones de hidrocarburo aromático sustituido con hidroxí usados, respectivamente. Los agentes de derivación adecuados incluyen, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri-funcional o mayores, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftaleno tetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, y fenoles trifuncionales o mayores, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenil metano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenilisopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis-(2-hidroxí-5-metilbencil)-4-metil fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis-[(4,4-dihidroxitri-fenil)metil]-benceno. En distintas realizaciones pueden ser introducidos agentes de derivación fenólicos primero con las fracciones de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxí o durante el curso de la adición de cloruro de ácido, mientras que los agentes de derivación de cloruro de ácido pueden ser introducidos juntos con dicloruros de ácido.

Si se desea, el intermedio de poliéster del invento puede estar hecho por el presente método que comprende además la adición de un agente reductor. Agentes reductores adecuados incluyen, por ejemplo sulfito de sodio, o borohidru-ro, tal como borohidru-ro de sodio. Cuando están presentes cualesquiera agentes reductores son usados típicamente en cantidades de desde 0,25 a 2% molar, basado en moles de fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxí. La mezcla de reacción puede también comprender un agente de quelado metálico tal como gluconato de sodio.

ES 2 290 440 T3

En algunas realizaciones el intermedio de poliéster puede ser recuperado a partir de la mezcla de reacción antes de la síntesis del copoliéstercarbonato. Métodos de recuperación son bien conocidos para los expertos en la técnica y pueden incluir una o más operaciones de acidificación de la mezcla, por ejemplo con al menos uno de entre un ácido inorgánico o un ácido orgánico como se ha descrito anteriormente; someter la mezcla a una separación de fase líquido-líquido; lavar la fase orgánica con agua y/o un ácido diluido tal como al menos uno de entre un ácido inorgánico o un ácido orgánico como se ha descrito anteriormente; precipitar por métodos usuales tales como mediante tratamiento con agua o precipitación anti-disolvente con, por ejemplo, un alcohol tal como metanol, etanol, y/o isopropanol; aislar los precipitados resultantes; y secar para eliminar los disolventes residuales. Se ha considerado también, sin embargo, proseguir a un proceso subsiguiente sin acidificación o separación de fases, y esto es a menudo posible sin pérdida de rendimiento o pureza en el intermedio de poliéster terminado en hidroxilo.

En otra realización el intermedio de poliéster puede permanecer en solución para subsiguientes operaciones del proceso. En una realización particular la mezcla de reacción interfacial completa que comprende el intermedio de poliéster, agua, y un disolvente orgánico inmiscible en agua es realizada en operaciones de proceso subsiguientes tales como fosgenación para preparar copoliéstercarbonato de bloque.

En otra realización del invento un intermedio de poliéster es preparado por una reacción de transesterificación en la fusión combinando al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo con al menos un diéster de un ácido dicarboxílico. En una realización particular del invento un intermedio de poliéster que contiene arilato de resorcinol es preparado por una reacción de transesterificación en la fusión combinando al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno con al menos un diéster de un ácido dicarboxílico. Diésteres de ácido dicarboxílico adecuados incluyen aquellos que tienen estructuras correspondientes a ácidos dicarboxílicos que son precursores formales para dicloruros de ácido dicarboxílico descritos anteriormente. En una realización diésteres de ácido dicarboxílico son ésteres de diarilo derivados de un ácido dicarboxílico y un compuesto monohidroxi aromático, en el que las fracciones aromáticas son fracciones aromáticas monocíclicas o policíclicas. En realizaciones particulares ejemplos ilustrativos de ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico pueden comprender ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático monocíclico tales como isoftalato de diarilo, tereftalato de diarilo, o sus derivados halógenos o cloro-sustituidos; o ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático policíclico tales como ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático policíclico fundido que incluyen éster de diarilo naftaleno; fracciones aromáticas policíclicas enlazadas incluyendo ésteres de diarilo biarilo o éster de diarilo bifenilo, o fracciones de la fórmula $Ar'O-Ar-Y^1-Ar-OAr'$, en la que Ar y Ar' son fracciones aromáticas independientes como se ha definido aquí e Y¹ es C₁₋₁₀ alquilenilo, haloalquilenilo, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -(R¹³)P(=O)-, o -(R¹³)N-, en que R¹³ comprende alquilo, haloalquilo, arilo, haloarilo, alcarilo, haloalcarilo, aralquilo, haloaralquilo, cicloalquilo, o halocicloalquilo. En algunas realizaciones particulares, ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático policíclico comprenden bifenil-4,4'-diarildicarboxilato, difenileter-4,4'-diarildicarboxilato, difenilsulfona-4,4'-diarildicarboxilato, difenilcetona-4,4'-diarildicarboxilato, difenilsulfuro-4,4'-diarildicarboxilato, difenilmetano-4,4'-diarildicarboxilato, difenildiclorometano-4,4'-diarildicarboxilato, o naftaleno diarildicarboxilato, tal como naftaleno-2,6-diarildicarboxilato y naftaleno-2,7-diarildicarboxilato; o derivados halógenos o cloro-sustituidos de dichos ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático policíclico. En otras realizaciones los diésteres de ácido dicarboxílico comprenden diésteres de ácido dicarboxílico de alquilenilo, y en una realización particular ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico de alquilenilo, en el que grupos de alquilenilo comprenden en distintas realizaciones alquilenilo de cadena recta C₃₋₂₀, alquilenilo derivado C₃₋₂₀, o grupo de ciclo- o bicicloalquilenilo C₄₋₂₀. En algunas realizaciones particulares el diéster de ácido dicarboxílico alifático es seleccionado del grupo que consiste en difenil sebacato y difenil ciclohexano-1,4-dicarboxilato.

En algunas realizaciones los diésteres de ácido dicarboxílico comprenden mezclas de cualquier combinación de los ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático mono-cíclico y poli-cíclico de alquilenilo anteriores, en cantidades para proporcionar proporciones de unidades estructurales en el intermedio de poliéster como se ha descrito anteriormente. En distintas realizaciones los ésteres de diarilo comprenden ésteres de difenilo y son derivados del fenol. En otras realizaciones los ésteres de diarilo comprenden los derivados de compuestos monohidroxi aromáticos que comprenden al menos un grupo de extracción de electrones orto, meta, o para, al sustitutivo de oxígeno de la fracción monohidroxi. En otra realización los ésteres de diarilo comprenden los derivados de compuestos aromáticos monohidroxi que comprenden al menos un grupo de extracción de electrones orto o para al sustitutivo de oxígeno de la fracción monohidroxi. En otra realización los ésteres de diarilo comprenden los derivados de compuestos aromáticos monohidroxi que comprendan al menos un grupo de extracción de electrones orto o para al oxígeno sustitutivo de la fracción monohidroxi seleccionada del grupo que consiste en carboalcoxi, carboariloxi, carboarilo, halo, ciano, y nitro, y mezclas de los mismos. En otra realización los ésteres de diarilo comprenden los derivados de compuestos aromáticos monohidroxi seleccionados del grupo que consiste en o-carbometoxifenol, o-carbometoximetilfenol, o-carboetoxifenol, o-carbopropoxifenol, o-clorofenol, o-carbofenilfenol, o-carbofenoxifenol, o-carbobenzoxifenol, y o-nitrofenol.

En algunas realizaciones los ésteres de diarilo de ácido dicarboxílico aromático comprenden isoftalato de difenilo, tereftalato de difenilo, o mezclas de los mismos. Bien una o ambas de las fracciones de isoftalato o de tereftalato pueden estar presentes. Para la mayor parte, ambas están presentes en una relación molar de isoftalato a tereftalato el orden de aproximadamente 0,2-5,0:1. En otra realización la relación molar de isoftalato a tereftalato es de aproximadamente 0,4-2,5:1, y en otra realización de aproximadamente 0,67-1,5:1.

En una realización la relación molar de fracción de hidrocarburo aromático sustituido con hidroxilo empleada al diéster de ácido dicarboxílico empleado es mayor de 1:1; en otra realización del orden de entre aproximadamente

ES 2 290 440 T3

los copoliestercarbonatos comprenden al menos un bloque de carbonato y al menos un bloque de arilato. En una realización particular los copoliestercarbonatos de bloque comprenden al menos un bloque de arilato y al menos dos bloques de carbonato. En otra realización particular los copoliestercarbonatos de bloque comprenden una arquitectura A-B-A con al menos un bloque de arilato ("B"), y al menos dos bloques de carbonato ("A"). En otra realización particular los copoliestercarbonatos de bloque comprenden una arquitectura B-A-B con al menos dos bloques de arilato ("B") y al menos un bloque de carbonato ("A"). Mezclas de copoliestercarbonatos de bloque con diferentes arquitecturas están también dentro del marco del invento.

En los copoliestercarbonatos del presente invento la distribución de los bloques puede ser tal que proporcione un copolímero con cualquier proporción de peso deseada de bloques de arilato en relación a bloques de carbonato. Diferentes aplicaciones pueden requerir diferente proporción de peso de bloques de arilato en relación a bloques de carbonato. En algunas realizaciones algunas aplicaciones de moldeo por inyección pueden requerir desde 5 a 60% en peso de bloques de arilato. En otras realizaciones algunas aplicaciones de película pueden requerir 60 a 95% en peso de bloques de arilato. Los copoliestercarbonatos contienen en una realización aproximadamente 10% a aproximadamente 99% en peso de bloques de arilato; en otra realización aproximadamente 40% a aproximadamente 99% en peso de bloques de arilato; en otra realización aproximadamente 60% a aproximadamente 98% en peso de bloques de arilato; en otra realización aproximadamente 80% a aproximadamente 96% en peso de bloques de arilato; y aún en otra realización aproximadamente 85% a aproximadamente 95% en peso de bloques de arilato.

