

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 823 274**

51 Int. Cl.:

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08G 64/02** (2006.01)

**C08K 3/00** (2008.01)

**C09K 11/57** (2006.01)

**C09K 11/77** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2017 PCT/JP2017/011593**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.10.2017 WO17170079**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2017 E 17774620 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3438201**

54 Título: **Aglutinante pirolítico**

30 Prioridad:

**01.04.2016 JP 2016074334**

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

**06.05.2021**

73 Titular/es:

**NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOKYO  
UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND  
TECHNOLOGY (50.0%)  
3-8-1 Harumi-cho Fuchu-shi  
Tokyo 183-8538, JP y  
SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NAKANO, KOJI y  
NISHIOKA, KIYOSHI**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**ES 2 823 274 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**

Aglutinante pirolítico

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un aglutinante descomponible térmicamente que comprende una resina de policarbonato alifático y una composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas.

**10 Antecedentes de la técnica**

En los últimos años, las composiciones de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas que comprenden partículas electroconductoras, cerámica, vidrio, un fósforo, u otras partículas finas inorgánicas dispersas en una resina aglutinante, se han usado para obtener cuerpos sinterizados de diversas formas. Por ejemplo, una composición de pasta que comprende partículas metálicas finas dispersas como partículas electroconductoras se ha usado en la formación de circuitos, etc., sobre un sustrato; una pasta de vidrio que comprende vidrio disperso y una pasta de fósforo que comprende fósforo disperso se han usado en la producción de paneles de visualización de plasma; y una pasta cerámica que comprende cerámica dispersa se ha moldeado en una lámina verde, y después se usa en la producción de un condensador cerámico de múltiples capas o similar.

Convencionalmente, como resinas aglutinantes, se han usado etilcelulosa, polivinilbutiral, poli(metacrilato de metilo), y similares. Para estas resinas aglutinantes, la temperatura de desparafinado para la eliminación por descomposición térmica es tan alta como 300°C o más, y el carbono residual está en una gran cantidad, por lo que se requiere mucha energía en la producción de un artículo moldeado. Además, cuando se manipulan partículas finas inorgánicas, particularmente cuando se manipulan partículas sujetas a reacción con oxígeno, el desparafinado se realiza preferentemente en una atmósfera no oxidativa, en cuyo caso la temperatura requerida para el desparafinado sería aún mayor. A partir de lo anterior, se desea una resina aglutinante para la cual se pueda realizar el desparafinado a una temperatura más baja incluso en una atmósfera no oxidativa, como en una atmósfera oxidativa.

A fin de satisfacer tales demandas, se han realizado estudios con respecto a una resina de policarbonato producida a partir de dióxido de carbono y un epóxido para uso como aglutinante descomponible a baja temperatura, ya que esta resina de policarbonato tiene una temperatura de descomposición tan baja como 200 a 250°C, incluso en una atmósfera no oxidativa. Por ejemplo, la bibliografía de patente (PTL) 1 describe una composición de pasta metálica en la que se usa como aglutinante un carbonato de polipropileno, que es uno de los policarbonatos alifáticos, y de manera similar, PTL 2 describe una pasta cerámica, y PTL 3 describe una pasta de vidrio, respectivamente.

**Listado de referencias****40 Bibliografía de patentes**

PTL: JP 2008 285545 A  
 PTL 1: WO 2012/128028  
 PTL 2: JPH05-24934A  
 PTL 3: JP2011-178606A

**Bibliografía no de patente**

NPL 1: RSC Adv., 2015, 5, 32092-32095

**Sumario de la invención****Problema técnico**

55 Sin embargo, en los últimos años existen unas demandas crecientes en la conservación de energía. Asimismo, por ejemplo, cuando se intenta formar un circuito usando una pasta de metal sobre un sustrato plástico, existe un problema por resolver; es decir, un sustrato plástico tiene una temperatura resistente al calor menor que la temperatura de descomposición de una resina aglutinante, lo que hace imposible formar un circuito.

60 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un aglutinante descomponible térmicamente para el que se puede realizar el desparafinado a bajas temperaturas, y proporcionar una composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas.

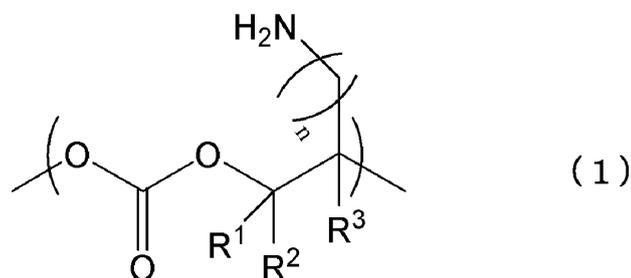
Solución al problema

Como resultado de una exhaustiva investigación para lograr el objetivo anterior, los presentes inventores encontraron que una resina de policarbonato alifático que comprende una unidad constituyente específica que presenta un grupo amino en la cadena lateral exhibe propiedades descomponibles a bajas temperaturas. Los inventores llevaron a cabo además una exhaustiva investigación para descubrir que cuando esta resina de policarbonato alifático se usa como un aglutinante descomponible térmicamente, el desparafinado se puede realizar suficientemente incluso a una temperatura de sinterización de 160°C o menor. De este modo, se ha completado la presente invención.

Aunque un policarbonato alifático que presenta grupos amino en cadenas laterales ya ha sido sintetizado por Pengfei Song et al. (Bibliografía 1 no de patente (NPL)), no se ha dado a conocer ningún informe sobre los comportamientos de descomposición térmica del mismo.

La presente invención comprende, por ejemplo, la materia objeto de los siguientes puntos.

Punto 1. Un aglutinante descomponible térmicamente que comprende una resina de policarbonato alifático que comprende una unidad constituyente representada por la fórmula (1):



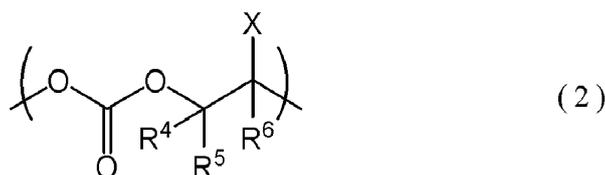
en el que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, y

n es 1 o 2.

Punto 2. El aglutinante descomponible térmicamente según el punto 1, en el que el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) es 0.001 a 30% en moles, basado en todas las unidades constituyentes que constituyen la resina de policarbonato alifático.

Punto 3. El aglutinante descomponible térmicamente según el punto 1 o 2, en el que la resina de policarbonato alifático comprende además una unidad constituyente representada por la fórmula (2):



en el que

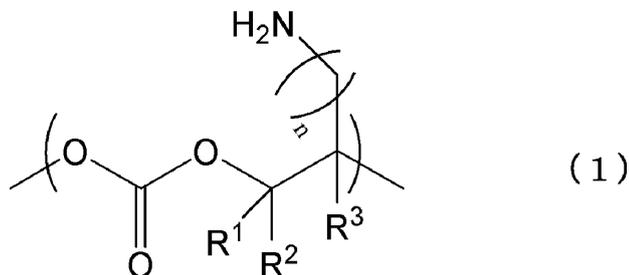
R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, en el que dos grupos de entre R<sup>4</sup> a R<sup>6</sup>, tomados junto con el átomo de carbono o átomos de carbono a los que están unidos estos grupos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, y X representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que presenta 3 a 12 átomos de carbono, un grupo que contiene enlaces éter, un grupo que contiene enlaces éster, o un grupo alilo.

Punto 4. El aglutinante descomponible térmicamente según uno cualquiera de los puntos 1 a 3, que presenta un porcentaje de pérdida de masa de 90% o más después de mantenerse a 160°C durante 1 hora en una medición de análisis termogravimétrico.

Punto 5. Una composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas, que comprende:

una resina de policarbonato alifático que comprende una unidad constituyente representada por la fórmula (1):

5



en la que

10  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, y

15  $n$  es 1 o 2 (preferentemente la resina de policarbonato alifático de uno cualquiera de los puntos 1 a 3);  
partículas finas inorgánicas; y

un disolvente.

20 Punto 6. La composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas según el punto 5, en la que la resina de policarbonato alifático está presente en una cantidad de 0.001 a 20 partes en masa, basada en 100 partes en masa de las partículas inorgánicas finas.

25 Punto 7. La composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas según el punto 5 o 6, en la que las partículas finas inorgánicas comprenden por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en partículas electroconductoras, polvos cerámicos, polvos de vidrio, y partículas finas de fósforo inorgánicas.

#### Efectos ventajosos de la invención

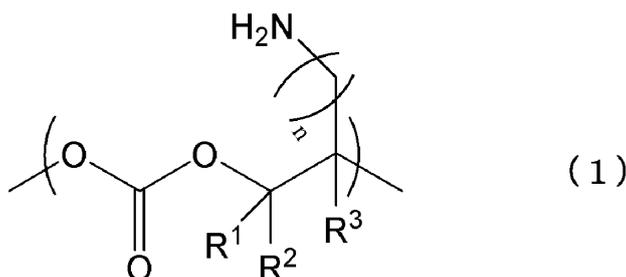
30 El aglutinante descomponible térmicamente según la presente invención comprende, como componente esencial, una resina de policarbonato alifático, que es descomponible térmicamente a bajas temperaturas; así, el desparafinado se puede realizar a baja temperatura. Por esta razón, se logran efectos, de modo que es posible una conservación sustancial de energía, y es posible la sinterización en un sustrato de resina que presenta una  
35 baja resistencia al calor. Además, la resina de policarbonato alifático puede someterse a desparafinado incluso en una atmósfera no oxidativa; así, por ejemplo, una pasta de partículas finas inorgánicas dispersas que comprende la resina de policarbonato alifático y partículas finas inorgánicas puede someterse a desparafinado en una atmósfera no oxidativa.

#### **Breve descripción de los dibujos**

40 La figura 1 es una gráfica que muestra las curvas de TG de la resina de policarbonato alifático obtenida en el ejemplo 1a y la resina de policarbonato alifático obtenida en el Ejemplo 1 comparativo.

#### **Descripción de formas de realización**

45 El aglutinante descomponible térmicamente según la presente invención comprende, como componente esencial, una resina de policarbonato alifático que comprende una unidad constituyente representada por la siguiente fórmula (1) (puede denominarse "la resina de policarbonato alifático de la presente invención").



En la fórmula,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, y  $n$  es 1 o 2. La unidad constituyente representada por la fórmula (1) tiene un grupo amino unido al grupo metileno o etileno en la cadena lateral, logrando así la descomposición de la resina de policarbonato alifático a baja temperatura.

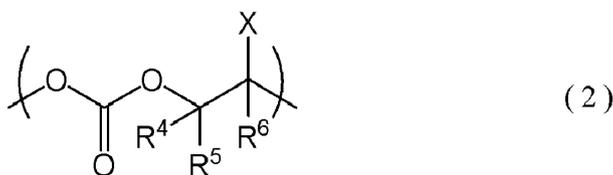
Como se señala anteriormente,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes. Específicamente, es posible que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  sean todos idénticos, que  $R^1$  y  $R^2$  sean idénticos mientras que  $R^3$  es diferente, que  $R^2$  y  $R^3$  sean idénticos mientras que  $R^1$  es diferente, o que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  sean todos diferentes.

