



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 340**

51 Int. Cl.:
C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08856196 .4**

96 Fecha de presentación : **25.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2215145**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Polimerización catalizada por hidrotalcita de un carbonato de trimetileno.**

30 Prioridad: **30.11.2007 US 991698 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2011

73 Titular/es: **E. I. du Pont de Nemours and Company
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US**

72 Inventor/es: **Corbin, David, Richard;
Dicosimo, Robert;
Drysdale, Neville, Everton y
Sunkara, Hari, Babu**

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 367 340 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

Polimerización catalizada por hidrotalcita de un carbonato de trimetileno.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al uso de hidrotalcitas como catalizadores para la polimerización de carbonatos de trimetileno sin sustituir o sustituidos.

ANTECEDENTES

Los glicoles de poli(carbonato de trimetileno) encuentran uso de diversos materiales. Estos dioles se han preparado mediante la polimerización de carbonato de trimetileno (por sus siglas en inglés TMC, 1,3-dioxan-2-ona), usando generalmente catalizadores que contienen compuestos organometálicos tales como cinc, estaño y compuestos de metales alcalinos, como se describe en Hyun, H.; *et al.* J. Polym. Sci. parte A: Polym. Chem.: Vol. 44 (2006). Además, se ha informado de que el TMC puede polimerizar a través de varios sistemas iniciadores de alcohol y HCl, como se describe en Shibasaki, Y.; *et al.*, Macromol. Rapid Commun. 20, 532 (1999) y Macromolecules 2000, 33, 4316. Estos métodos necesitan la eliminación del catalizador usado, especialmente cuando los dioles resultantes se van a usar en aplicaciones biomédicas. Las hidrotalcitas pueden actuar como catalizadores heterogéneos para reacciones de polimerización (véase, por ejemplo, F. Cavani, *et al.*, Catalysis today, 11 (1991) 173-301).

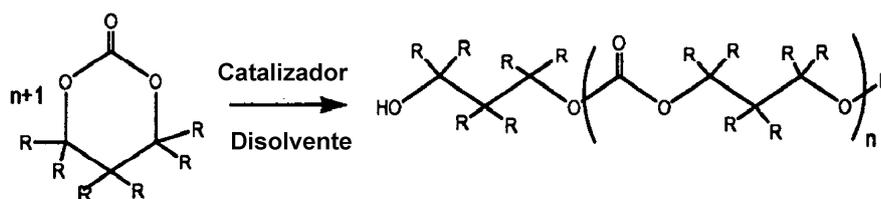
Existe una necesidad de producir oligómeros de poli(carbonato de 1,3-propanodiol)diol libres de catalizador a través de la polimerización de carbonato de trimetileno (TMC, 1,3-dioxan-2-ona).

SUMARIO DE LA INVENCION

20 Un aspecto de la presente invención es un procedimiento para producir glicoles de poli(carbonato de trimetileno) sin sustituir o R-sustituidos, que comprende poner en contacto carbonato de trimetileno sin sustituir o R-sustituido con un catalizador de hidrotalcita en presencia de uno o más disolventes a una temperatura de aproximadamente 40 a aproximadamente 120 grados Celsius, para formar una mezcla de reacción, mezcla de reacción que comprende oligómeros de poli(carbonato de 1,3-propanodiol)diol sin sustituir o R-sustituidos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para hacer glicoles de poli(carbonato de trimetileno) sin sustituir o R-sustituidos a partir de carbonato de trimetileno (TMC, 1,3-dioxan-2-ona), a temperaturas elevadas (generalmente entre aproximadamente 40 y 120 grados Celsius) en presencia de un disolvente utilizando una hidrotalcita como catalizador. Esta reacción se puede representar mediante la ecuación siguiente:



30 El carbonato de trimetileno sin sustituir se puede obtener a partir de 1,3-propanodiol, que también se conoce como PO3G, y está disponible de DuPont, Wilmington, DE.