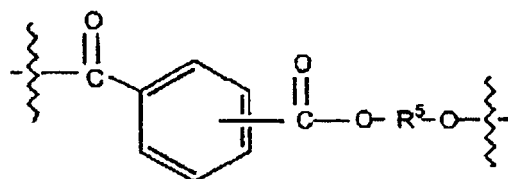
Aunque se ha ilustrado una mezcla de iso- y tereftalato en la fórmula (XIV), los residuos de ácido dicarboxílico en los bloques de arilato pueden ser derivados desde cualquier residuo de ácido dicarboxílico adecuado, como se ha definido anteriormente, o mezcla de residuos de ácido dicarboxílico adecuados, incluyendo los derivados de dicloruros de diácido alifático (así llamados segmentos de "bloque blando"). En algunas realizaciones n es cero y los bloques de arilato comprenden residuos de ácido dicarboxílico derivados de una mezcla de residuos de ácido iso- y tereftálico, en que la relación molar de isoftalato a tereftalato es en una realización del orden de aproximadamente 0,25-4,0:1. En otra realización es del orden de aproximadamente 0,4-2,5:1, y aún en otra realización es del orden de aproximadamente 0,67-1,5:1.

En los bloques de carbonato orgánico, cada R^5 en la fórmula (XIV) es independientemente un radical orgánico divalente. En distintas realizaciones dicho radical es derivado de al menos un hidrocarburo aromático dihidro-sustituido, y al menos aproximadamente 60% del número total de grupos R^5 en el polímero son radicales orgánicos aromáticos y el equilibrio de los mismos son radicales alifático, alicíclico, o aromático. Hidrocarburos aromáticos sustituido con dihidroxi adecuados incluyen todos los descritos anteriormente para usar en la síntesis del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo.

Dependiendo de si está presente o no cualquier hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi sin reaccionar, en la mezcla de reacción restante de la síntesis de intermedio de poliéster terminado en hidroxilo o es añadido a la mezcla de reacción subsiguientemente, R^5 en los bloques de carbonato de la fórmula (XIV) puede consistir o al menos comprender parcialmente un radical derivado de al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi usado en la síntesis de intermedio de poliéster terminado en hidroxilo. En una realización particular dependiendo de si está presente o no alguna fracción de 1,3-dihidroxibenceno sin reaccionar en la mezcla de reacción o es añadida a la mezcla de reacción subsiguientemente, R^5 en los bloques de carbonato de fórmula (XIV) puede consistir o al menos comprender parcialmente un radical derivado desde una fracción de 1,3-dihidroxibenceno. Por ello, en una realización particular del presente invento el copoliestercarbonato comprende bloques de carbonato con radicales R^5 derivados de un hidrocarburo aromático dihidro-sustituido idéntico al menos a una fracción de 1,3-dihidroxibenceno en los bloques de poliarilato. En otra realización el copoliestercarbonato comprende bloques de carbonato con radicales R^5 derivados de un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi diferente de cualquier fracción de 1,3-dihidroxibenceno en los bloques de poliarilato. En otra realización particular el copoliestercarbonato comprende bloques de carbonato con radicales R^5 derivados de un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi diferente de cualquier fracción de 1,3-dihidroxibenceno en los bloques de poliarilato. Aún en otra realización particular el copoliestercarbonato comprende bloques de carbonato que contienen una mezcla de radicales R^5 derivados de hidrocarburos aromáticos sustituido con dihidroxi, al menos uno de los cuales es el mismo y al menos uno de los cuales es diferente de cualquier fracción de 1,3-dihidroxibenceno en los bloques de poliarilato. Cuando una mezcla de radicales R^5 derivados de hidrocarburos aromáticos sustituido con dihidroxi está presente, entonces la relación molar de compuestos dihidroxi idénticos a los presentes en los bloques de poliarilato a los compuestos dihidroxi diferentes de los presentes en los bloques de poliarilato es típicamente de aproximadamente 1:999 a 999:1. En algunas realizaciones particulares los copoliestercarbonatos comprenden bloques de carbonato que contienen una mezcla de radicales R^5 derivados de al menos uno de resorcinol insustituido, un resorcinol sustituido, y bisfenol A. En otras realizaciones particulares los copoliestercarbonatos comprenden bloques de carbonato que contienen una mezcla de radicales R^5 derivados de al menos dos de resorcinol insustituido, un resorcinol sustituido, y bisfenol A.

Copoliestercarbonatos dibloque, tribloque y multibloque son abarcados en el presente invento. Los enlaces químicos entre bloques comprenden miembros de cadena de arilato y bloques que comprenden miembros de cadena de carbonato orgánico (como se ha ilustrado para copoliestercarbonatos que comprenden miembros de cadena derivados de una mezcla de ácidos iso- y tereftálico y residuos de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi derivados de al menos una fracción de resorcinol) pueden comprender al menos uno de

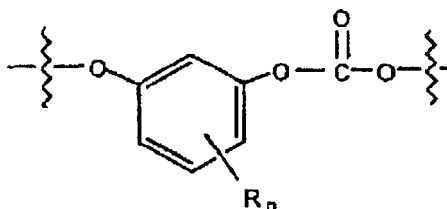
- (a) un enlace de éster entre un residuo de ácido dicarboxílico adecuado de una fracción de arilato y una fracción de $-O-R^5-O-$ de una fracción de carbonato orgánico, por ejemplo como se ha ilustrado en la fórmula (XV) en la que R^5 es como se ha definido previamente para la fórmula (XIV):



Formula (XV)

y

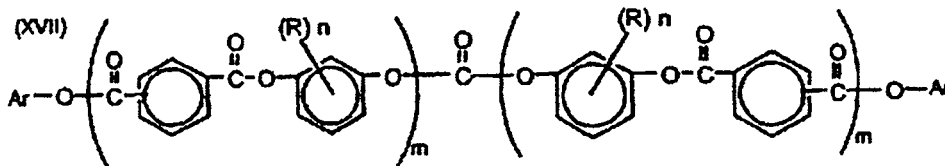
- (b) un enlace de carbonato entre un residuo de difenol de una fracción de resorcinol arilato y una fracción de $-(C=O)-O-$ de una fracción de carbonato orgánico como se ha mostrado en la fórmula (XVI), en la que R y n son como se ha definido previamente:



Formula (XVI)

La presencia de una proporción significativa de enlaces de éster del tipo (a) puede dar como resultado una formación de color indeseable en los copoliéstercarbonatos. Aunque el invento no está limitado por la teoría, se cree que el color puede aparecer, por ejemplo, cuando R^5 en la fórmula (XIV) es bisfenol A y la fracción de la fórmula (XIV) sufre la redistribución de Fries durante el tratamiento y/o la exposición a la luz subsiguientes. En una realización particular el copoliéstercarbonato está sustancialmente comprendido de un copolímero dibloque con un enlace de carbonato entre un bloque de arilato y un bloque de carbonato orgánico. En otra realización particular el copoliéstercarbonato está sustancialmente comprendido de un copolímero de carbonato-éster-carbonato tribloque A-B-A con enlaces de carbonato entre un bloque de arilato y bloques terminales de carbonato orgánico. En otra realización particular el copoliéstercarbonato de bloque está sustancialmente comprendido de un copolímero de éster-carbonato-éster tribloque B-A-B con enlaces de carbonato entre el bloque de carbonato orgánico y los bloques terminales de arilato. Mezclas de copoliéstercarbonato de bloque con diferentes arquitecturas enlazadas por enlaces de carbonato o enlaces de éster, o mezclas de enlaces de carbonato y éster están también dentro del marco del invento.

En otra realización el copoliéstercarbonato comprende bloques de arilato enlazados por enlaces de carbonato, por ejemplo como se ha mostrado en la estructura representativa de Fórmula (XVII) (como se ha ilustrado para copoliéstercarbonatos que comprenden miembros de cadena derivados de una mezcla de ácidos iso- y tereftálico y residuos de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi derivados de al menos una fracción de resorcinol):



en la que R es al menos uno de C_{1-12} alquilo o halógeno, n es 0-3, Ar es una fracción aromática, y cada m independientemente es en una realización al menos aproximadamente 4, en otra realización al menos aproximadamente 10, en otra realización al menos aproximadamente 20 y aún en otra realización aproximadamente 30-150, y las unidades estructurales de arilato son como se ha descrito para la fórmula (X) anterior. En algunas realizaciones Ar comprende un residuo de hidroxifenol derivado de una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi (tal como una fracción de 1,3-dihidroxibenceno) o un residuo de ariloxycarboxifenilo derivado de un diariléster de ácido dicarboxílico aromático. En otras realizaciones bloques de arilato en la fórmula (XVII) pueden ser terminados, por ejemplo con una fracción mono-fenólica tal como un tapón de cadena mono-fenólico. Copoliéstercarbonatos que comprenden la fórmula (XVII) pueden aparecer a partir de la reacción de intermedio de poliéster terminado en hidroxí con

un precursor de carbonato en ausencia sustancial de cualquier compuesto de dihidroxi diferente, del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo. En otras realizaciones el copoliéstercarbonato puede comprender una mezcla de copoliéstercarbonatos con unidades estructurales diferentes y diferentes arquitecturas, por ejemplo como se ha descrito aquí.