El número de átomos de carbono del grupo alquilo representado por  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10), y preferentemente 1 a 4. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido. Los ejemplos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo *sec*-butilo, un grupo *terc*-butilo, un grupo *n*-pentilo, un grupo *n*-hexilo, un grupo *n*-heptilo, un grupo *n*-octilo, un grupo *n*-nonilo, un grupo *n*-decilo, y similares. El grupo alquilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 2, 3, o 4 sustituyentes) seleccionados, por ejemplo, de un grupo alcoxi, un grupo éster, un grupo sililo, un grupo sulfanilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo sulfo, un grupo formilo, un grupo arilo, un átomo de halógeno, y similares. Cuando el grupo alquilo está sustituido con un sustituyente, el sustituyente está unido preferentemente al carbono terminal del grupo alquilo.

El número de átomos de carbono del grupo arilo representado por  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es 6 a 20 (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, o 20), y preferentemente 6 a 14. Los ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo indenilo, un grupo naftilo, un grupo tetrahidronaftilo, y similares. El grupo arilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 2, 3, o 4 sustituyentes) seleccionados, por ejemplo, de grupos alquilo (por ejemplo, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo *n*-propilo, un grupo isopropilo, un grupo *n*-butilo, un grupo *sec*-butilo, y un grupo *terc*-butilo), otros grupos arilo (por ejemplo, un grupo fenilo y un grupo naftilo), un grupo alcoxi, un grupo éster, un grupo sililo, un grupo sulfanilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo sulfo, un grupo formilo, un átomo de halógeno, y similares.

Resulta preferido que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  anteriores sean idénticos o diferentes, y cada uno represente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono (preferentemente un grupo alquilo no sustituido que presenta 1 a 4 átomos de carbono). En particular,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  representa cada uno preferentemente un átomo de hidrógeno.

La resina de policarbonato alifático de la presente invención puede consistir solo en la unidad constituyente representada por la fórmula (1). Sin embargo, además de la unidad constituyente representada por la fórmula (1), la resina de policarbonato alifático de la presente invención asimismo comprende preferentemente una unidad constituyente representada por la fórmula (2):



en la que  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, en la que dos grupos de entre  $R^4$  a  $R^6$ , tomados junto con el átomo de carbono o átomos de carbono a los que están unidos estos grupos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, y

$X$  representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que presenta 3 a 12 átomos de carbono, un grupo que contiene enlaces éter, un grupo que contiene enlaces éster, o un grupo alilo.

Como se señala anteriormente,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son idénticos o diferentes. Específicamente, es posible que  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  sean todos idénticos, que  $R^4$  y  $R^5$  sean idénticos mientras que  $R^6$  es diferente, que  $R^5$  y  $R^6$  sean idénticos mientras que  $R^4$  es diferente, o que  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  sean todos diferentes.

5 El número de átomos de carbono del grupo alquilo representado por  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10), y preferentemente 1 a 4. El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido. Los ejemplos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo terc-butilo, un grupo n-pentilo, un grupo n-hexilo, un grupo n-heptilo, 10 un grupo n-octilo, un grupo n-nonilo, un grupo n-decilo, y similares. El grupo alquilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 2, 3, o 4 sustituyentes) seleccionados, por ejemplo, de un grupo alcoxi, un grupo éster, un grupo silito, un grupo sulfanilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo sulfo, un grupo formilo, un grupo arilo, un átomo de halógeno, y similares. Cuando el grupo alquilo está sustituido con un sustituyente, el sustituyente está unido preferentemente al carbono terminal del grupo alquilo.

15 El número de átomos de carbono del grupo arilo representado por  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es 6 a 20 (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, o 20), y preferentemente 6 a 14. Los ejemplos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo indenilo, un grupo naftilo, un grupo tetrahidronaftilo, y similares. El grupo arilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes (por ejemplo, 2, 3, o 4 sustituyentes) seleccionados, por ejemplo, de grupos alquilo, tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo sec-butilo, y un grupo terc-butilo, otros grupos arilo, tales como un grupo fenilo y un grupo naftilo, un grupo alcoxi, un grupo éster, 20 un grupo silito, un grupo sulfanilo, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo sulfo, un grupo formilo, un átomo de halógeno, y similares.

25 Resulta preferido que  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  anteriores sean idénticos o diferentes, y cada uno represente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que presenta 1 a 4 átomos de carbono (preferentemente un grupo alquilo no sustituido que presenta 1 a 4 átomos de carbono). En particular,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  representan cada uno preferentemente un átomo de hidrógeno.

30 X anterior representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10) átomos de carbono, un grupo haloalquilo que presenta 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10) átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que presenta 3 a 12 (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, o 12) átomos de carbono, un grupo que contiene enlaces éter, un grupo que contiene enlaces éster, o un grupo alilo. X anterior es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta 1 a 4 átomos de 35 carbono, y más preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

El anillo alifático sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, formado por dos grupos de entre los grupos representados por  $R^4$  a  $R^6$ , tomados junto con el átomo de carbono o átomos de carbono a los que están unidos estos dos grupos, es preferentemente, por ejemplo, un anillo alifático de 3 a 8 miembros (3, 4, 5, 6, 7, u 8 40 miembros), y más preferentemente un anillo alifático de 3 a 8 miembros, no sustituido, saturado o insaturado. Más específicamente, los ejemplos preferidos incluyen un anillo de ciclopentano, un anillo de ciclopenteno, un anillo de ciclohexano, un anillo de ciclohexeno, un anillo de cicloheptano, y similares.

45 El número de átomos de carbono del grupo alquilo lineal o ramificado representado por X es 1 a 10, y preferentemente 1 a 4. Los ejemplos específicos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, y similares.

50 El número de átomos de carbono del grupo haloalquilo es 1 a 10, y preferentemente 1 a 4. Los ejemplos del grupo haloalquilo incluyen un grupo fluorometilo, un grupo clorometilo, un grupo bromometilo, un grupo yodometilo, y similares.

55 El número de átomos de carbono del grupo cicloalquilo es 3 a 12, y preferentemente 5 a 10. Los ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen un grupo ciclopropilo, un grupo ciclobutilo, un grupo ciclopentilo, un grupo metilciclopentilo, un grupo dimetilciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo metilciclohexilo, un grupo dimetilciclohexilo, un grupo cicloheptilo, y similares.

60 El grupo que contiene enlace éter es preferentemente un grupo alquilo que presenta 1 a 4 (1, 2, 3, o 4) átomos de carbono sustituido con un grupo alcoxi que presenta 1 a 4 (1, 2, 3, o 4) átomos de carbono, un grupo alquenoiloxi que presenta 2 a 6 (2, 3, 4, 5, o 6) átomos de carbono (por ejemplo, un grupo aliloxi), un grupo ariloxi que presenta 6 a 20 (6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, o 20) átomos de carbono, un grupo trialquilsililoxi (por ejemplo, un grupo trimetilsililoxi), y similares. Los ejemplos más específicos incluyen un grupo metoximetilo, un grupo etoximetilo, un grupo alloximetilo, y similares.

65 El grupo que contiene enlace éster es preferentemente un grupo alquilo que presenta 1 a 4 (1, 2, 3, o 4) átomos de carbono sustituido con un grupo aciloxi que presenta 1 a 4 (1, 2, 3, o 4) átomos de carbono, un grupo benciloxicarboxilo, y similares. Los ejemplos incluyen un grupo acetoximetilo, un grupo butiriloximetilo, y similares.

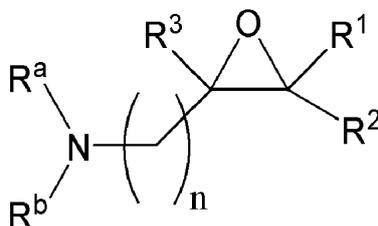
De estos, resulta preferido que  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  sean idénticos o diferente, y cada uno represente preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que presenta 1 a 4 (1, 2, 3, o 4) átomos de carbono. En particular,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  representan cada uno preferentemente un átomo de hidrógeno. Además, X es preferentemente un grupo alquilo que presenta 1 a 4 (1, 2, 3n o 4) átomos de carbono, y particularmente de manera preferida un grupo metilo o un grupo etilo.

Cuando la resina de policarbonato alifático de la presente invención comprende la unidad constituyente representada por la fórmula (2), además de la unidad constituyente representada por la fórmula (1), resulta preferido que  $R^1$  y  $R^4$  sean idénticos,  $R^2$  y  $R^5$  sean idénticos, o  $R^3$  y  $R^6$  sean idénticos, y es más preferido que  $R^1$  y  $R^4$  sean idénticos,  $R^2$  y  $R^5$  sean idénticos, y  $R^3$  y  $R^6$  sean idénticos.

La resina de policarbonato alifático de la presente invención puede comprender además una unidad constituyente distinta de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) y la unidad constituyente representada por la fórmula (2), hasta el punto de que los efectos de la presente invención no se vean afectados. Asimismo es posible que la resina de policarbonato alifático de la presente invención consista solo en la unidad constituyente representada por la fórmula (1), o consista solo en la unidad constituyente representada por la fórmula (1) y la unidad constituyente representada por la fórmula (2).

Los ejemplos del método para producir la resina de policarbonato alifático de la presente invención incluyen un método que comprende someter un epóxido y dióxido de carbono a una reacción de polimerización en presencia de un catalizador metálico.

El epóxido usable para formar la unidad constituyente representada por la fórmula (1) es preferentemente un epóxido en el que el grupo amino está protegido con un grupo protector (por ejemplo, un grupo amida que presenta 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10) átomos de carbono, un grupo carbamato que presenta 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10) átomos de carbono, un grupo sulfonamida que presenta 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10) átomos de carbono, y un grupo bencilo). Más específicamente, el epóxido es un compuesto representado por la siguiente fórmula:



en la que  $R^a$  y  $R^b$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno,  $-\text{CO}-R^x$ ,  $-\text{CO}-O-R^y$ ,  $-\text{SO}_2-R^z$ , un grupo bencilo, o un grupo tosilo, en los que  $R^x$  es un grupo alquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono o un grupo trifluorometilo,  $R^y$  es un grupo alquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, y  $R^z$  es un grupo alquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que  $R^a$  o  $R^b$  no sean un átomo de hidrógeno,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se definieron anteriormente y  $n$  es como se definió anteriormente. El grupo alquilo que presenta 1 a 10 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10) átomos de carbono representado por  $R^x$ ,  $R^y$  y  $R^z$  es un grupo alquilo lineal o ramificado, y particularmente de forma preferible un grupo alquilo que presenta 1 a 4 (1, 2, 3, o 4) átomos de carbono.

Los ejemplos más específicos incluyen N-oxiranilmetil acetamida, N-oxiraniletil acetamida, N-oxiranilmetil trifluoroacetamida, N-oxiraniletil trifluoroacetamida, N-oxiranilmetil-metilcarbamato, N-oxiraniletil-metilcarbamato, N-oxiranilmetil-p-toluenosulfonamida, N-oxiraniletil-p-toluenosulfonamida, N-oxiranilmetilbencilamina, N-oxiraniletilbencilamina, N-oxiranilmetildibencilamina, N-oxiraniletildibencilamina, y similares.