En la estructura anterior, cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, particularmente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₆, arilo C₅-C₂₅, particularmente arilo C₅-C₁₁, alcarilo C₆-C₂₀, particularmente alcarilo C₆-C₁₁, y arilalquilo C₆-C₂₀, particularmente arilalquilo C₆-C₁₁, y cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes. Por regla general, tales grupos estructurales son grupos cíclicos C₃-C₈, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano. En la estructura anterior, n es un número entero de aproximadamente 2 a 100, y particularmente de aproximadamente 2 a 50; y z es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, particularmente de aproximadamente 1 a 7, más particularmente de aproximadamente 1 a 5.

40 Los glicoles de poli(carbonato de trimetileno) sin sustituir o sustituidos se pueden aislar usando métodos conocidos.

El carbonato de trimetileno (TMC) se prepara por cualquiera de los diversos métodos químicos o bioquímicos conocidos por los expertos en la técnica. Los métodos químicos para la preparación de TMC incluyen, pero no están limitados a, a) hacer reaccionar 1,3-propanodiol con carbonato de dietilo en presencia de cinc en polvo, óxido de cinc, estaño en polvo, haluro de estaño o un compuesto organoestannoso, a temperatura elevada, b) hacer reaccio-

nar 1,3-propanodiol y fosgeno o bis-cloroformiatos para producir un policarbonato intermedio que se despolimeriza posteriormente utilizando calor, y, opcionalmente, un catalizador, c) despolimerizar el poli(carbonato de trimetileno) en un evaporador de película agitada a vacío, d) hacer reaccionar 1,3-propanodiol y urea en presencia de óxidos de metal, e) adicionar gota a gota trietilamina a una disolución de 1,3-propanodiol y cloroformiato de etilo en THF, y f) hacer reaccionar 1,3-propanodiol y fosgeno o carbonato de dietilo. Los métodos bioquímicos para la preparación de TMC incluyen, pero no están limitados a, a) condensación catalizada por lipasa de carbonato de dietilo o carbonato de dimetilo con 1,3-propanodiol en un disolvente orgánico, y b) despolimerización catalizada por lipasa del poli(carbonato de trimetileno) para producir TMC. El 1,3-propanodiol y/o el carbonato de trimetileno (TMC) se pueden obtener de forma bioquímica a partir de una fuente renovable (1,3-propanodiol "obtenido biológicamente").

Preferentemente el 1,3-propanodiol usado como reactante, o como un componente del reactante, tiene una pureza superior a aproximadamente 99%, y más preferentemente superior a aproximadamente 99,9%, en peso, como se determinó mediante análisis por cromatografía de gases.

El 1,3-propanodiol purificado tiene preferentemente las características siguientes:

(1) una absorción de rayos ultravioletas a 220 nm inferior a aproximadamente 0,200, y a 250 nm inferior a aproximadamente 0,075, y a 275 nm inferior a aproximadamente 0,075; y/o

(2) una composición que tiene un valor de color CIELAB "b*" inferior a aproximadamente 0,15 (ASTM D6290), y una absorbancia a 270 nm inferior a aproximadamente 0,075; y/o

(3) una composición de peróxido inferior a aproximadamente 10 ppm; y/o

(4) una concentración total de impurezas orgánicas (compuestos orgánicos diferentes a 1,3-propanodiol) inferior a aproximadamente 400 ppm, más preferentemente inferior a aproximadamente 300 ppm, y aún más preferentemente inferior a aproximadamente 150 ppm, como se midió mediante cromatografía de gases.

El procedimiento emplea una o más hidrotalcitas como catalizador. Estos productos están disponibles de varias fuentes. Estos catalizadores se añaden generalmente a los reactantes para formar una mezcla de reacción. Como se muestra en los ejemplos siguientes, cantidades convenientemente pequeñas de estos catalizadores permiten elevadas tasas de conversión (que se aproximan a 100 por cien) en aproximadamente 25 horas.