Copoliéstercarbonatos del invento son preparados en una realización a partir de intermedios de poliéster preparados por métodos del invento y que contienen al menos algunas zonas terminales de hidroxilo en cadenas. En algunas realizaciones dichos intermedios contienen al menos uno y a menudo dos zonas terminales en hidroxilo en una mayoría de cadenas. En distintas realizaciones dichos intermedios pueden ser preparados por métodos del invento en los que el peso molecular y la concentración de grupo terminal de ácido carboxílico del intermedio son minimizados y la concentración del grupo terminal hidroxilo fenólico es maximizada. Dichos intermedios tienen un peso molecular medio (frente a los estándares de poliestireno) en una realización de al menos aproximadamente 900, en otra realización de al menos aproximadamente 2000 y, aún en otra realización de al menos aproximadamente 4000. En realizaciones particulares dichos intermedios de poliéster tienen en pesos moleculares medios en una realización de aproximadamente 4000 a aproximadamente 40.000, en otra realización de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 30.000, en otra realización de aproximadamente 16.000 a aproximadamente 25.000, y en otra realización de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 22.000. En algunas realizaciones dichos intermedios tienen aproximadamente 300-1500 ppm de grupos terminales de ácido carboxílico. En otras realizaciones dichos intermedios tienen aproximadamente 2-37.000 ppm de grupos terminales hidroxilo fenólicos, y aún en otras realizaciones aproximadamente 2400-9700 ppm grupos terminales hidroxilo fenólicos. Los intermedios de poliéster tienen en muchas realizaciones una mayor concentración de grupos terminales fenólicos comparados con grupos terminales de ácido carboxílico. Los grupos terminales de ácido carboxílico pueden estar presentes, por ejemplo, mediante hidrólisis de grupos de cloruro de ácido bajo las condiciones de reacción y como grupos de ácido espontáneos presentes en material de partida de dicloruro de ácido dicarboxílico.

En una realización del invento copoliéstercarbonatos térmicamente estables pueden ser preparados haciendo reaccionar dichos intermedios de poliéster terminados en hidroxilo con un precursor de carbonato, a menudo en presencia de un catalizador. En otra realización con poliéster carbono actos térmicamente establece pueden ser preparados haciendo reaccionar intermedios de poliéster idos siguió en determinados con un precursor de carbonato y al menos un hidrocarburo aromático sustituido con hidroxilo, a menudo en presencia de un catalizador. En una realización particular, copoliéstercarbonatos térmicamente estables pueden ser preparados haciendo reaccionar un intermedio de poliéster que contiene resorcinol arilato con un precursor de carbonato y al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo, a menudo en presencia de un catalizador. Opcionalmente un agente de derivación y/o un tapón de cadena tal como se ha descrito anteriormente pueden estar presentes en la mezcla de reacción.

En distintas realizaciones el precursor de carbonato es fosgeno. Cuando el fosgeno es empleado, esta operación de síntesis puede ser conducida de acuerdo con procedimientos interfaciales reconocidos en la técnica (es decir también en un sistema bifásico) empleando un catalizador de polimerización interfacial adecuado y una base. El procedimiento de reacción interfacial puede comprender agua y al menos un disolvente orgánico y sustancialmente inmiscible con agua. Disolventes inmiscibles en agua adecuados incluyen los descritos anteriormente en la preparación de intermedios de poliéster y terminado en hidroxilo. En una realización un disolvente inmiscible en agua es diclorometano. Bases adecuadas incluyen las descritas anteriormente. En una realización una base adecuada es hidróxido sódico acuoso. El catalizador puede ser de los tipos y especies descritos anteriormente en la preparación de intermedios de poliéster terminado en hidroxilo. En distintas realizaciones un catalizador adecuado puede comprender una amina terciaria, típicamente una trialkilamina tal como trietilamina o una amina heterocíclica muy nucleofílica tal como 4-dimetilaminomorfolina, o un catalizador de transferencia de fase, muy a menudo una sal de amonio cuaternario tal como cloruro o bromuro de tetrabutilamonio o cloruro o bromuro de tetrabutilfosfonio. Mezclas de tales catalizadores, especialmente mezclas de sales de trialkilaminas y tetraalkilamonio, pueden ser también empleadas.

En distintas realizaciones del invento al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo diferente del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo puede estar presente opcionalmente en la mezcla de reacción. Cuando está presente, al menos un hidrocarburo aromático dihidroxilo-sustituido diferente del intermedio de poliéster hidroxilo-terminado puede ser introducido en la mezcla de reacción para síntesis de copoliéstercarbonato a través de cualquier método conveniente de combinación. En una realización al menos un hidrocarburo aromático sustituido con hidroxilo puede estar presente como hidrocarburo aromático dihidroxilo-sustituido sin reaccionar a partir de la síntesis de poliéster. En una realización particular al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo puede estar presente como fracción de 1,3-dihidroxibenceno sin reaccionar a partir de la síntesis de poliéster que contiene resorcinol arilato.

En otra realización al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo puede ser añadido después de la síntesis de poliéster, antes o durante la reacción con precursor de carbonato en síntesis de copoliéstercarbonato. En una realización particular al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo está presente como fracción de 1,3-dihidroxibenceno sin reaccionar a partir de la síntesis de poliéster que contiene resorcinol arilato y al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo es añadido después de la síntesis de poliéster, antes o durante la reacción con el precursor de carbonato en la síntesis de copoliéstercarbonato. Cualquier compuesto dihidroxilo añadido después de la síntesis de poliéster, antes o durante la reacción con el precursor de carbonato en la síntesis de copoliéstercarbonato, puede ser el mismo o diferente de cualquier fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo presente inicialmente en la síntesis de intermedio de poliéster. En otra realización particular, el hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo comprende al menos un resorcinol no sustituido o resorcinol sustituido a partir de

la síntesis de poliéster y al menos un hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi añadido después de la síntesis de poliéster diferente del resorcinol no sustituido o resorcinol sustituido. En otra realización un exceso molar de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi (con relación a moles totales de especies presentes de cloruro de ácido) es empleado en la síntesis de poliéster en cuyo caso puede haber algún hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi sin reaccionar restante, y un segundo hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi es añadido antes o durante la reacción con el precursor en síntesis de copoliéstercarbonato. En otra realización particular un exceso molar de 1,3-dihidroxibenceno (con relación a moles totales de especies presentes de cloruro de ácido) es empleado en la síntesis de poliéster, en cuyo caso puede haber algún 1,3-hidroxibenceno sin reaccionar restante, y bisfenol A es añadido antes o durante la reacción con el precursor de carbonato en la síntesis de copoliéstercarbonato. La cantidad de cualquier fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi (tal como una fracción de 1,3-dihidroxibenceno) restante sin reaccionar a partir de la síntesis de poliéster es en una realización menor que aproximadamente 98% molar, en otra realización menor que aproximadamente 96% molar, en otra realización menor que aproximadamente 80% molar, en otra realización menor que aproximadamente 60% molar en otra realización menor que aproximadamente 40% molar, en otra realización menor que aproximadamente 30% molar, en otra realización menor que aproximadamente 15% molar, en otra realización menor que aproximadamente 10% molar, y aun en otra realización menor que aproximadamente 5% molar de la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi inicialmente presente en la síntesis de poliéster. En otra realización particular la cantidad de fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi (tal como fracción de 1,3-dihidroxibenceno) restante sin reaccionar a partir de la síntesis de poliéster es menor que aproximadamente 2% molar de la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi inicialmente presente en la síntesis de poliéster. En otra realización particular la cantidad de fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi restante sin reaccionar a partir de la síntesis de poliéster es del orden de entre aproximadamente 2% molar y aproximadamente 10% molar de la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi inicialmente presentes en la síntesis de poliéster.

En distintas realizaciones cuando se usa fosgeno como precursor del carbonato, entonces el pH de la reacción puede ser ajustado opcionalmente a un valor deseado antes de la fosgenación, por ejemplo a un valor del orden de entre aproximadamente 5 a aproximadamente 11. En distintas realizaciones el fosgeno puede ser introducido a la mezcla de reacción a una velocidad de aproximadamente 0,005 moles de fosgeno por mol de grupo hidroxilo por minuto a aproximadamente 0,2 moles de fosgeno por mol de grupo hidroxilo por minuto. Típicamente un valor objetivo para la cantidad total de fosgeno añadido a la mezcla de reacción es en una realización del orden de entre aproximadamente 100% y aproximadamente 300%, en otra realización del orden de entre aproximadamente 110% y aproximadamente 200%, en otra realización del orden de entre aproximadamente 110% y aproximadamente 170%, y en otra realización del orden de entre aproximadamente 120% y aproximadamente 150% del valor estequiométrico basado en grupos hidroxilo totales. Los grupos hidroxilo son aquellos en compuestos que contienen hidroxilo que comprenden intermedio de poliéster terminado en hidroxilo y cualquier hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi o monosustituido con hidroxilo diferente del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo que puede estar presente en la mezcla de reacción. La velocidad de adición del fosgeno puede ser sustancialmente constante o variable.

En distintas realizaciones del método del invento una base es introducida en la mezcla de reacción simultáneamente con la adición de fosgeno. En ciertas realizaciones, la base y el fosgeno son introducidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno. Esta relación molar puede ser en una realización del orden de entre aproximadamente 1,8 y aproximadamente 2,5 moles de base por mol de fosgeno, en otra realización del orden de entre aproximadamente 1,9 y aproximadamente 2,4 moles de base por mol de fosgeno, y aún en otra realización del orden de entre aproximadamente 1,95 y aproximadamente 2,2 moles de base por mol de fosgeno. Cada relación representa la relación del caudal molar medio sobre el curso de la fosgenación, en que la relación de caudal molar es el caudal molar de la adición de una base dividido por el caudal molar de adición de fosgeno. En otras realizaciones los caudales de fosgeno y de base pueden ser variados durante la fosgenación en tanto en cuanto la relación de caudal molar medio de base a fosgeno sea mantenida dentro del intervalo deseado. La relación de caudal molar medio es en una realización la media de los conjuntos de valores para relaciones de caudal molar durante el curso de la adición de fosgeno. En realizaciones particulares la relación de caudal molar medio puede incluir relaciones de caudal molar que representan excursiones momentáneas e inadvertidas fuera del intervalo deseado siempre que la media de las relaciones de caudal molar esté en el intervalo deseado. Así, la proporción de base empleada de acuerdo con el invento no está, como en la técnica anterior, calculada fundamentalmente para mantener un punto de ajuste de pH establecido, sino en vez de ello para mantener una relación molar establecida con respecto al fosgeno. Se ha descubierto que esto proporcionará inherentemente un pH durante la reacción del orden de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 11.