El epóxido mencionado anteriormente se copolimeriza con dióxido de carbono para proporcionar un precursor de una resina de policarbonato que contiene un grupo amino en la que el grupo amino está protegido, y después se lleva a cabo una reacción de desprotección apropiada para proporcionar así una resina de policarbonato alifático que comprende la unidad constituyente representada por fórmula (1). En particular, se prefiere un método en el que se usa N-oxiranilmetildibencilamina o N-oxiraniletildibencilamina como el epóxido, y la desprotección se lleva a cabo mediante una reacción de hidrogenación o una reacción de oxidación, desde el punto de vista de la facilidad de síntesis.

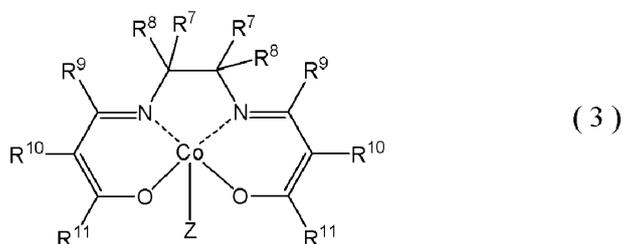
Los ejemplos del epóxido usable para formar la unidad constituyente representada por la fórmula (2) incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de isobutileno, óxido de 1-penteno, óxido de 2-penteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-dodeceno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxido de vinilciclohexano, óxido de 3-fenilpropileno, óxido de 3,3,3-trifluoropropileno, óxido de 3-naftilpropileno, óxido de 3-fenoxipropileno, óxido de 3-naftoxipropileno, monóxido de

butadieno, óxido de 3-viniloxipropileno, óxido de 3-trimetilsililoxipropileno, y similares. De estos, se prefieren el óxido de etileno y el óxido de propileno desde el punto de vista de tener altas reactividades.

5 Los ejemplos del catalizador metálico incluyen catalizadores a base de cinc, catalizadores a base de aluminio, catalizadores a base de cromo, catalizadores a base de cobalto, y similares. De estos, se prefieren los catalizadores a base de cinc y los catalizadores a base de cobalto debido a que presentan altas actividades de polimerización en la reacción de polimerización de un epóxido y dióxido de carbono.

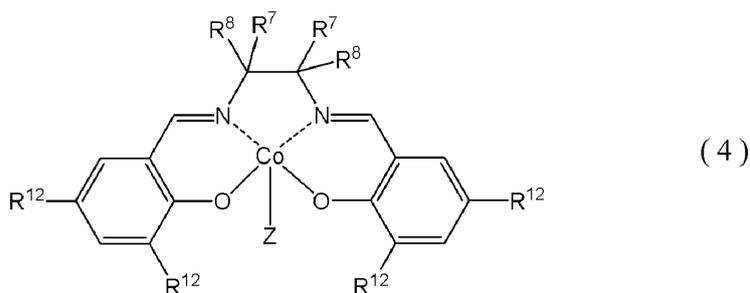
10 Los ejemplos del catalizador a base de cinc incluyen catalizadores de organocinc, tales como acetato de cinc, dietilcinc, y dibutilcinc; catalizadores de organocinc obtenibles haciendo reaccionar un compuesto de cinc con un compuesto tal como una amina primaria, un fenol dihidroxilado (bencenodiol), un ácido dicarboxílico aromático, un hidroxiaácido aromático, un ácido dicarboxílico alifático, o un ácido monocarboxílico alifático; y similares. Entre estos catalizadores de organocinc, se prefieren los catalizadores de organocinc obtenibles haciendo reaccionar un compuesto de cinc, un ácido dicarboxílico alifático, y un ácido monocarboxílico alifático, y son más preferidos los catalizadores de organocinc obtenibles haciendo reaccionar óxido de cinc, ácido glutámico, y ácido acético, debido a que presentan incluso mayores actividades de polimerización.

Los ejemplos del catalizador a base de cobalto incluyen un complejo de cobalto representado por la fórmula (3):



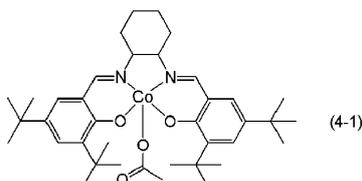
20 en la que  $R^7$  y  $R^8$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo aromático sustituido o no sustituido, o un grupo de anillo heterocíclico aromático sustituido o no sustituido, o dos  $R^7$  o dos  $R^8$ , tomados juntos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado, sustituido o no sustituido;  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenoil sustituido o no sustituido, un grupo aromático sustituido o no sustituido, un grupo de anillo heterocíclico aromático sustituido o no sustituido, un grupo alcoxi sustituido o no sustituido, un grupo acilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxycarbonilo sustituido o no sustituido, un grupo oxycarbonilo aromático sustituido o no sustituido, o un grupo aralquilo oxycarbonilo sustituido o no sustituido, o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  unidos a átomos de carbono adyacentes, tomados juntos, pueden formar un anillo alifático sustituido o no sustituido o un anillo aromático sustituido o no sustituido; y Z es un ligando aniónico seleccionado de entre el grupo que consiste en  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $N_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $OTf^-$ ,  $OTs^-$ ; un carboxilato alifático, un carboxilato aromático, un alcóxido, y un óxido aromático.

35 Entre los complejos de cobalto representados por la fórmula (3), se prefiere un complejo de cobalto representado por la fórmula (4):

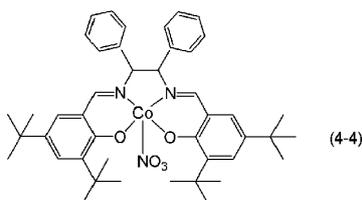
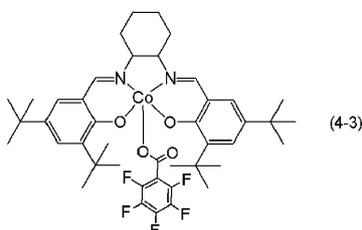
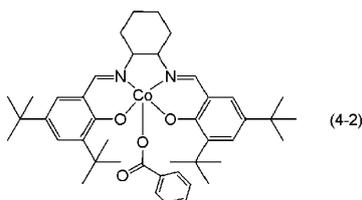


40 en la que  $R^7$  y  $R^8$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo aromático sustituido o no sustituido, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o no sustituido, o dos  $R^7$  o dos  $R^8$ , tomados juntos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado, sustituido o no sustituido; cada  $R^{12}$  es independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que presenta 1 a 6 átomos de carbono, un grupo aromático sustituido o no sustituido, o un átomo de halógeno; y Z es un ligando aniónico seleccionado de entre el grupo que consiste en  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $N_3^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $BPh_4^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $OTf^-$ ,  $OTs^-$ ; un carboxilato alifático, un carboxilato aromático, un alcóxido, y un óxido aromático.

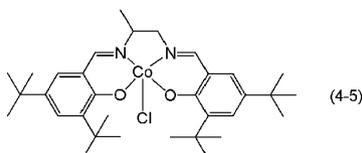
Entre los complejos de cobalto representados por la fórmula (4), los ejemplos preferidos específicos incluyen complejos de cobalto representados por las siguientes fórmulas (4-1) a (4-5).



5



10



15 La cantidad del catalizador metálico usada en la reacción de polimerización es preferentemente de 0.001 partes en masa o más, y más preferentemente de 0.01 partes en masa o más, sobre la base de 100 partes en masa del epóxido, desde el punto de vista de acelerar el progreso de la reacción de polimerización. Además, la cantidad es preferentemente 20 partes en masa o menos, y más preferentemente 10 partes en masa o menos, sobre la base de 100 partes en masa del epóxido, desde el punto de vista de obtener los efectos que miden la cantidad usada.

20 La reacción de polimerización anterior se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de un cocatalizador, además del catalizador metálico. Los ejemplos del cocatalizador incluyen cloruro de bis(trifenilfosforanilideno)amonio (PPNCl), piperidina, fluoruro de bis(trifenilfosforanilideno)amonio (PPNF), pentafluorobenzoato de bis(trifenilfosforanilideno)amonio (PPNOBzF<sub>5</sub>), cloruro de tetra-n-butilamonio (nBu<sub>4</sub>NCl), bromuro de tetra-n-butilamonio (nBu<sub>4</sub>NBr), yoduro de tetra-n-butilamonio (nBu<sub>4</sub>NI), acetato de tetra-n-butilamonio (nBu<sub>4</sub>NOAc), nitrato de tetra-n-butilamonio (nBu<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), trietilfosfina (Et<sub>3</sub>P), tri-n-butilfosfina (nBu<sub>3</sub>P), trifenilfosfina (Ph<sub>3</sub>P), piridina, 4-metilpiridina, 4-formilpiridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, N-propilimidazol, y similares. Entre estos, se prefieren PPNCl, PPNF, PPNOBzF<sub>5</sub>, y nBu<sub>4</sub>NCl, y son más preferidos PPNCl y PPNF, desde el punto de vista de tener altas actividades de reacción.

30 La cantidad del cocatalizador usada es preferentemente 0.1 a 10 moles, más preferentemente 0.3 a 5 moles, y todavía más preferentemente 0.5 a 1,5 moles, sobre la base de un mol del catalizador metálico.

35 En la reacción de polimerización anterior, se puede usar opcionalmente un disolvente de reacción. Se pueden usar diversos disolventes orgánicos como disolvente de reacción. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen disolventes basados en hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, hexano, octano, decano, y ciclohexano; disolventes basados en hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, y xileno; disolventes a base de

hidrocarburos halogenados, tales como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de etilo, tricloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, clorobenceno, y bromobenceno; disolventes basados en éter, tales como dimetoxietano, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, 1,4-dioxano, y 1,3-dioxolano; disolventes basados en ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de n-propilo, y acetato de isopropilo; disolventes basados en amidas, tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida; disolventes basados en carbonato, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y metilo, carbonato de dietilo, y carbonato de propileno; y similares.

La cantidad del disolvente de reacción usada es preferentemente de 100 a 10000 partes en masa, sobre la base de 100 partes en masa del epóxido, para permitir que la reacción transcurra suavemente.

Los ejemplos del método para llevar a cabo una reacción de polimerización de un epóxido y dióxido de carbono en presencia de un catalizador metálico incluyen, pero no se limitan particularmente a, un método que comprende cargar un autoclave con un epóxido, un catalizador metálico y opcionalmente un cocatalizador, un disolvente de reacción, y similares, mezclar los contenidos, y someter a presión el autoclave con dióxido de carbono para permitir que transcurra una reacción.

La cantidad de dióxido de carbono usada en la reacción de polimerización anterior es preferentemente 1 a 10 moles, más preferentemente 1 a 5 moles, y todavía más preferentemente 1 a 3 moles, sobre la base de un mol del epóxido.

La presión de dióxido de carbono en la reacción de polimerización es preferentemente 0.1 MPa o más, más preferentemente 0.2 MPa o más, y todavía más preferentemente 0.5 MPa o más, para permitir que la reacción transcurra suavemente. Además, la presión es preferentemente 20 MPa o menos, más preferentemente 10 MPa o menos, y aún más preferentemente 5 MPa o menos, desde el punto de vista de obtener efectos que midan hasta la presión usada.

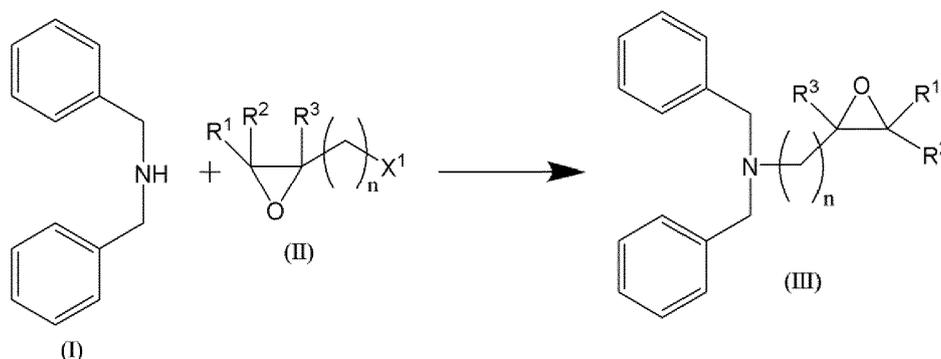
La temperatura de la reacción de polimerización en la reacción de polimerización es preferentemente 0°C o mayor, más preferentemente 10°C o mayor, y todavía más preferentemente 20°C o mayor, desde el punto de vista de acortar el tiempo de reacción. Además, la temperatura de reacción de polimerización es preferentemente 100°C o menor, más preferentemente 90°C o menor, y todavía más preferentemente 80°C o menor, desde el punto de vista de controlar las reacciones secundarias, aumentando así los rendimientos.

El tiempo de la reacción de polimerización no puede determinarse incondicionalmente debido a que el tiempo de reacción de polimerización difiere dependiendo de las condiciones de la reacción de polimerización. El tiempo de la reacción de polimerización es habitualmente preferentemente de aproximadamente 1 a 40 horas.

A continuación se describe una forma de realización de un ejemplo de un método preferido para sintetizar la resina de policarbonato alifático de la presente invención.

El epóxido usable para formar la unidad constituyente representada por la fórmula (1) puede producirse, por ejemplo, mediante el método que se muestra en el siguiente esquema 1 de reacción.

Esquema 1 de reacción:



En el esquema, X<sup>1</sup> representa un átomo de halógeno, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definieron anteriormente, y n es como se definió anteriormente.

El compuesto (dibencilamina) representado por la fórmula (I) se hace reaccionar con un compuesto representado por la fórmula (II) para producir un compuesto representado por la fórmula (III). (Por ejemplo, cuando R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan cada uno un átomo de hidrógeno, entonces se puede producir N-oxiranilmetildibencilamina o N-oxiraniletildibencilamina). En adelante, el compuesto representado por la fórmula (I) o similar puede denominarse

“el compuesto (I)” o similar. En esta forma de realización, aunque se usa dibencilamina como el compuesto (I), es posible usar, en lugar de dibencilamina, un compuesto en el que los grupos bencilo de dibencilamina se reemplazan por  $R^a$  y  $R^b$  (es decir,  $R^a\text{-NH-}R^b$ ;  $R^a$  y  $R^b$  son como se definieron anteriormente). En este caso, asimismo en el esquema de reacción mostrado a continuación, se puede producir un compuesto en el que los grupos bencilo se reemplazan por  $R^a$  y  $R^b$ .

$X^1$  representa un átomo de halógeno, y preferentemente representa un átomo de cloro o un átomo de bromo.

Esta reacción se lleva a cabo generalmente en un disolvente apropiado en presencia o ausencia de un compuesto básico. Para permitir que la reacción transcurra suavemente, la reacción se lleva a cabo preferentemente en presencia de un compuesto básico.

Los ejemplos del disolvente incluyen N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), y similares.

La cantidad del compuesto (II) usada es habitualmente de por lo menos 1 mol o más, y preferentemente de 1 a 5 moles, sobre la base de un mol de dibencilamina.

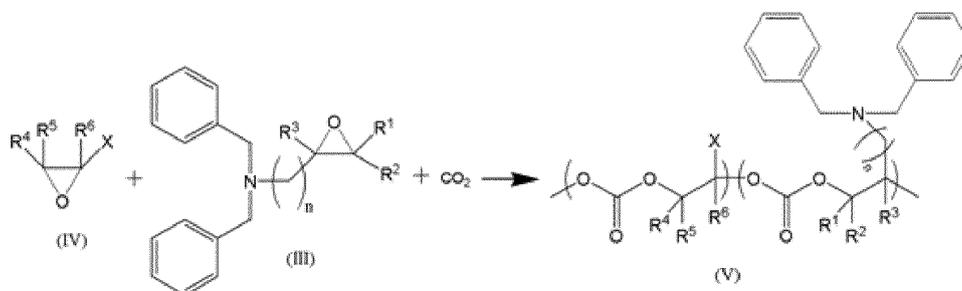
Como compuesto básico, pueden usarse ampliamente bases orgánicas e inorgánicas conocidas, siendo preferibles las bases inorgánicas. Los ejemplos de compuestos básicos usables incluyen carbonatos metálicos, tales como carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, y carbonato de cesio.

La cantidad del compuesto básico, cuando se usa, es habitualmente por lo menos 1 mol o más, y preferentemente 1 a 5 moles, sobre la base de un mol de dibencilamina.

La reacción generalmente transcurre adecuadamente a alrededor de 0 a 70°C (preferentemente temperatura normal), y la reacción se completa generalmente en alrededor de 10 a 100 horas.

El compuesto (III) producido puede purificarse usando un método conocido (por ejemplo, cromatografía, preferentemente cromatografía en columna de sílice).

Esquema 2 de reacción



En el esquema,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se definieron anteriormente,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son como se definieron anteriormente,  $X$  es como se definió anteriormente, y  $n$  es como se definió anteriormente.

El compuesto (III) se hace reaccionar (polimerizar) con un compuesto (IV) y dióxido de carbono para producir un compuesto (V), que es un policarbonato alifático.

Como se describió anteriormente, esta reacción se puede realizar en presencia de un catalizador metálico. Además, para permitir que la reacción transcurra suavemente, es posible usar un disolvente.

El catalizador metálico usado en la presente memoria es como se mencionó anteriormente. Cuando se usa un disolvente, los ejemplos incluyen disolventes basados en hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, y xileno; disolventes basados en éteres, tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, y dioxano; disolventes de carbonato, tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, y carbonato de propileno; y acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, triamida hexametilfosfórica, y similares.

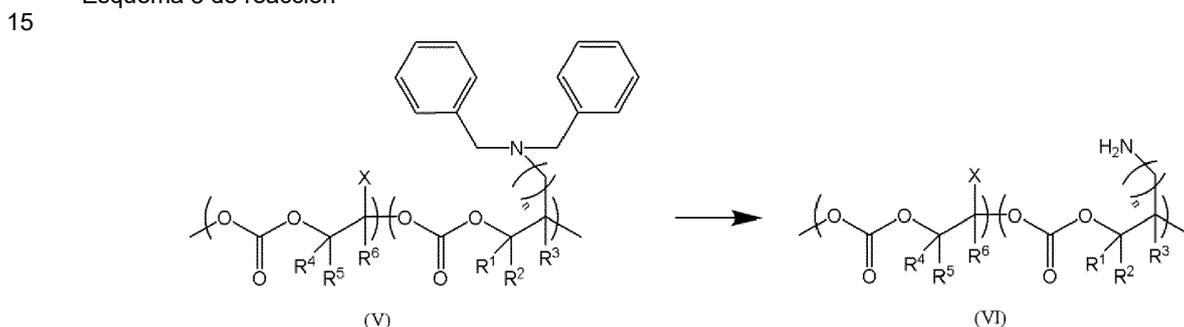
Dado que el agua puede afectar negativamente la reacción, es preferible eliminar del sistema de reacción la mayor cantidad de agua posible.

La cantidad del compuesto (IV) usada es por lo menos 1 mol o más, preferentemente 1 a 50 moles, y más preferentemente 10 a 40 moles, basado en un mol del compuesto (III). Resulta preferido usar un exceso de dióxido de carbono, con respecto a ambos de estos compuestos.

5 Esta reacción habitualmente transcurre adecuadamente a alrededor de 20 a 70°C (preferentemente 30 a 50°C), y la reacción generalmente está terminada en alrededor de 12 a 48 horas. La reacción se realiza preferentemente a alta presión. Por ejemplo, la reacción se realiza preferentemente a presión tan alta como alrededor de 0.5 a 20 MPa, y más preferentemente alrededor de 1 a 10 MPa. Por ejemplo, la presión puede aumentarse introduciendo dióxido de carbono en un reactor. Como reactor, por ejemplo, se usa preferentemente un autoclave.

10 Además, el compuesto (V) obtenido puede precipitarse usando un método conocido (por ejemplo, un método de reprecipitación).

Esquema 3 de reacción



20 En el esquema de reacción, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son como se definieron anteriormente, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son como se definieron anteriormente, X es como se definió anteriormente, y n es como se definió anteriormente.

25 El grupo protector del grupo amino (el grupo bencilo) se elimina del compuesto (V) para obtener un compuesto (VI). El compuesto (VI) es un ejemplo preferido de la resina de policarbonato alifático de la presente invención. Como se describió anteriormente, la desprotección anterior se puede llevar a cabo mediante una reacción de hidrogenación o reacción de oxidación. Se prefiere una reacción de hidrogenación (es decir, reacción de hidrogenólisis). Esta reacción se puede llevar a cabo usando, por ejemplo, paladio sobre carbono como catalizador, y añadiendo gas hidrógeno al sistema de reacción. La reacción generalmente se puede llevar a cabo a alrededor de 10 a 60°C y, por ejemplo, a una presión de hidrógeno gaseoso de 1 a 20 atm. La reacción generalmente se lleva a cabo durante alrededor de 10 a 100 horas.

30 La resina de policarbonato alifático de la presente invención tiene preferentemente un peso molecular medio numérico de 3,000 a 1,000,000. El peso molecular medio numérico es preferentemente 3,000 o más, y más preferentemente 10,000 o más. Esto es para evitar una reducción en la dispersabilidad de partículas finas inorgánicas en una composición de pasta preparada mezclando la resina de policarbonato alifático con partículas finas inorgánicas; la reducción de la dispersabilidad de las partículas finas inorgánicas provoca la localización de las partículas finas inorgánicas en el moldeo y, de este modo, deteriora el comportamiento de los cuerpos sinterizados resultantes. El peso molecular medio numérico es preferentemente 1,000,000 o menos, más preferentemente 500,000 o menos, y todavía más preferentemente 300,000 o menos, desde el punto de vista de evitar la disminución de la propiedad de manipulación debido a la disminución de la solubilidad de la resina de policarbonato alifático en un disolvente. El peso molecular medio numérico es de manera particularmente preferida 10,000 a 300,000, y más preferentemente de 20,000 a 100,000.