En distintas realizaciones la relación de base a fosgeno puede ser ventajosamente variada dentro de los límites especificados como puede ser fácilmente determinado mediante experimento. En algunas realizaciones particulares la velocidad de adición tanto de la base como del fosgeno es aumentada, bien de modo continuo o en más de un escalón o en un solo escalón durante el curso de la adición. En otras realizaciones particulares la velocidad de adición tanto de la base como del fosgeno es disminuida o bien de modo continuo o en más de un escalón o en un solo escalón durante el curso de la adición. Cuando la cantidad total de fosgeno ha sido entregada, el fosgeno puede ser interrumpido y, si es necesario, puede ser añadida una base en una cantidad que sea suficiente para conseguir un pH final objetivo, que es en muchas realizaciones del orden de aproximadamente 5,5 a aproximadamente un 11,5, y en algunas realizaciones de entre aproximadamente 7 y aproximadamente 11.

ES 2 290 440 T3

Está también dentro del marco del invento vigilar el pH de la reacción y ajustar la relación de tasa molar de base a fosgeno durante el curso de la adición de fosgeno a fin de evitar excursiones de pH excesivamente bajas (por ejemplo, un pH por debajo de 5 a 6 aproximadamente). Esto puede hacerse por razones de seguridad. Si se desea, la relación de tasa molar de base a fosgeno puede ser momentáneamente aumentada en algunas realizaciones a un valor del orden de entre aproximadamente 2,5 y aproximadamente el 4 con el fin de llevar el pH de la reacción al intervalo deseado. Esto es a veces necesario, por ejemplo en una realización particular, después de haber sido entregado al menos aproximadamente un mol de fosgeno por mol de equivalente de bisfenol a la mezcla de reacción. Inversamente, si el pH excede de un valor objetivo elevado (por ejemplo, un pH por encima de aproximadamente 9,5 para fosgenación de copoliéstercarbonato) la relación de base puede ser momentáneamente disminuida a un valor del orden de 0 a aproximadamente 2,0. Con experimentación mínima, un intervalo adecuado de relaciones de base a fosgeno puede ser encontrado de tal modo que no sea a menudo necesario desviarse de una relación de base a fosgeno constante. Se ha observado también que debido a que la prestación del electrodo de pH bajo condiciones interfaciales es a menudo pobre, puede ser a menudo preferible basarse en mediciones de caudal en vez de en mediciones de pH para control de la adición de base. Sin embargo, en algunas realizaciones, puede ser ventajoso emplear un simple esquema en el que el pH es vigilado y la relación de base a fosgeno es ajustada basada en el pH medido. Por ejemplo, está dentro del marco de este invento tener un sistema en el que la relación de tasa molar de base a fosgeno durante la fosgenación es del orden de aproximadamente 1,9 a 2,4 para un pH medido en el intervalo de 7,5-9,0, y en el intervalo de aproximadamente 2,4-4 para pH medido por debajo de 7,5, y del orden de aproximadamente 0-1,9 para el pH medido por encima de 9,0. Relaciones exactas de intervalos de pH pueden ser fácilmente determinados por experimento.

Es a veces deseable conducir una operación de fosgenación posterior a la reacción después de que el proceso de fosgenación inicial ha sido completado. Tal operación puede ser conducida por ejemplo debido a que la reacción de fosgenación inicial es juzgada como incompleta basado en un análisis cualitativo o cuantitativo de una muestra del producto. Por ejemplo, el producto pueda mostrar grupos hidroxilo fenólicos sin reaccionar. Métodos analíticos apropiados, tales como los de la detección de grupos hidroxilo sin reaccionar, son bien conocidos para los expertos en la técnica. Fosgenaciones posteriores a la reacción pueden ser conducidas bajo control de pH tradicional o bajo la adición de base de relación controlada. Si se emplea la adición de base de relación controlada, la relación molar puede ser en distintas realizaciones del orden de entre aproximadamente 1,8 y aproximadamente 4,0 moles de base por mol de fosgeno. La cantidad de fosgeno añadida en cualquier fosgenación posterior a la reacción opcional es en una realización del orden de entre aproximadamente 1% y aproximadamente 25%, en otra realización del orden de entre aproximadamente 2% y aproximadamente 20%, y en otros realización del orden de aproximadamente 5% y aproximadamente 15% de la cantidad estequiométrica basada en los grupos hidroxilo inicialmente presentes antes de la fosgenación inicial. En algunas realizaciones una cantidad arbitraria de fosgeno posterior a la reacción es añadida, siendo fácilmente determinada la cantidad necesaria para reaccionar con grupos hidroxilo sin reaccionar mediante experimento.

En otras realizaciones del invento la base y el fosgeno son introducidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno durante un período de tiempo en la realización de al menos aproximadamente el 60% de la adición de fosgeno total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 70% de la adición de fosgeno total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 80% de la adición de fosgeno total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 90% de la adición de fosgeno total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 94% de la adición de fosgeno total, en otra realización durante al menos aproximadamente el 98% de la adición de fosgeno total, y en otra realización durante más del 98% de la adición de fosgeno total, y en otra realización durante esencialmente el 100% de la adición de fosgeno total. En otras realizaciones caudales de fosgeno y de base pueden ser variados durante la fosgenación en tanto en cuanto la relación de caudal molar medio de base a fosgeno sea mantenida a un valor sustancialmente constante durante un período de tiempo en una realización de al menos aproximadamente el 60% de la adición de fosgeno total, en otra realización de al menos aproximadamente el 70% de la adición de fosgeno total, en otra realización de al menos aproximadamente el 80% de la adición de fosgeno total, en otra realización de al menos aproximadamente el 90% de la adición de fosgeno total, en otra realización de al menos aproximadamente el 94% de la adición de fosgeno total, en otra realización de al menos aproximadamente el 98% de la adición de fosgeno total, y en otra realización durante más del 98% de la adición de fosgeno total.

El copoliéstercarbonato de bloque puede ser usado en solución o transferido por cualquier procedimiento conveniente a algún otro disolvente para su uso. En algunas realizaciones el copoliéstercarbonato es recubierto y aislado de la solución por procedimientos tradicionales. Estos pueden incluir, por ejemplo, al menos una operación seleccionada del grupo que consiste en precipitación anti-disolvente, lavado, secado y desvolatilización-peletización o formación de película mediante extrusión.

Los copoliéstercarbonatos de bloque hechos por el método del presente invento tienen en una realización menos de aproximadamente 100 ppm, en otra realización menos de aproximadamente 50 ppm y aún en otra realización menos de aproximadamente 20 ppm de grupos terminales fenólicos. Dichos copolímeros contienen en una realización menos de aproximadamente 50 ppm y en otra realización menos de aproximadamente 25 ppm de fracción libre de 1,3-dihidroxibenceno. Los copolímeros tienen en una realización menos de aproximadamente 2000 ppm, en otras realizaciones menos de aproximadamente 500 ppm, en otra realización menos de aproximadamente 200 ppm, en otra realización menos de aproximadamente 100 ppm, y aun en otra realización menos de aproximadamente 50 ppm de grupos terminales de ácido carboxílico. En algunas realizaciones los copoliéstercarbonatos tienen concentración del grupo terminal de ácido carboxílico en un intervalo de entre 0 ppm y aproximadamente 100 ppm. La concentración de grupos terminales de ácido carboxílico en los copoliéstercarbonatos es típicamente menor que la presente en el

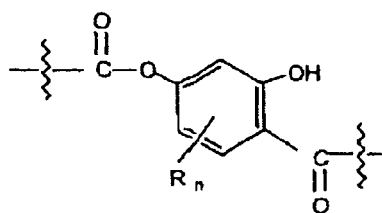
intermedio de poliéster terminado en hidroxilo. Los grupos terminales de ácido carboxílico en dicho intermedio de poliéster puedan reaccionar con el precursor de carbonato en la operación de síntesis de copoliéstercarbonato. Por ejemplo, cuando el fosgeno es el precursor de carbonato, los grupos de ácido carboxílico pueden reaccionar para formar cloruros de ácido carboxílico que puedan reaccionar a continuación con cualesquiera grupos fenólicos presentes, por ejemplo grupos terminales fenólicos en el intermedio de poliéster y cualquier fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo libre, por ejemplo restante de la síntesis de poliéster terminado en hidroxilo o añadido subsiguientemente.