35 El peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático se mide preparando una disolución de cloroformo que presenta una concentración de resina de policarbonato alifático de 0.5% en masa, y usando cromatografía de líquidos de alta resolución. Después de la medida, el peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático se determina por comparación con poliestireno con peso molecular medio numérico conocido medido en las mismas condiciones. Cuando la resina de policarbonato alifático usada es una resina de policarbonato alifático cuyo grupo amino está protegido con un grupo protector, se puede determinar el peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino, sobre la base del porcentaje de la unidad constituyente que contiene el protector grupo en la resina y el peso molecular de la unidad constituyente. Las condiciones de medida son las siguientes:

50 Columna: columna GPC  
 Temperatura de la columna: 40°C  
 Eluato: cloroformo  
 55 Caudal: 1.0 ml/min.

Como se describió anteriormente, la resina de policarbonato alifático de la presente invención tiene un grupo amino unido al grupo metileno o etileno en la cadena lateral, y tiene una temperatura de descomposición térmica relativamente baja. La resina de policarbonato alifático de la presente invención tiene un porcentaje de pérdida de masa de preferentemente 90% o más, más preferentemente 95% o más, y todavía más preferentemente 99% o más, después de mantenerse a 160°C durante 1 hora en una medición de análisis termogravimétrico. Además, el porcentaje de pérdida de masa después de mantenerse a 100°C durante 1 hora en una medición de análisis termogravimétrico es preferentemente 5% o menos, más preferentemente 3% o menos, y todavía más preferentemente 1% o menos, desde el punto de vista de inhibir la descomposición por calentamiento durante el procedimiento antes de la etapa de descomposición. La temperatura de descomposición térmica se puede ajustar variando el contenido (porcentaje de contenido) de la unidad constituyente representada por la fórmula (1).

La medición del análisis termogravimétrico se realiza usando un dispositivo de medición del análisis termogravimétrico (por ejemplo, TG/DTA7220 producido por Hitachi High-Tech Science). La temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente hasta una temperatura dada (160°C) a una velocidad de calentamiento de 50°C/min en una atmósfera de nitrógeno, y la temperatura se mantiene durante 1 hora, seguido de la medición de los comportamientos de descomposición térmica. El porcentaje de pérdida de masa se obtiene leyendo la masa (W1) después de una hora de calentamiento a partir de la curva de descomposición, y calculando la relación con respecto a la masa inicial (W0), es decir,  $[(W0 - W1)/W0 \times 100]$ .

El contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en la resina de policarbonato alifático de la presente invención es preferentemente 30% en moles o menos, más preferentemente 20% en moles o menos, y todavía más preferentemente 10% en moles o menos, basado en todas las unidades constituyentes que constituyen la resina de policarbonato alifático, desde el punto de vista de reducir el carbono residual después de la descomposición térmica. Además, el contenido es preferentemente 0.001% en moles o más, más preferentemente 0.1% en moles o más, todavía más preferentemente 0.5% en moles o más, aún más preferentemente 1.0% en moles o más, desde el punto de vista de disminuir la temperatura de descomposición. Desde los puntos de vista anteriores, el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) es preferentemente 0.001 a 30% en moles, más preferentemente 0.1 a 20% en moles, aún más preferentemente 0.5 a 20% en moles, y todavía más preferentemente 1.0 a 10% en moles, basado en todas las unidades constituyentes que constituyen la resina de policarbonato alifático. El contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) puede determinarse mediante el método indicado en la sección "Contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en resina de policarbonato alifático" en los Ejemplos. Más específicamente, el contenido se determina de la siguiente manera.

La relación de composición de las unidades constituyentes en la resina se analiza mediante RMN <sup>1</sup>H, y el contenido de grupo amino en la resina de policarbonato alifático se determina como el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1).

La resina de policarbonato alifático se somete a medición de RMN <sup>1</sup>H en cloroformo deuterado a 25°C. Después, se determinan un valor integral (A) del pico que aparece próximo a 5.0 ppm, atribuido al grupo metileno unido adyacentemente al grupo carbonato, y un valor integral (B) del pico que aparece cerca de 2.4 ppm, atribuido al grupo metileno unido adyacentemente al grupo amino, y el contenido de grupo amino se calcula usando la siguiente fórmula de cálculo.

$$\text{Contenido de grupo amino (\% en moles)} = B/(2 \times A) \times 100$$

Si el contenido de grupo amino es pequeño, el cálculo usando el método anterior podría ser difícil. En este caso, suponiendo que la cantidad de grupo amino no cambiaría en la etapa de obtener una resina de policarbonato que contiene grupo amino a partir de un precursor de resina de policarbonato que contiene grupo amino cuyo grupo amino está protegido, el precursor se somete a medición de RMN <sup>1</sup>H en cloroformo deuterado a 25°C, y se determinan un valor integral (C) de picos atribuidos a grupos que contienen un grupo protector y un valor integral (D) de picos adscritos a grupos contenidos en unidades constituyentes que no contienen un grupo protector, para calcular el contenido de grupo amino usando la siguiente fórmula de cálculo. Por ejemplo, en el caso del ejemplo 1 (es decir, cuando el grupo protector es un grupo bencilo), se usan el valor integral (C) del pico que aparece cerca de 3.7 a 3.5 ppm, atribuido al grupo metileno unido adyacentemente al grupo fenilo, y el valor integral (D) del pico que aparece cerca de 1.4 a 1.3 ppm, atribuido al grupo metilo.

$$\text{Contenido de grupo amino (\% en moles)} = 3 \times C/(3 \times C + 4 \times D) \times 100$$

La temperatura de descomposición térmica inicial de la resina de policarbonato alifático de la presente invención es preferentemente 80°C o mayor, más preferentemente 100°C o mayor, y aún más preferentemente 120°C o mayor, desde el punto de vista de inhibir la descomposición por calentamiento durante el procedimiento antes de la etapa de descomposición. La temperatura de descomposición térmica inicial es preferentemente 160°C o inferior, más preferentemente 155°C o inferior, y todavía más preferentemente 150°C o inferior, desde el punto de vista de acortar el tiempo de calentamiento para someter la resina a la etapa de descomposición.

La resina de policarbonato alifático de la presente invención, que logra un carbono residual reducido después de la sinterización, y que puede someterse a un tratamiento de desparafinado a una temperatura de 160°C o inferior, es útil como resina aglutinante usada en la producción de un artículo moldeado. Al usar la resina de policarbonato alifático de la presente invención, no solo es posible una gran conservación de energía en la etapa de desparafinado (la etapa de descomposición por calentamiento), sino que asimismo es posible la aplicación a sustratos que no tienen una resistencia al calor muy alta.

El aglutinante descomponible térmicamente de la presente invención puede ser la resina de policarbonato alifático de la presente invención tal cual. Alternativamente, por ejemplo, el aglutinante descomponible térmicamente de la presente invención puede producirse disolviendo la resina de policarbonato alifático de la presente invención en un disolvente que es capaz de disolver la resina de policarbonato alifático de la presente invención. Además, como se describe a continuación, el aglutinante descomponible térmicamente de la presente invención puede comprender otra u otras resinas de policarbonato alifático, además de la resina de policarbonato alifático de la presente invención.

Los ejemplos de disolventes que son capaces de disolver la resina de policarbonato alifático incluyen tolueno, acetato de etilo, acetato de butilo, alcohol isopropílico, metil isobutil cetona, metil etil cetona, N-metil-2-pirrolidona, éter etílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, acetato de éter monoetilico de etilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoisobutílico de dietilenglicol, monoisobutirato de trimetilpentanodiol, etil carbitol, butil carbitol, acetato de etil carbitol, acetato de butil carbitol, terpineol, acetato de terpineol, dihidroterpineol, acetato de dihidroterpineol, texanol, isoforona, lactato de butilo, ftalato de dioctilo, adipato de dioctilo, alcohol bencílico, fenilpropilenglicol, cresol, N,N-dimetilformamida, carbonato de propileno, y similares. De estos, son preferidos N-metil-2-pirrolidona, terpineol, acetato de terpineol, acetato de etil carbitol, acetato de butilcarbitol, texanol, y carbonato de propileno, debido a que presentan un punto de ebullición moderadamente alto y es probable que se volatilicen de manera uniforme durante la sinterización. Estos disolventes orgánicos se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

La cantidad del disolvente contenida en el aglutinante descomponible térmicamente de la presente invención es preferentemente 100 a 2000 partes en masa, más preferentemente 200 a 1500 partes en masa, y aún más preferentemente 300 a 1000 partes en masa, basada en 100 partes en masa de la resina de policarbonato alifático (cuando asimismo están contenidas otra u otras resinas de policarbonato alifático además de la resina de policarbonato alifático de la presente invención, entonces el total de todas las resinas de policarbonato alifático), desde el punto de vista de la facilidad de manipulación del aglutinante a obtener.

La resina de policarbonato alifático de la presente invención se puede usar mezclando con partículas finas inorgánicas. La resina de policarbonato alifático de la presente invención puede someterse a desparafinado incluso en una atmósfera no oxidante; por lo tanto, la resina de policarbonato alifático de la presente invención se usa adecuadamente mezclando con partículas finas inorgánicas, para lo cual el desparafinado se lleva a cabo preferentemente en una atmósfera no oxidante para evitar la reacción con oxígeno.

Por lo tanto, la presente invención proporciona además una composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas que comprende la resina de policarbonato alifático de la presente invención. En la composición de pasta, la resina de policarbonato alifático sirve preferentemente como resina aglutinante.

El aglutinante descomponible térmicamente y la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas según la presente invención asimismo pueden comprender otra u otras resinas de policarbonato alifático (es decir, resinas de policarbonato alifático que no contienen la unidad constituyente representada por la fórmula (1)), además de la resina de policarbonato alifático de la presente invención. Los ejemplos de las otras resinas de policarbonato alifático incluyen una resina de policarbonato alifático que contiene la unidad constituyente representada por la fórmula (2), y no contiene la unidad constituyente representada por la fórmula (1); una resina de policarbonato alifático que consiste solo en la unidad constituyente representada por la fórmula (2); y similares. Los ejemplos incluyen particularmente resinas de carbonato de politrimetileno, resinas de carbonato de politetrametileno, resinas de carbonato de poli(1,4-ciclohexanodimetileno), y similares. Se pueden usar uno o dos o más tipos de estas otras resinas de policarbonato alifático en combinación con la resina de policarbonato alifático de la presente invención.

El contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en todas las unidades constituyentes que constituyen la resina de policarbonato alifático contenida en el aglutinante descomponible térmicamente o la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas está preferentemente dentro del intervalo que se señala anteriormente como el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en la resina de policarbonato alifático de la presente invención. Más específicamente, el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en todas las unidades constituyentes que constituyen la resina de policarbonato alifático contenida en el aglutinante descomponible térmicamente o la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas es preferentemente 30% en moles o menos, más preferentemente 20% en moles o menos, y aún más preferentemente 10% en moles o menos, desde el punto de vista de reducir el carbono residual después de la descomposición térmica. El contenido es preferentemente 0.001% en moles o más, más preferentemente

0.1% en moles o más, todavía más preferentemente 0.5% en moles o más, y aún más preferentemente 1.0% en moles o más, desde el punto de vista de reducir la temperatura de descomposición. A partir de los puntos de vista anteriores, el contenido es preferentemente 0.001 a 30% en moles, más preferentemente 0.1 a 20% en moles, aún más preferentemente 0.5 a 20% en moles, y aún más preferentemente 1.0 a 10% en moles.

Por ejemplo, cuando el aglutinante descomponible térmicamente comprende solo la resina de policarbonato alifático de la presente invención como una resina de policarbonato alifático, el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en la resina de policarbonato alifático de la presente invención está preferentemente dentro del intervalo anterior.

Además, cuando el aglutinante descomponible térmicamente comprende la resina de policarbonato alifático de la presente invención y otra u otras resinas de policarbonato alifático, el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en todas las unidades constituyentes de estas resinas de policarbonato alifático contenidas en el aglutinante descomponible térmicamente está preferentemente dentro del intervalo anterior.

Lo mismo se aplica a los casos en los que la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas comprende únicamente la resina de policarbonato alifático de la presente invención como una resina de policarbonato alifático, y en los que la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas comprende la resina de policarbonato alifático de la presente invención y otra u otras resinas de policarbonato alifático.

La composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas de la presente invención comprende la resina de policarbonato alifático de la presente invención, partículas finas inorgánicas, y un disolvente.

Las partículas finas inorgánicas son preferentemente por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en partículas electroconductoras, polvos cerámicos, polvos de vidrio, y partículas finas de fósforo inorgánicas.

Los ejemplos de las partículas electroconductoras incluyen partículas metálicas hechas, por ejemplo, de cobre, hierro, níquel, paladio, platino, oro, plata, aluminio, volframio, aleaciones de los mismos, y similares.

Los ejemplos de los polvos de vidrio incluyen polvos de vidrio hechos, por ejemplo, de diversos óxidos de silicio, tales como el sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , el sistema  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , y el sistema  $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ; polvos de vidrio de óxido de bismuto, vidrio de silicato, vidrio de plomo, vidrio de cinc, vidrio de boro, y similares; y similares.

Los ejemplos de los polvos de vidrio asimismo incluyen polvos de vidrio obtenidos de una mezcla de  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , una mezcla de  $\text{BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , una mezcla de  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$ , una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ , una mezcla de  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , una mezcla de  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , una mezcla de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , una mezcla de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO}$ , una mezcla de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , una mezcla de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SnO-SiO}_2$ , una mezcla de  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-RO}$ , una mezcla de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-NaF-V}_2\text{O}_5$ , una mezcla de  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO-SnO-R}_2\text{O-RO}$ , una mezcla de  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$ , una mezcla de  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , una mezcla de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-R}_2\text{O-RO}$ , una mezcla de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO-R}_2\text{O}$ , una mezcla de  $\text{SrO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ , una mezcla de  $\text{SrO-ZnO-P}_2\text{O}_5$ , una mezcla de  $\text{BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , y similares. En la presente memoria, R representa un elemento seleccionado de entre el grupo que consiste en Zn, Ba, Ca, Mg, Sr, Sn, Ni, Fe y Mn.

Los ejemplos de los polvos cerámicos incluyen polvos de alúmina, zirconia, óxido de titanio, titanato de bario, nitruro de alúmina, nitruro de silicio, nitruro de boro, carburo de silicio, y similares. Además, asimismo puede usarse adecuadamente nano-ITO (óxido de indio dopado con estaño) usable en materiales de electrodos transparentes, nano-óxido de titanio usable en celdas solares sensibilizadas por colorantes, y similares.

Los ejemplos de las partículas finas de fósforo incluyen  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ ,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ ,  $(\text{Y, Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ , y similares.

El contenido de la resina de policarbonato alifático en la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas es preferentemente 0.001 partes en masa o más, más preferentemente 0.01 partes en masa o más, y todavía más preferentemente 0.1 partes en masa o más, basado en 100 partes en masa de las partículas finas inorgánicas, desde el punto de vista de evitar una reducción en la dispersabilidad de las partículas finas inorgánicas, evitando con ello la localización de las partículas finas inorgánicas en el moldeo, ya que la localización de las partículas finas inorgánicas en el moldeo deteriora el comportamiento de los cuerpos sinterizados resultantes. El contenido es preferentemente 20 partes en masa o menos, más preferentemente 15 partes en masa o menos, y aún más preferentemente 10 partes en masa o menos, desde el punto de vista de reducir la formación de un producto descompuesto por descomposición excesiva de la resina de policarbonato alifático cuando se sinteriza la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas, obteniendo así un cuerpo sinterizado muy compacto. El contenido de la resina de policarbonato alifático como se usa en la presente memoria no únicamente se refiere al contenido de la resina de policarbonato alifático de la presente invención, sino que asimismo se refiere al contenido total de dos o más resinas de policarbonato alifático si se usa en combinación.

Como disolvente, se prefieren los mismos disolventes que los que se pueden usar en el aglutinante descomponible térmicamente.

5 El contenido del disolvente en la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas es preferentemente 0.001 partes en masa o más, más preferentemente 0.01 partes en masa o más, y todavía más preferentemente 0.1 partes en masa o más, basado en 100 partes en masa de las partículas finas inorgánicas, desde el punto de vista de la dispersabilidad de las partículas finas inorgánicas. El contenido es preferentemente 100 partes en masa o menos, más preferentemente 80 partes en masa o menos, y aún más preferentemente 50 partes en masa o menos, desde el punto de vista de ajustar la viscosidad de la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas.

15 El contenido de las partículas finas inorgánicas en la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas de la presente invención es preferentemente 10 a 90% en masa, y más preferentemente 40 a 80% en masa.

La composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas de la presente invención puede comprender opcionalmente además aditivos.

20 Los ejemplos de los aditivos incluyen aceleradores de adhesión, tensioactivos, plastificantes, estabilizadores de almacenamiento, agentes antiespumantes, y similares.

25 Los ejemplos de los aceleradores de adhesión incluyen agentes de acoplamiento de silano basados en amina, agentes de acoplamiento de silano basados en glicidilo, y similares. Los ejemplos de los tensioactivos incluyen tensioactivos a base de polioxietileno, tensioactivos a base de éster de ácido graso, y similares. Los ejemplos de plastificantes incluyen poliéter-poliol, ésteres de ftalato, y similares. Los ejemplos de los estabilizadores de almacenamiento incluyen compuestos de amina, compuestos de ácido carboxílico, compuestos de fósforo, compuestos de azufre, compuestos a base de triazol, y similares. Los ejemplos de los agentes antiespumantes incluyen sílices hidrófobas, derivados de polialquileño, derivados de poliéter, y similares.

30 El contenido de los aditivos en la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas es preferentemente 50 partes en masa o menos, y más preferentemente 30 partes en masa o menos, basado en 100 partes en masa de las partículas finas inorgánicas.

35 Los ejemplos del método para preparar la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas de la presente invención incluyen un método que comprende mezclar una resina de policarbonato alifático, un disolvente, partículas finas inorgánicas y opcionalmente un aditivo mientras se agita usando un método de agitación convencionalmente conocido, y similares.

40 Los ejemplos del método de agitación conocido incluyen un método de amasar con un aparato tal como un molino de bolas, un molino Brabender, o un molino de rodillos triples, un método de amasar con un mortero, y similares.

45 El aglutinante descomponible térmicamente o la composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas de la presente invención se puede amasar con materias primas y moldear, seguido de sinterización y desparafinado para obtener así un artículo moldeado. En la etapa de sinterización, la resina de policarbonato alifático de la presente invención puede descomponerse térmicamente mediante calentamiento a baja temperatura, y eliminarse.

### Ejemplos

50 La presente invención se describe con mayor detalle haciendo referencia a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos. Las propiedades físicas, etc., de la resina de policarbonato alifático y similares se midieron según los siguientes métodos.

#### Contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) en resina de policarbonato alifático

55 La relación de composición de las unidades constituyentes en la resina se analiza mediante RMN <sup>1</sup>H, y el contenido de grupo amino en la resina de policarbonato alifático se determina como el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1).

60 La resina de policarbonato alifático se somete a medición de RMN <sup>1</sup>H en cloroformo deuterado a 25°C. Después, se determinan un valor integral (A) del pico que aparece próximo a 5.0 ppm, atribuido al grupo metino unido adyacentemente al grupo carbonato, y un valor integral (B) del pico que aparece próximo a 2.4 ppm, atribuido al grupo metileno unido adyacentemente al grupo amino, y el contenido de grupo amino se calcula usando la siguiente fórmula de cálculo.

65 
$$\text{Contenido de grupo amino (\% en moles)} = B / (2 \times A) \times 100$$

Si el contenido de grupo amino es pequeño, el cálculo usando el método anterior podría ser difícil. En este caso, suponiendo que la cantidad de grupo amino no cambiaría en la etapa de obtener una resina de policarbonato que contiene grupo amino a partir de un precursor de resina de policarbonato que contiene grupo amino cuyo grupo amino está protegido, el precursor se somete a medición de RMN  $^1\text{H}$  en cloroformo deuterado a  $25^\circ\text{C}$ , y se determinan un valor integral (C) de picos atribuidos a grupos que contienen un grupo protector y un valor integral (D) de picos adscritos a grupos contenidos en unidades constituyentes que no contienen un grupo protector, para calcular el contenido de grupo amino usando la siguiente fórmula de cálculo. Por ejemplo, en el caso del ejemplo 1, se usan el valor integral (C) del pico que aparece próximo a 3.7 a 3.5 ppm, atribuido al grupo metileno unido adyacentemente al grupo fenilo, y el valor integral (D) del pico que aparece próximo a 1.4 a 1.3 ppm, atribuido al grupo metilo.

$$\text{Contenido de grupo amino (\% en moles)} = 3 \times C / (3 \times C + 4 \times D) \times 100$$

#### Peso molecular medio numérico (Mn) de la resina de policarbonato alifático

Se prepara una disolución de cloroformo que presenta una concentración de resina de policarbonato alifático de 0.5% en masa, y se somete a una medición usando cromatografía de líquidos de alta resolución. Después de la medida, el peso molecular medio numérico se determina por comparación con poliestireno con peso molecular medio numérico conocido medido en las mismas condiciones. Las condiciones de medida son las siguientes:

Columna: columna GPC (nombre comercial: Shodex K-804L, producida por Showa Denko K.K.)  
 Temperatura de la columna:  $40^\circ\text{C}$   
 Eluato: cloroformo  
 Caudal: 1.0 ml/min.

#### Temperatura de descomposición térmica inicial de la resina de policarbonato alifático

Los comportamientos de descomposición térmica se miden aumentando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta  $400^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera de nitrógeno usando TG/DTA6200 producido por Hitachi High-Tech Science. La temperatura de descomposición térmica inicial se indica mediante la intersección de una línea trazada paralela a la abscisa en la masa antes del inicio de un ensayo de calentamiento, y una línea tangente dibujada de modo que la inclinación entre los puntos de inflexión en la curva de descomposición sea máxima.