En los métodos de fabricar copoliéstercarbonatos en el presente invento puede haber presente después de la fosgenación algún intermedio de poliéster que esté limitado de forma no covalente a una fracción de carbonato. Por ejemplo puede haber presente en la mezcla de reacción de fosgenación al menos una parte de intermedio de poliéster que posee grupos terminales que no son reactivos con el precursor de carbonato. Ejemplos ilustrativos de tales grupos terminales pueden incluir ácido carboxílico o cloruro de ácido carboxílico o especies de extremo cubierto con cualquier grupo funcional. Por ello, en otra de sus realizaciones el presente invento comprende un método para fabricar copoliéstercarbonatos del invento en combinación con un poliariolato que contiene unidades estructurales que comprenden aquellos de los bloques de poliariolato en el copoliéstercarbonato, estando hecho dicho poliariolato en el mismo proceso que dicho copoliéstercarbonato. Cuando se desea aislar sustancialmente copoliéstercarbonato puro, entonces el nivel de dicho poliariolato presente en el copoliéstercarbonato es en la realización menor de aproximadamente 20% en peso, en otra realización menor de aproximadamente 10% en peso y aún en otra realización menor de aproximadamente 4% en peso de copoliéstercarbonato. En realizaciones particulares el nivel de dicho poliariolato es menor de aproximadamente 1% en peso de copoliéstercarbonato aislado sustancialmente. Cuando se desea preparar una mezcla de copoliéstercarbonato con poliariolato mediante métodos como se ha descrito aquí, entonces las proporciones de los copoliéstercarbonatos en tales mezclas son típicamente de hasta aproximadamente 80% en peso de la composición siendo el resto poliariolato.

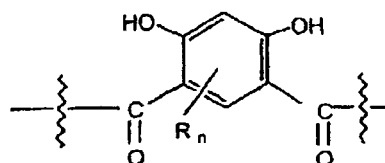
Cuando la síntesis de copoliéstercarbonato es realizada en presencia de al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo diferente del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo, entonces puede formarse un policarbonato que no está limitado de modo covalente a intermedio de poliéster. En una realización en la que al menos dos fracciones de hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxilo diferentes del intermedio de poliéster terminado en hidroxilo están presentes, entonces se puede formar un polímero de policarbonato. En una realización particular, en la que una fracción de 1,3-dihidroxibenceno está presente junto con un segundo hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo, entonces un copolímero de policarbonato puede formar con unidades estructurales derivadas tanto de la fracción de 1,3-dihidroxibenceno como del segundo hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo. Por ello, en otra de sus realizaciones el presente invento comprende dichos copoliéstercarbonatos en combinación con al menos un policarbonato, estando hecho dicho policarbonato en el mismo proceso que la operación de formación de bloque de carbonato de dicha síntesis de copoliéstercarbonato. En una realización particular es formado un policarbonato que contiene unidades estructurales que comprenden aquellos de los bloques de policarbonato en el copoliéstercarbonato. En otra realización particular es formado un policarbonato que contiene unidades estructurales que comprenden aquellos de los bloques de policarbonato en el copoliéstercarbonato y los derivados de cualquier segundo hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo presente en la mezcla de reacción. En otra realización particular, es formado un policarbonato que comprende unidades estructurales derivadas de una fracción de 1,3-dihidroxibenceno. Aún en otra realización particular es formado un policarbonato que comprende unidades estructurales derivadas de una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y bisfenol A. Cuando se desea aislar copoliéstercarbonato sustancialmente puro, entonces el nivel de dicho policarbonato presente en el copoliéstercarbonato es en algunas realizaciones menor de aproximadamente 20% en peso, en otras realizaciones menor de aproximadamente 10% en peso y aún en otras realizaciones menor de aproximadamente 4% en peso de copoliéstercarbonato. En otras realizaciones particulares el nivel de dicho policarbonato es menor de aproximadamente 2% en peso de copoliéstercarbonato aislado sustancialmente puro. Cuando se desea preparar una mezcla de copoliéstercarbonato con al menos un policarbonato mediante síntesis por métodos del invento, entonces al menos un policarbonato en las mezclas puede ser preparado esencialmente de modo simultáneo con la formación de bloque de carbonato en la síntesis de copoliéstercarbonato. Alternativamente, al menos un policarbonato en las mezclas puede ser preparado después de que la formación del copoliéstercarbonato de bloque es el menos parcial o esencialmente completada, por ejemplo, en una opción, a través de la adición de componentes adicionales que comprenden fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxilo, precursor de carbonato y, opcionalmente tapón de cadena. Las proporciones de los copoliéstercarbonatos en tales mezclas son determinadas principalmente por las proporciones resultantes de bloques de arilato, que comprenden las entidades que mejoran la resistencia a la intemperie activa, proporciones típicas que proporcionan aproximadamente 10 a 50% en peso de bloques de arilato en la mezcla. Típicamente mezclas de copoliéstercarbonato con hasta aproximadamente 95% en peso de policarbonato pueden ser preparadas mediante síntesis por métodos del invento. En una realización particular mezclas de copoliéstercarbonato que comprenden bloques de carbonato de bisfenol A pueden ser preparadas junto con el bisfenol A que comprende policarbonato mediante síntesis por métodos del invento en presencia de fosgeno.

Se cree que la resistencia a la intemperie y ciertas otras propiedades beneficiosas de los que copoliéstercarbonatos del invento son atribuibles, al menos en parte, a la ocurrencia de redistribuciones de Fries inducidas térmica o fotoquímicamente de bloques de arilato para producir fracciones de o-hidroxibenzofenona o análogas de las mismas que sirven como estabilizadores para la radiación UV. Más particularmente, al menos una parte de los miembros de la cadena de arilato pueden redistribuirse para producir miembros de cadena con al menos un grupo hidroxilo orto a al menos un grupo cetona. Tales miembros de cadena redistribuidos son típicamente miembros de cadena del tipo de o-hidroxilo-

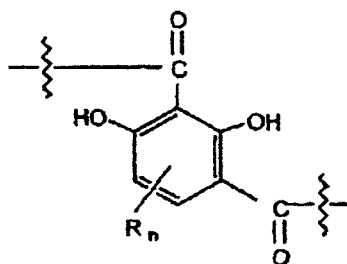
benzofenona, que a menudo comprenden una o más de las siguientes fracciones estructurales (como se ha ilustrado para copoliester carbonatos que comprenden miembros de cadena derivados de una mezcla de ácidos iso- y tereftálico y residuos de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi derivados de al menos una fracción de resorcinol):



15 **Formula (XVIII)**



25 **Formula (XIX)**



Formula (XX)

40 en la que R y n son como se ha definido previamente en la fórmula (XIV). Se ha considerado también introducir fracciones de los tipos ilustrados en las fórmulas (XVIII) (XIX), y (XX) mediante síntesis y polimerización de monómeros apropiados en copoliester carbonatos fabricados por el método del presente invento. En distintas realizaciones particulares el presente invento proporciona, copoliester carbonatos térmicamente estables que comprenden unidades estructurales representadas por fórmulas (III) y (XVIII), en el que la relación molar de unidades estructurales representadas por la fórmula (III) a unidades estructurales representadas por la fórmula (XVIII) oscila en una realización desde aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:1, y en otra realización desde aproximadamente 99:1 a aproximadamente 80:20.

45

50

55

60

65

Artículos que comprenden un copoliester carbonato fabricado por el método del invento son otra realización del presente invento. En distintas realizaciones artículos multicapa pueden comprender el copoliester carbonato, por ejemplo en mezcla con aditivos conocidos en la técnica, tales como protectores de UV tradicionales, para usar por ejemplo en aplicaciones tales como moldeo por inyección, termoformado, decoración en molde, y aplicaciones similares. En otras realizaciones artículos del presente invento son artículos multicapa que comprende dos o más capas, típicamente en contacto contiguo superpuestas entre sí. En distintas realizaciones artículos multicapa comprenden una capa de sustrato que comprende al menos un polímero termoplástico, polímero termoendurecible, material celulósico, vidrio, cerámica, o metal, y al menos una capa de revestimiento sobre ellos, comprendiendo dicha capa de revestimiento un copoliester carbonato producido por el método del invento. Opcionalmente, los artículos multicapa a pueden comprender además una capa intermedia, por ejemplo una capa intermedia de adhesivo (o capa de unión), entre cualquier capa de sustrato y cualquier capa o película de revestimiento que comprende un copoliester carbonato producido por el método del invento. Artículos multicapa del invento incluyen, pero no están limitados a aquellos que comprenden una capa de sustrato y la capa de revestimiento que comprende un copoliester carbonato fabricado por el método del invento; aquellos que comprenden una capa de sustrato con una capa de revestimiento que comprende dicho copoliester carbonato en cada lado de dicha capa de sustrato; y aquellos que comprenden una capa de sustrato y al menos una capa de revestimiento que comprende un copoliester carbonato producido por el método del invento con al menos una capa intermedia entre una capa de sustrato y una capa de revestimiento. Cualquier capa intermedia puede ser transparente y/o puede contener un aditivo, por ejemplo un colorante o material decorativos tal como gránulo metálico. Si se desea, una capa superior puede ser incluida sobre la capa de revestimiento que comprende un copoliester carbonato fabricado por el método del invento, por ejemplo para proporcionar resistencia a la abrasión o al rayado. En una reali-

ES 2 290 440 T3

zación la capa de sustrato, la capa de revestimiento que comprende un copoliéstercarbonato producido por el método del invento, y cualesquiera capas intermedias o capas colocadas sobre el revestimiento están en contacto contiguo superpuesto entre sí. En cualquier realización una capa de copoliéstercarbonato puede comprender aditivos conocidos en la técnica para usar con copoliéstercarbonatos o policarbonatos tradicionales como incluyendo protectores de UV tradicionales, estabilizadores de calor, adyuvantes de flujo, lubricantes, tintes, pigmentos, y similares.

Artículos multicapa representativos que pueden ser hechos y que comprenden composiciones del invento incluyen aviones, automóviles, camiones, vehículos militares (incluyendo automóviles, aviones, y vehículos acuáticos), y componentes exteriores e interiores de motocicletas, incluyendo paneles, paneles de lunetas, paneles de balancines, embellecedores, guardabarros, puertas, tapas de cubierta, tapas de maletero, capotas, capos, techos, parachoques, salpicadero, rejillas, carcasas de los espejos, apliques de soporte, revestimientos o guarniciones, molduras laterales, tapas de ruedas, tapacubos, manijas de las puertas, alerones aerodinámicos, marcos de ventanas, biseles de los faros delanteros, faros delanteros, luces traseras, carcasas de luces traseras, biseles de luces traseras, recintos de placas de matrícula, portaequipajes y estribos; recintos, carcasas, paneles, y partes para vehículos y dispositivos de exterior; recintos para dispositivos eléctricos y de comunicación; muebles de exterior; barcos y equipamiento marino, incluyendo adornos, recintos y carcasas; carcasas de motor fueraborda; carcasas de rastreadores de profundidad, vehículos acuáticos personales, motos acuáticas, piscinas, saunas o "spas"; bañeras con agua caliente; escalones, cubiertas de escalones; aplicaciones de edificación y construcción tales como acristalamiento, techos, ventanas, suelos, suministros o tratamientos decorativos para ventanas; cubiertas de vidrios tratado para cuadros, pinturas, póster y elementos de exhibición similares; lentes ópticas; lentes oftálmicas; lentes oftálmicas correctoras; lentes oftálmicas implantables; paneles de pared, y puertas; gráficos protegidos; señales de exterior de interior; recintos, alojamientos, paneles, y partes cajeros automáticos (AT()); recintos, alojamientos, paneles, y partes para tractores para césped y jardín, cortacésped, y herramientas, incluyendo herramientas para césped y jardín; adornos de puertas y ventanas; equipamientos de deportes y juguetes; recintos, carcasas, paneles, y partes de motos de nieve; paneles y componentes de vehículos recreativos; equipamiento de campos de juego; artículos hechos de combinaciones de plástico y madera; marcadores de recorridos de golf; cubiertas de cavidades de utilidad; carcasas de ordenadores; carcasas de ordenadores de sobremesa; carcasas de ordenadores portátiles; carcasas de ordenadores portátiles; carcasas de ordenadores de mano; carcasas de monitores; carcasas de impresoras; teclados; carcasas de máquinas de fax; carcasas de fotocopadoras; carcasas de teléfonos; carcasas de teléfonos móviles; carcasas de emisores de radio; carcasas de receptores de radio; luminarias; pantallas de iluminación; carcasas de dispositivos de enlace de red; carcasa de transformadores; carcasas de acondicionadores de aire; almohadillado o asientos para transporte público; almohadillado o asientos para trenes, suburbanos o autobuses; carcasas de contadores; carcasas de antenas; revestimiento para antenas parabólicas; cascos revestidos y equipo protector de personal; textiles sintéticos o naturales revestidos; impresiones fotográficas y película fotográfica revestida; artículos pintados revestidos; artículos teñidos revestidos; artículos fluorescente revestidos; artículos de espuma revestidos; y obligaciones similares. El invento considera además operaciones de fabricación adicional sobre dichos artículos, tales como, pero no limitados a, moldeo, decoración en el molde, cocido en un horno de pintura, estratificado y/o termoformado.

Sin más elaboración, se cree que un experto en la técnica puede, usando esta descripción, utilizar el presente invento de su extensión más completa. Los siguientes ejemplos están incluidos para proporcionar un guiado adicional a los expertos en la técnica para poner en práctica el invento reivindicado. Los ejemplos proporcionados son simplemente representativos del trabajo que contribuye a la enseñanza de la presente aplicación. Consiguientemente estos ejemplos no están destinados a limitar el invento, como se ha definido en las reivindicaciones adjuntas, de ninguna manera.

Ejemplo 1 Y Ejemplo comparativo 1

Un reactor de lotes de 1100 litros fue equipado con un agitador, un condensador de reflujo, medios para introducir fosgeno y solución acuosa cáustica, electrodo de pH, y un bucle de recirculación. Este reactor fue usado para sintetizar lotes de copoliéstercarbonatos a partir de resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno. La reacción de síntesis comprendía dos operaciones principales. La primera operación comprendía carga el reactor con una solución acuosa de resorcinol, diclorometano, fenol y catalizador de trietilamina. Las formulaciones para estas reacciones están todas en la Tabla 1. Una mezcla 50:50 de dicloruro de ácido isoftálico y dicloruro de ácido tereftálico (66 Kg.; fundido) fue añadida durante 15 minutos con adición concurrente de 49,3 Kg., 50% en peso de solución NaOH. Al final de la adición de cloruro de ácido, el pH fue mantenido aproximadamente a 7,5-8,5 durante aproximadamente 3-10 minutos. Esto requiso otros 2,58, Kg al 50% en peso de solución NaOH. La primera operación fue común tanto al ejemplo del invento como al ejemplo comparativo.

En la segunda operación, se añadieron 9,52 Kg de bisfenol A y 148 l de agua al reactor. Se añadió fosgeno a una tasa fija y se añadió solución acuosa cáustica bien bajo control de pH (ejemplo comparativo) o a relaciones molares constantes de base a fosgeno (ejemplo del invento). La relación molar constante de base a fosgeno fue del orden de 2,18 a 2,19. El producto fue analizado para grupos terminales de ácido carboxílico residual (ppm COOH) y grupos terminales fenólicos (ppm OH). Los resultados de estas dos series de reacciones están mostrados en la tabla 2.

ES 2 290 440 T3

TABLA 1

Componente	Ejemplo comp. 1	Ejemplo 1
Resorcinol	39,4 Kg	39,4 Kg
Agua	48,5 Kg	48,5 Kg
Diclorometano	352 litros	352 litros
Fenol	1,38 Kg	1,38 Kg.
Trietilamina	0,66 Kg	0,66 Kg

TABLA 2

Parámetros	Ejemplo comp. 1	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Modo Adición Cáustico	Control pH	Adición de relación	Adición de Relación
Número de lotes	28	61	1
ppm COOH	340±300	66±85	<10
ppm OH	508±253	38±37	34
Fosgeno requerido (Exceso en %)	200±60	94±17	83

La Tabla 2 muestra que usando una adición de cáustico de relación para la operación de fosgenación en el Ejemplo 1 se reducen significativamente tanto los niveles de ácido residual como los de grupos terminales fenólicos residuales así como la variabilidad de estos valores. Además la cantidad de fosgeno en exceso requerida con adición de cáustico de relación en el Ejemplo 1 fue significativamente menor que la requerida con la adición de cáustico de control de pH en el Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplo 2

Un copoliéstercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. En la segunda operación, se añadieron 9,52 Kg de bisfenol A y 148 l de agua al reactor. Se añadió fosgeno a una tasa fija y se añadió solución cáustica acuosa a relaciones molares constantes de base a fosgeno siendo ajustada la relación si el pH de la reacción excedía de 9,0 o caía por debajo de 7,5 (ejemplo del invento). La relación molar constante de base a fosgeno estaba en el orden de 2,18 a 2,19. Si el pH excedía de 9,0 el caudal de cáustico o de fosgeno era ajustado para dar una relación de 1,63 a 1,64 y si el pH caía por debajo de 7,5 el caudal de fosgeno o cáustico era ajustado para dar una relación de 2,73 a 2,74. Estas relaciones fueron mantenidas hasta que la medición del pH estaba entre 7,5 a 9,0, en cuyo momento el flujo de fosgeno o cáustico fue ajustado para dar una relación del orden de 2,18 a 2,19. El producto fue analizado para grupos terminales de ácido carboxílico residuales (ppm COOH) y grupos terminales fenólicos (ppm OH). Los resultados están mostrados en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra que usar adición de cáustico de relación para la operación de fosgenación reduce significativamente tanto los niveles de terminales de ácido residual como de fenólico residual. Además, la cantidad de fosgeno en exceso requerida con la adición de cáustico de relación fue significativamente menor que la requerida con adición de cáustico de control del pH en el Ejemplo Comparativo 1.

ES 2 290 440 T3

Ejemplo 3

Un copoliestercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se añadieron fosgeno y solución cáustica acuosa a una relación molar constante de base a fosgeno de 1,89. El copoliestercarbonato tenía menos de 25 ppm de grupos terminales fenólicos OH y menos de 25 ppm de grupos terminales de ácido carboxílico.

10 Ejemplo 4

Un copoliestercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se añadieron fosgeno y solución cáustica acuosa a una relación molar constante de base a fosgeno de 1,93. El copoliestercarbonato tenía menos de 25 ppm de grupos terminales fenólicos OH y menos de 25 ppm de grupos terminales de ácido carboxílico.

20 Ejemplo 5

Un copoliestercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se añadieron fosgeno y solución cáustica acuosa a una relación molar constante de base a fosgeno de 2,0. El copoliestercarbonato tenía menos de 25 ppm de grupos terminales fenólicos OH y menos de 25 ppm de grupos terminales de ácido carboxílico.

Ejemplo 6

Un copoliestercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se añadieron fosgeno y solución cáustica acuosa a una relación molar constante de base a fosgeno de 2,07. El copoliestercarbonato tenía menos de 25 ppm de grupos terminales fenólicos OH y menos de 25 ppm de grupos terminales de ácido carboxílico.

Ejemplo comparativo 6

Un copoliestercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se añadieron fosgeno y solución cáustica acuosa a una tasa fija y se añadió una base acuosa en respuesta a medición de pH. La fig. 1 muestra un gráfico de pH medido en función del tiempo para esta reacción de fosgenación. La relación de moles de fosgeno usado a moles de fosgeno requerido por estequiometría en esta reacción fue 3,10.

45 Ejemplo 7

Un copoliestercarbonato fue sintetizado en una mezcla de reacción que comprende resorcinol, dicloruro de ácido isoftálico, y dicloruro de ácido tereftálico, fenol, bisfenol A, y fosgeno de la manera descrita en el Ejemplo 1. Se añadieron fosgeno y solución cáustica acuosa a relaciones molares constantes de base a fosgeno. La Tabla 3 muestra detalles del protocolo de acción de fosgeno.