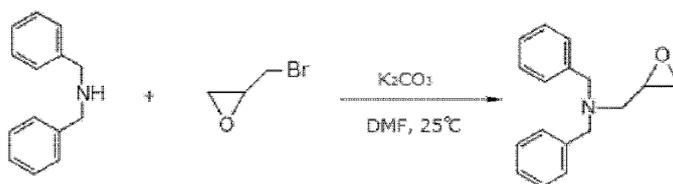
#### Porcentaje de pérdida de masa de la resina de policarbonato alifático después de mantenerse a una temperatura determinada durante 1 hora

La temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente hasta una temperatura dada ( $160^\circ\text{C}$  o  $100^\circ\text{C}$ ) a una velocidad de calentamiento de  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  en una atmósfera de nitrógeno usando TG/DTA7220 producido por Hitachi High-Tech Science, y la temperatura se mantiene durante 1 hora, seguido de la medición de los comportamientos de descomposición térmica. El porcentaje de pérdida de masa se obtiene leyendo la masa ( $W_1$ ) después de una hora de calentamiento a partir de la curva de descomposición, y calculando la relación con respecto a la masa inicial ( $W_0$ ), es decir,  $[(W_0 - W_1)/W_0 \times 100]$ .

#### **Ejemplo 1 de Producción: Producción de complejo de cobalto**

Un matraz de tres bocas de 0.2 l equipado con un agitador y un tubo de entrada de gas se cargó con 5.0 g (8.3 mmoles) de (S,S)-N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicilideno)-1,2-ciclohexanodiaminocobalto (adquirido de Aldrich), 1.80 g (8.5 mmoles) de ácido pentafluorobenzoico, y 100 ml de diclorometano, y los contenidos se agitaron durante 12 horas mientras se introducía aire en el mismo para permitir que los componentes reaccionaran. El componente volátil se separó por destilación a presión reducida, y después el sólido obtenido se lavó con 100 ml de hexano frío, para proporcionar un complejo de cobalto representado por la fórmula anterior (4-3) como un sólido marrón (cantidad de rendimiento: 6.6 g, rendimiento: 98.5%).

#### **Ejemplo 2 de Producción: Producción de N-oxiranilmetildibencilamina**



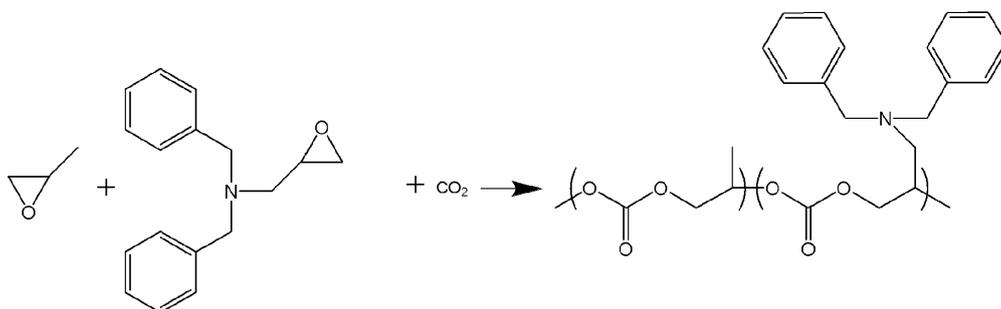
Un matraz Schlenk de 50 ml que contenía una barra de agitación magnética se cargó con 865 mg (6.3 mmoles) de carbonato de potasio. Luego, después de reemplazar el sistema interno por una atmósfera de argón, el sistema se

cargó con 10 ml de N,N-dimetilformamida (DMF), 1 ml (5.3 mmoles) de dibencilamina, y 8.5 ml (6.2 mmoles) de epibromohidrina. Después de que la mezcla resultante se agitó a temperatura normal durante 65 horas, y se extrajo 3 veces con 10 ml de diclorometano, las capas orgánicas combinadas se lavaron dos veces con 30 ml de salmuera saturada y una vez con agua de intercambio iónico. Las capas orgánicas se concentraron a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna de sílice (hexano/acetato de etilo = 4/1, Rf = 0.53) para proporcionar una N-oxiranilmetildibencilamina oleosa incolora (cantidad de rendimiento: 0.932 g, rendimiento: 70%).

La estructura del compuesto obtenido se identificó mediante RMN <sup>1</sup>H.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) 57.39 (d, J = 6.9 Hz, 4H), 7.31 (t, J = 7.6 Hz, 4H), 7.23 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 3.80 (d, J = 13.7 Hz, 2H), 3.56 (d, J = 13.7 Hz, 2H), 3.10-3.06 (m, 1H), 2.77 (dd, J = 14.0, 3.2 Hz, 1H), 2.67 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 2.45-2.40 (m, 2H) ppm.

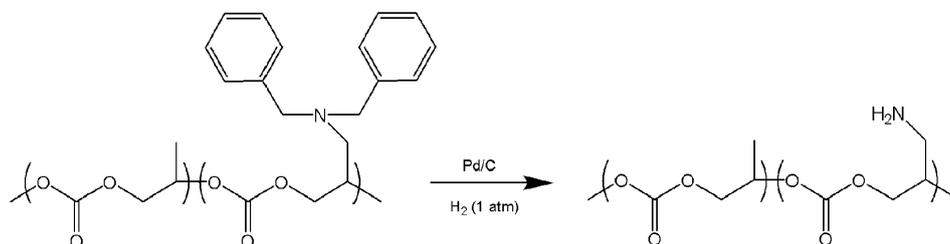
### 15 Ejemplo 1a: Producción de precursor de resina de policarbonato alifático que contiene grupo amino



Un autoclave de 50 ml se cargó con 12 mg (0.014 mmoles) del complejo de cobalto obtenido en el ejemplo 1 de producción y 8.0 mg (0.014 mmoles) de cloruro de bis(trifenilfosforanilideno)amonio. Después de reemplazar el sistema interno por una atmósfera de argón, el sistema se cargó con 2.0 ml (28 mmoles) de óxido de propileno y 0.31 ml (1.4 mmoles) de N-oxiranilmetildibencilamina obtenida en el ejemplo 2 de producción. A continuación, se le añadió dióxido de carbono mientras se agitaba hasta que el sistema de reacción interno alcanzó 1.5 MPa. Posteriormente, la reacción de polimerización se llevó a cabo a 40°C durante 24 horas. Una vez completada la reacción, el autoclave se despresurizó, se le añadió metanol/ácido clorhídrico 1 M = 10 ml/1 ml, y se detuvo la reacción. Posteriormente, se añadió una pequeña cantidad de diclorometano, en la que se disolvieron los contenidos, y el producto resultante se añadió gota a gota a metanol para precipitar un sólido blanco. El sólido blanco obtenido se recogió por filtración y se secó a presión reducida para proporcionar 1.67 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino. La resina de policarbonato alifático obtenida tuvo un peso molecular medio numérico de 32,000, y la cantidad de grupo dibencilamino introducida fue 7.2% en moles. La estructura de la resina de policarbonato alifático obtenida se identificó mediante RMN <sup>1</sup>H.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> δ = 7.32-7.23 (10H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.04-4.95 (1H, -(CO)O-CH-), 4.31-4.09 (2H, -CH<sub>2</sub>-O(CO)-), 3.71-3.52 (2H, Ph-CH<sub>2</sub>-N-), 2.70 (2H, -N-CH<sub>2</sub>-C-O-) 1.35-1.30 (3H, -CH<sub>3</sub>) ppm.

### Producción de resina de policarbonato alifático que contiene grupo amino



Un matraz Schlenk de 100 ml se cargó con 1.12 g de resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino obtenida anteriormente, 0.34 g de paladio al 10% sobre carbono, 22 ml de acetato de etilo, y 12 ml de metanol, seguido de congelación-bomba-descongelación. Posteriormente, el interior del reactor se reemplazó por hidrógeno, y los contenidos se agitaron a 40°C en 1 atmósfera de hidrógeno durante 68 horas. El sólido se eliminó entonces por filtración, el filtrado obtenido se concentró, y el filtrado concentrado se vertió en metanol para precipitar un sólido. El sólido obtenido se secó para proporcionar 1.02 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino. La estructura de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino obtenida se identificó mediante RMN <sup>1</sup>H.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 5.04-4.97 (1H,  $-(\text{CO})\text{O}-\text{CH}-$ ), 4.30-4.10 (2H,  $-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CO})-$ ), 2.70 (2H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-$ ) 1.35-1.32 (3H,  $-\text{CH}_3$ ) ppm.

#### Ejemplo 1 comparativo

5 La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1a, excepto que no se usó N-oxiranilmetildibencilamina en la reacción de polimerización, para proporcionar 2.06 g de una resina de policarbonato alifático que no contenía un grupo amino.

#### 10 Ejemplo 1b

15 La reacción de polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1a, excepto que la temperatura de reacción se cambió a  $20^\circ\text{C}$ , para proporcionar 1.54 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino. Esta resina de policarbonato alifático tenía un peso molecular medio numérico de 57,000, y la cantidad del grupo dibencilamino introducida fue 1.7% en moles. Además, la desprotección se realizó de la misma manera para proporcionar 1.02 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino.

#### 20 Ejemplo 1c

25 La reacción de polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1a, excepto que la cantidad de N-oxiranilmetildibencilamina se cambió a 0.62 ml (2.8 mmoles), para proporcionar 1.40 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino. Esta resina de policarbonato alifático tiene un peso molecular medio numérico de 25,000, y la cantidad del grupo dibencilamino introducida fue 2.9% en moles. Además, la desprotección se llevó a cabo de la misma manera para proporcionar 1.0 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino.

#### Ejemplo 1d

30 La reacción de polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1a, excepto que la cantidad de N-oxiranilmetildibencilamina se cambió a 1.24 ml (5.6 mmoles), para proporcionar 0.94 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino. Esta resina de policarbonato alifático tiene un peso molecular medio numérico de 24,000, y la cantidad del grupo dibencilamino introducida fue 4.2% en moles. Además, la desprotección se realizó de la misma manera para proporcionar 0.9 g de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino.

#### Ejemplo 1e

35 La resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino obtenida en el ejemplo 1b (0.5 g) y la resina de policarbonato alifático que no contenía el grupo amino obtenida en el ejemplo 1 comparativo (0,5 g) se disolvieron en 5 ml de acetona y se mezclaron, seguido de un nuevo secado, para proporcionar 1.0 g de una mezcla de resinas de policarbonato alifático. Como resultado del análisis de la relación de composición de las unidades constituyentes de toda la resina que constituye la mezcla de resina, el contenido de grupo amino fue alrededor de 0.8% en moles (la mitad del contenido de grupo amino del ejemplo 1b).

40 La figura 1 es una gráfica que muestra las curvas de TG-DTA (análisis térmico diferencial termogravimétrico) de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino obtenida en el ejemplo 1a y la resina de policarbonato alifático que no contenía un grupo amino obtenida en el Ejemplo 1 Comparativo.