55

60

65

TABLA 3

Lote #	Kg de fosgeno añadidos inicialmente	Relación de tasa molar de base/fosgeno para fosgeno añadido inicialmente	Moles de fosgeno añadidos por mol de bisfenol A equivalente	Kg de fosgeno añadidos después de la adición inicial	Relación de tasa molar de base/fosgeno para fosgeno añadido después de adición inicial	Kg de fosgeno añadido posteriormente a la reacción	Kg totales de fosgeno añadidos	Moles totales de fosgeno añadidos por mol de bisfenol equivalente
796	12,3	2,18	1,57	1,22	3,03	1,77	15,3	1,95
798	12,9	2,18	1,64	0,39	3,32	2,04	15,3	1,95
799	13,6	2,19	1,73	-	-	-	13,6	1,73
840	15,9	2,19	2,03	-	-	-	15,9	2,03

ES 2 290 440 T3

En el lote 796 de la Tabla la relación de tasa molar de base a fosgeno fue constante a 2,18 durante un período inicial de la reacción correspondiente a 1,57 moles de fosgeno añadidos por mol de bisfenol A equivalente, en el que el bisfenol A equivalente comprende la totalidad de grupos hidroxilo aromáticos en la mezcla de reacción divididos por dos. Después de esta adición de fosgeno inicial, la relación de tasa molar de base a fosgeno fue aumentada a 3,03 para los últimos 1,22 Kg de fosgeno. Finalmente se añadieron 1,77 Kg adicionales de fosgeno en una operación posterior a la reacción. En el lote 798 en la tabla la relación de tasa molar de base a fosgeno fue constante a 2,18 durante un período inicial de la reacción correspondiente a 1,64 moles de fosgeno añadidos por mol de bisfenol A equivalente. Después de esta adición de fosgeno inicial, la relación de tasa molar de base a fosgeno fue aumentada a 3,32 para los últimos 0,39 Kg de fosgeno. Finalmente, se añadieron 2,04 Kg adicionales de fosgeno en una operación posterior a la reacción. En los lotes 799 y 840 en la tabla la relación de tasa molar de base a fosgeno fue constante a 2,19 durante el período completo de la reacción, y no se añadió fosgeno en una operación posterior a la reacción.

La fig. 2 muestra un gráfico de pH medido en función del tiempo para las cuatro reacciones de fosgenación de la Tabla 3 en las que la base acuosa fue añadida a relaciones molares constantes al fosgeno a lo largo de toda la reacción. Puede verse que las fluctuaciones en el pH con el tiempo están sobre un margen menor de lo que se ha visto cuando la base es añadida en respuesta a una medición de pH como se ha mostrado en la fig. 1. La relación de moles de fosgeno usados a moles de fosgeno requeridos por estequiometría en las cuatro reacciones de fosgenación de la Tabla 3 era del orden de 1,68 a 2,01 para las cuatro reacciones. Usando una adición estequiométrica controlada en vez de añadir base en respuesta a una medición de pH permite un uso más eficiente del fosgeno en la reacción de fosgenación.

Aunque el invento ha sido ilustrado y descrito en realizaciones típicas, no está destinado a ser limitado a los detalles mostrados, ya que pueden hacerse distintas modificaciones y sustituciones sin salir de ningún modo del espíritu del presente invento. Como tal, otras modificaciones y equivalencias del invento aquí descrito pueden ocurrírseles a personas expertas en la técnica usando nada más que la experimentación de la rutina, y la totalidad de tales modificaciones y equivalencias se cree que están dentro del espíritu y marco del invento según ha sido definido por las reivindicaciones siguientes.

30

35

40

45

50

55

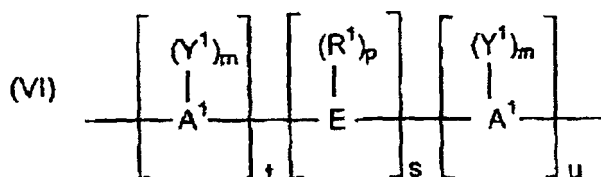
60

65

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un copoliéstercarbonato de bloque que comprende miembros de cadena derivados desde al menos un fracción de hidrocarburo aromático sustituido por dihidroxi y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático, estando dicho polímero sustancialmente libre de enlaces de anhídrido que enlazan al menos dos meros de los segmentos de cadena de poliéster, que comprende las operaciones de: (a) preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo que comprende unidades estructurales derivadas desde al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático; y (b) conducir una reacción del intermedio de poliéster con fosgeno en una mezcla de reacción que comprende agua, un disolvente orgánico sustancialmente inmiscible en agua, y una base en el que la base y el fosgeno son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno hasta que al menos aproximadamente el 60% de la cantidad total de fosgeno ha sido añadido.

2. El método según la reivindicación 1ª, en el que al menos una fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi tiene la estructura HO-D-OH, en la que D es un radical aromático divalente con la estructura de fórmula:



donde A¹ representa un grupo aromático tal como fenileno, bifenileno, naftileno, etc. E es al menos un alquileo, alquilideno o grupo cicloalifático; un enlace que contiene azufre, un enlace que contiene fósforo; un enlace de éter; un grupo carbonilo; un grupo de nitrógeno terciario; o un enlace que contiene silicio; R¹ es hidrógeno o un grupo de hidrocarburo monovalente; Y¹ es seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo de hidrocarburo monovalente, alqueniilo, alilo, halógeno, bromuro, cloruro; nitro; y OR, en el que R es un grupo de hidrocarburo monovalente; "m" representa cualquier entero desde, e incluyendo cero a través del número de posiciones disponibles en A¹ disponibles para sustitución; "p" representa un entero desde e incluyendo cero a través del número de posiciones disponibles en E disponibles para sustitución; "t" representa un entero igual al menos a uno; "s" es o bien cero o bien uno; y "u" representa cualquier entero incluyendo cero.

3. El método según la reivindicación 1ª, en el que la fracción de hidrocarburo aromático sustituido con dihidroxi es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol; 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol; 6,6'-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobiindano; 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol; 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxi-difenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenil)propano; bis(4-hidroxifenil) ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenil sulfona; 2,6-dihidroxi naftaleno; hidroquinona; resorcinol; y resorcinoles sustituidos por C₁₋₃ alquilo.

4. El método según la reivindicación 1ª en el que la fracción de ácido dicarboxílico aromático comprende un dicloruro de ácido dicarboxílico aromático de un diéster de ácido dicarboxílico aromático.

5. El método según la reivindicación 4ª, en el que la fracción de ácido dicarboxílico aromático es un dicloruro de ácido dicarboxílico aromático seleccionado del grupo que consiste en dicloruro de isoftaloilo, dicloruro de tereftaloilo, dicloruro de ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, y mezclas de los mismos; o la fracción de ácido dicarboxílico aromático es un diéster de ácido dicarboxílico aromático seleccionado del grupo que consiste en difenil isoftalato, difenil tereftalato, difenil naftalen-2,6-dicarboxilato, y mezclas de los mismos.

6. El método según la reivindicación 1ª, en el que la reacción de intermedio de poliéster con fosgeno comprende además al menos un catalizador seleccionado del grupo que consiste en aminas terciarias, sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario, sales de hexaalquilguanidinio, y mezclas de las mismas.

7. Un método para preparar un copoliéstercarbonato de bloque que comprende miembros de cadena derivados desde al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y al menos una fracción de ácido de dicarboxílico aromático, estando dicho polímero sustancialmente libre de enlaces de anhídrido que enlazan al menos dos meros de los segmentos de cadena de poliéster, que comprende las operaciones de: (a) preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo que comprende unidades estructurales derivadas desde al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y al menos una fracción de ácido dicarboxílico aromático; y (b) conducir una reacción del intermedio de poliéster con fosgeno en una mezcla de reacción que comprende agua, un disolvente orgánico sustancialmente inmiscible en agua, y una base en el que la base y el fosgeno son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente

ES 2 290 440 T3

constante de base a fosgeno hasta que al menos aproximadamente el 60% de la cantidad total de fosgeno ha sido añadido.

5 8. Un método para preparar un copoliéstercarbonato de bloque que comprende segmentos de bloque de poliéster con miembros de cadena derivados de una mezcla de bicloruro de tereftaloilo y dicloruro de isoftaloilo en una relación molar del orden de aproximadamente 0,4-2,5:1 y resorcinol no sustituido, y segmento de policarbonato con miembro de cadena derivados de al menos un resorcinol no sustituido y bisfenol A; en el que dicho copoliéstercarbonato es sustancialmente libre de enlaces de anhídrido que enlazan al menos dos meros de los bloques de poliéster, que comprende las operaciones de: (a) preparar un intermedio de poliéster con un grado de polimerización de al menos 4; y (b) 10 conducir una reacción del intermedio de poliéster con fosgeno en una mezcla de reacción que comprende agua, diclorometano, al menos un catalizador, y una base, en el que la base y el fosgeno son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno hasta que al menos aproximadamente el 60% de la cantidad total de fosgeno ha sido añadido.

15 9. Un método para preparar un copoliéstercarbonato de bloque que comprende segmentos de bloque de poliéster con miembros de cadena derivados de una mezcla de dicloruro de tereftaloilo y dicloruro de isoftaloilo en una relación molar del orden de aproximadamente 0,4-2,5:1 y resorcinol no sustituido, y segmentos de policarbonato con miembro de cadena derivados de al menos un resorcinol no sustituido y bisfenol A; en el que dicho copoliéstercarbonato es sustancialmente libre de enlaces de anhídrido que enlazan al menos dos meros de los bloques de poliéster, que comprende las operaciones de: (a) combinar al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y al menos un catalizador en una mezcla de agua al menos a un disolvente orgánico sustancialmente inmiscible con agua; (b) añadir a la mezcla desde (a) una relación estequiométrica controlada de al menos un cloruro de ácido y al menos una base al tiempo que se mantiene el pH entre aproximadamente 5 y aproximadamente 8,5, y (c) ajustar el pH de la mezcla de reacción a un valor del orden de aproximadamente 7 y aproximadamente 9 después de la adición completa de cloruro de ácido, y 20 agitar la mezcla de reacción durante un tiempo suficiente para destruir cualesquiera enlaces de anhídrido en la cadena de polímero, preparando así un intermedio de poliéster; y (d) conducir una reacción del intermedio de poliéster con fosgeno en una mezcla de reacción que comprende agua, diclorometano, al menos un catalizador, y una base, en el que la base y el fosgeno son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno del orden de entre aproximadamente 1,8 y aproximadamente 2,5 moles de base por mol de fosgeno durante el proceso de adición. 30

10. Un método para preparar un copoliéstercarbonato sustancialmente libre de enlaces de anhídrido que enlazan al menos dos meros de la cadena de polímero, que comprende las operaciones de: (a) preparar un intermedio de poliéster terminado en hidroxilo en una mezcla de reacción fundida que comprende al menos una fracción de 1,3-dihidroxibenceno y al menos un diariléster de ácido dicarboxílico aromático bajo condiciones de transesterificación, teniendo dicho intermedio de poliéster un grado de polimerización de al menos 4; recuperando el copoliéstercarbonato de la mezcla de reacción; y (b) conducir una reacción del intermedio de poliéster con fosgeno en una mezcla de reacción que comprende agua, diclorometano, al menos un catalizador, y una base, en el que la base y el fosgeno son añadidos simultáneamente a la mezcla de reacción a una relación molar sustancialmente constante de base a fosgeno. 40

45

50

55

60

65

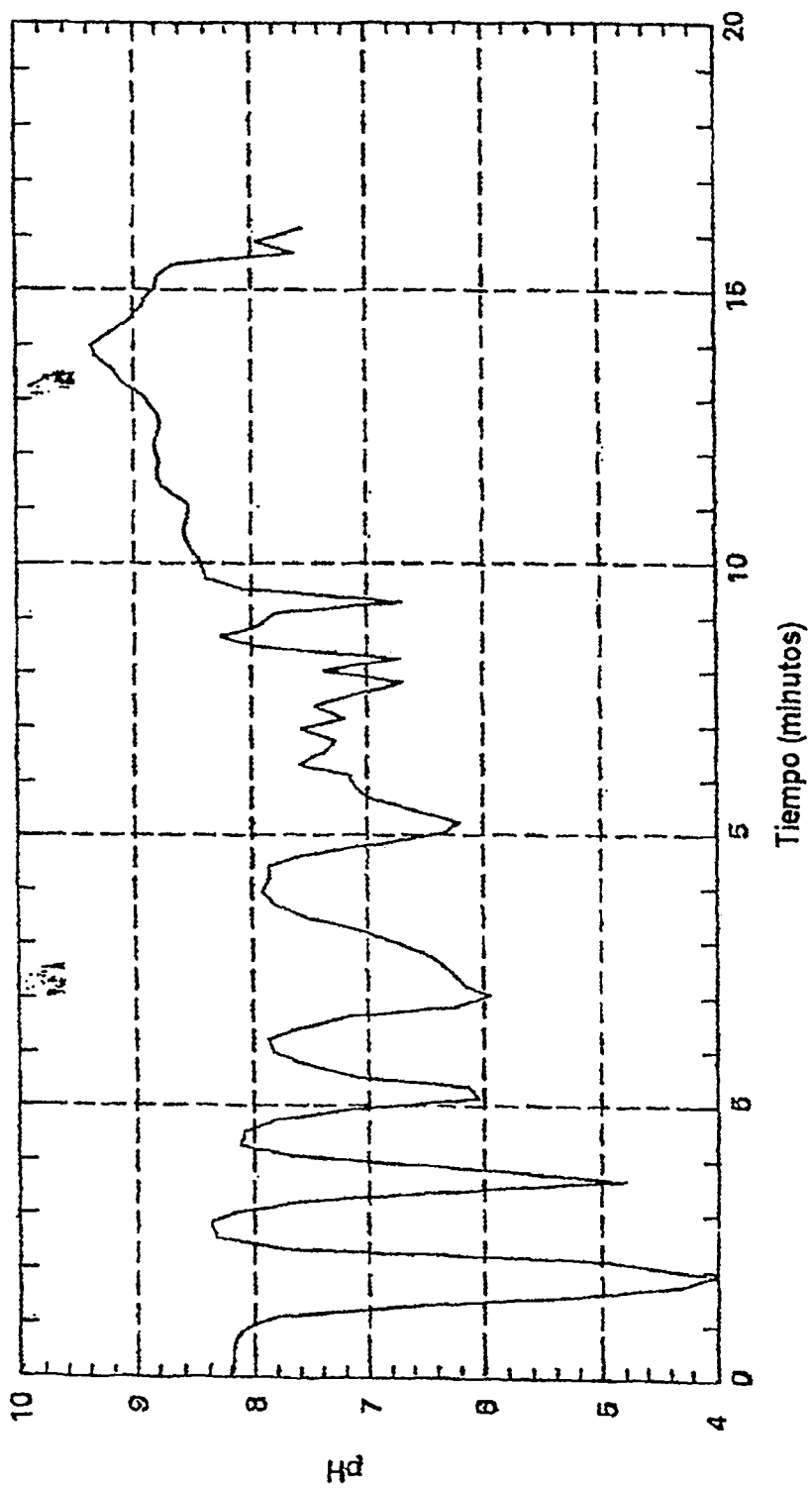


Fig. 1

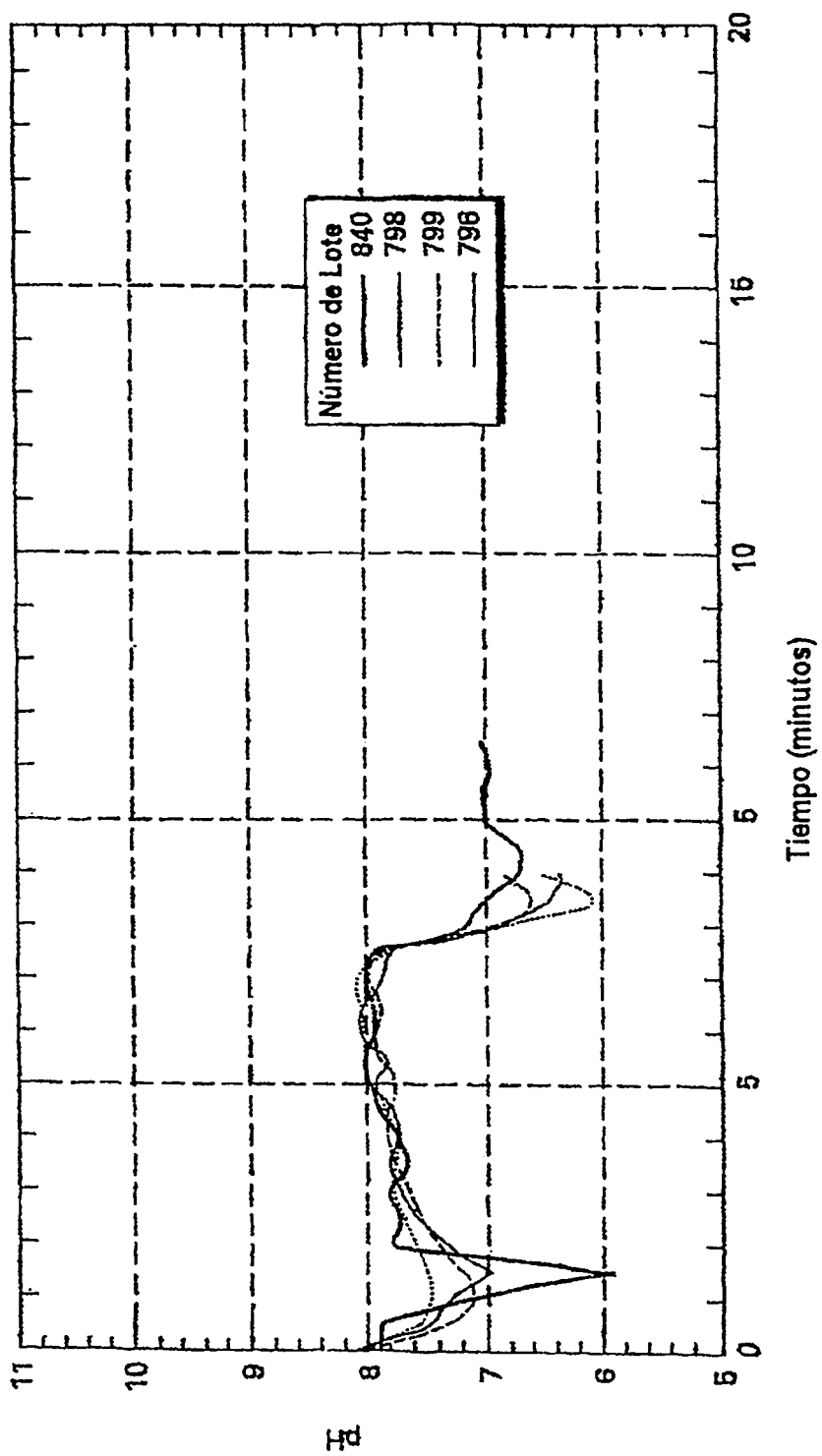


Fig. 2