45 La tabla 1 muestra el peso molecular medio numérico, el contenido de grupo amino (el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1)), la temperatura de descomposición térmica inicial, el porcentaje de pérdida de masa después de mantenerse a  $160^\circ\text{C}$  durante 1 hora, y el porcentaje de pérdida de masa después de mantenerse a  $100^\circ\text{C}$  durante 1 hora, de las resinas de policarbonato alifático obtenidas en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

50 El peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) de cada ejemplo que se muestra en la tabla 1 es el peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino, y es un valor calculado como sigue basado en el peso molecular medio numérico de una resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino.

#### 60 Cálculo del peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino

Suponiendo que la resina de policarbonato alifático no sufriría descomposición por reacción de desprotección, y considerando que el porcentaje de la unidad constituyente que contiene un grupo dibencilamino en la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino es un % en moles, el peso molecular medio numérico

de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino después de la reacción de desprotección puede calcularse usando la siguiente fórmula:

$$Mn1 = Mn2 \times (1 - 180 \times a / (102 \times (100 - a) + 295 \times a))$$

5

en la que Mn1 representa el peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino, y Mn2 representa el peso molecular medio numérico de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo dibencilamino.

Tabla 1

Resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino							
	Óxido de propileno	N-oxiranimetilidibencilamina	Mn	Contenido de la unidad constituyente de fórmula (1)	Temperatura de descomposición térmica inicial	Porcentaje de pérdida de masa (1h)	
						160°C	100°C
Ej. 1a	2.0 ml (28 mmoles)	0.31ml (1,4 mmoles)	28,000	7.2 % en moles	156°C	96.4%	0.3%
Ej. 1b	2.0 ml (28 mmoles)	0.31 ml (1,4 mmoles)	55,000	1.7 % en moles	161°C	95.5%	0.2%
Ej. 1c	2.0 ml (28 mmoles)	0.62 ml (2,8 mmoles)	24,000	2.9 % en moles	159°C	96.1%	0.4%
Ej. 1d	2.0 ml (28 mmoles)	1.24 ml (5,6 mmoles)	22,000	4.2 % en moles	157°C	95.6%	0.3%
Ej. 1e	-	-	98,000	0.8 % en moles	161°C	96.1%	0.3%
Ej. 1 comp.	2.0 ml (28 mmoles)	-	177,000	-	220°C	4.4%	0.1%

**Ejemplo 2**

Un matraz con forma de berenjena de 5 ml se cargó con 0.12 g de la resina de policarbonato alifático que contiene un grupo amino obtenida en el ejemplo 1a y 0.88 g de N-metil-2-pirrolidona, seguido de disolución para proporcionar 1.0 g de una disolución aglutinante uniforme.

Las partículas de plata (nombre comercial: S-211, producidas por DAIKEN CHEMICAL CO., LTD., tamaño medio de partículas: 0.311  $\mu\text{m}$ ) (4.0 g) se pesaron y se colocaron en un mortero, y la cantidad total de la disolución aglutinante se le añadió gradualmente mientras se amasaba. La mezcla se amasó hasta que se convirtió en una pasta uniforme, para proporcionar 5.0 g de una composición de pasta de partículas de plata dispersas.

**Ejemplo 2 comparativo**

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 2, excepto que la resina de policarbonato alifático se cambió a 0.12 g de la resina de policarbonato alifático que no contenía un grupo amino obtenida en el ejemplo 1 comparativo, para proporcionar 5.0 g de una composición de pasta de partículas de plata dispersas.

Los cuerpos sinterizados se produjeron según el siguiente procedimiento usando las composiciones de pasta de partículas de plata dispersas obtenidas en el ejemplo 2 y el ejemplo 2 comparativo, y se midió la resistividad volumétrica de los cuerpos sinterizados obtenidos. La tabla 2 muestra los resultados. Una resistividad volumétrica elevada indica la presencia de un componente resistivo; específicamente, la resina aglutinante no experimentó una descomposición completa, o aunque la resina aglutinante sufrió descomposición, quedó una gran cantidad de carbono. En contraste, una resistividad volumétrica baja indica la ausencia de un componente resistivo; específicamente, la resina aglutinante experimentó descomposición completa con casi ningún carbono residual.

Producción de cuerpo sinterizado

La superficie de un portaobjetos de vidrio (anchura: 26 mm, longitud: 76 mm, grosor: 1 mm) usado como sustrato de aislamiento se limpió con acetona. Posteriormente, el portaobjetos de vidrio se sometió a un tratamiento de superficie usando una unidad de procesamiento de UV/ozono (nombre comercial: una unidad de procesamiento de foto-superficie de mesa PL16-110, producida por SEN LIGHTS CORPORATION), para proporcionar un portaobjetos de vidrio para ensayo.

Se formó un patrón rectangular (10 mm x 40 mm) en el portaobjetos de vidrio para ensayar con una cinta adhesiva, y la composición de pasta de partículas de plata dispersas se vertió sobre el portaobjetos de vidrio con patrón. Después del revestimiento, la cinta adhesiva se retiró, y el revestimiento se secó a 25°C durante 6 horas. Según el mismo método, se prepararon tres portaobjetos de vidrio revestidos, cada uno para una condición.

Cada uno de los portaobjetos de vidrio revestidos obtenidos se calentó de 25°C hasta una temperatura dada (150°C o 180°C) durante 10 minutos usando un horno de mufla eléctrico de tipo mesa (nombre comercial: KDF S90, producido por EYELA), mantenido durante 1 hora a 150°C, o durante 10 minutos a 180°C, y luego se enfrió por aire hasta 25°C, para proporcionar tres cuerpos sinterizados cada uno.

Grosor del cuerpo sinterizado

El grosor del cuerpo sinterizado obtenido se midió con un instrumento de medida de grosor de película (nombre comercial: Microfigure Measuring Instrument surfcoorder ET3000i, producido por Kosaka Laboratory Ltd.), y se obtuvo el promedio de 3 cuerpos sinterizados. La tabla 2 muestra los resultados.

Resistividad volumétrica del cuerpo sinterizado

La resistividad volumétrica de cada cuerpo sinterizado se midió con un medidor de resistividad (nombre comercial: Loresta EP MCP-T360, producido por Mitsubishi Chemical Corporation), y se obtuvo el promedio de tres cuerpos sinterizados. La resistividad volumétrica es un valor calculado por el medidor de resistividad al que se introduce el grosor del cuerpo sinterizado anterior. La tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2.

	Temperatura de sinterización: 150°C		Temperatura de sinterización: 180°C	
	Grosor (mm)	Resistividad volumétrica ( $\Omega$ cm)	Grosor (mm)	Resistividad volumétrica ( $\Omega$ cm)
Ej. 2	0.106	$2.23 \times 10^{-5}$	0.103	$4.27 \times 10^{-6}$
Ej. 2 Comp.	0.118	$2.28 \times 10^{-4}$	0.118	$6.25 \times 10^{-5}$

Una comparación del ejemplo 2 y el ejemplo 2 comparativo muestra que el uso de la resina de policarbonato alifático del ejemplo 2 como aglutinante logró una menor resistividad volumétrica del cuerpo sinterizado, y de este modo logró una mayor eficacia de desparafinado a ambas temperaturas de sinterización.

5 **Aplicabilidad industrial**

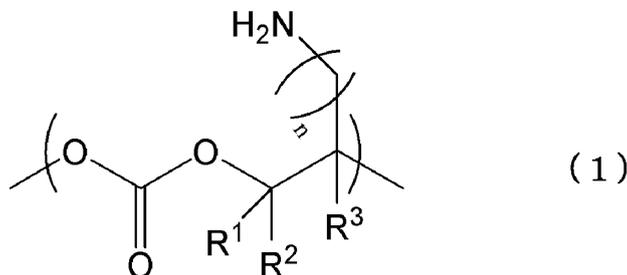
La resina de policarbonato alifático de la presente invención se usa preferentemente, por ejemplo, para aglutinantes de una pasta de partículas finas inorgánicas, tales como partículas electroconductoras, polvos de vidrio, cerámicas, y fósforos, y para materiales descomponibles térmicamente usados, por ejemplo, para moldeo de espuma perdida.

10

## REIVINDICACIONES

1. Aglutinante descomponible térmicamente que comprende una resina de policarbonato alifático que comprende una unidad constituyente representada por la fórmula (1):

5



en la que

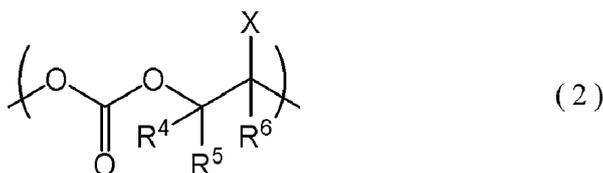
10  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, y

15 n es 1 o 2.

15

2. Aglutinante descomponible térmicamente según la reivindicación 1, en el que el contenido de la unidad constituyente representada por la fórmula (1) es 0.001 a 30% en moles, basado en las unidades constituyentes completas que constituyen la resina de policarbonato alifático.

20 3. Aglutinante descomponible térmicamente según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina de policarbonato alifático comprende además una unidad constituyente representada por la fórmula (2):



25 en la que

30  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, en el que dos grupos de entre  $R^4$  a  $R^6$ , tomados junto con el átomo de carbono o átomos de carbono a los que están unidos estos grupos, pueden formar un anillo alifático saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, y

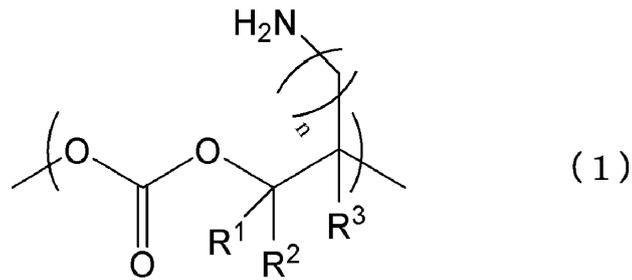
35 X representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta 1 a 10 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que presenta 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que presenta 3 a 12 átomos de carbono, un grupo que contiene enlace éter, un grupo que contiene enlace éster, o un grupo alilo.

40 4. Aglutinante descomponible térmicamente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta un porcentaje de pérdida de masa de 90% o más después de mantenerse a 160°C durante 1 hora en una medición de análisis termogravimétrico.

40

5. Composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas que comprende:

una resina de policarbonato alifático que comprende una unidad constituyente representada por la fórmula (1):



en la que

5 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son idénticos o diferentes, y cada uno representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido que presenta 1 a 10 átomos de carbono, o un grupo arilo sustituido o no sustituido que presenta 6 a 20 átomos de carbono, y

n es 1 o 2;

10 partículas finas inorgánicas; y

un disolvente.

15 6. Composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas según la reivindicación 5, en la que la resina de policarbonato alifático está presente en una cantidad de 0.001 a 20 partes en masa, basada en 100 partes en masa de las partículas finas inorgánicas.

20 7. Composición de pasta de partículas finas inorgánicas dispersas según la reivindicación 5 o 6, en la que las partículas finas inorgánicas comprenden por lo menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en partículas electroconductoras, polvos cerámicos, polvos de vidrio, y partículas finas de fósforo inorgánicas.

Fig. 1