Ejemplos de hidrotalcitas adecuadas incluyen productos Pural® MG, disponibles de Sasol, Lake Charles, LA. Generalmente, estas hidrotalcitas tienen la fórmula $Mg_{2x}Al_2(OH)_{4x+4}CO_3 \cdot nH_2O$ en la que n representa el número de moléculas de agua asociadas con el compuesto de magnesio-aluminio, y es por regla general un número entero de 1 a 4. En el compuesto tal y como se adquirió y usó en los Ejemplos de la presente memoria, n es 4.

El procedimiento de la presente invención emplea uno o más disolventes. Generalmente, se puede usar cualquier disolvente, mientras sea básicamente no reactivo con los reactantes y/o catalizador para que no se formen productos no deseados. Ejemplos de disolventes útiles en el procedimiento descrito en la presente memoria incluyen, pero no están limitados a, cloruro de metileno, tolueno y dioxano. Como se muestra en los ejemplos siguientes, cantidades menores de disolvente proporcionan generalmente mayores tasas de conversión.

El procedimiento descrito en la presente memoria se realiza a temperatura elevada, generalmente de aproximadamente 40 a 120 grados Celsius. Una vez se han añadido juntos los reactantes, se pueden mezclar mediante cualquier método conveniente. El procedimiento se puede hacer por lotes, semilotes o de modo continuo, y tiene lugar generalmente en una atmósfera inerte (es decir, bajo nitrógeno).

Una vez se han puesto en contacto los reactantes con el catalizador en presencia de uno o más disolventes, se deja continuar la reacción durante el tiempo deseado. Generalmente, al menos 6 por ciento del TMC polimeriza para dar los oligómeros del poli(carbonato de 1,3-propanodiol)diol deseados después de aproximadamente 6 horas, con más de aproximadamente 75 por ciento de conversión conseguida en aproximadamente 25 horas. Como se muestra en los ejemplos siguientes, se puede conseguir 100 por cien de conversión mediante la apropiada selección de disolvente y catalizador, y las cantidades de los mismos.

Adicionalmente, el grado de polimerización deseado, n, se puede conseguir mediante la selección de disolvente y catalizador, y las cantidades de los mismos. Como se muestra en los ejemplos siguientes, el uso de tolueno e hidrotalcitas proporciona un oligómero de diol con un n de aproximadamente 6 a aproximadamente 20.

Los oligómeros de poli(carbonato de 1,3-propanodiol)diol resultantes se pueden separar de los productos de partida sin reaccionar y del catalizador por medios convenientes, tal como filtración, que incluye filtración después de concentración.

El procedimiento presentado en la invención permite seleccionar el grado de polimerización basado en el disolvente y/o catalizador elegidos, y la cantidad usada de dichos productos. Esto es ventajoso ya que pueden cambiar propiedades, que incluyen la viscosidad, de los productos resultantes del procedimiento. Los oligómeros de diol, especialmente los oligómeros de poli(carbonato de 1,3-propanodiol)n' diol con n' menor o igual a 20, pueden encontrar ex-

tenso usos en productos tales como bioproductos, ingeniería de polímeros, productos para el cuidado personal, recubrimientos, lubricantes y policarbonato/poliuretanos (TPUs, por sus siglas en inglés).

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 Se colocaron carbonato de trimetileno (10,00 g, 0,098 moles) y tolueno (25 mL) en cuatro matraces de fondo redondo equipados con agitadores, condensadores de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno. A cada matraz respectivo se le añadió 1,00 g de hidrotalcita Pural® MG30, Pural® MG50, Pural® MG70 y Pural® MG61 HT. Se colocaron los matraces en baños de aceite mantenidos a 100°C y con agitación. Se retiraron alícuotas periódicamente, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente recoge los resultados:

Ejemplo	Hidrotalcita (1,0 g)	Conversión (5 h) (%)	Conversión (22 h) (%)	n (22 h)
1A	Pural® MG30	84,63	97,97	14,20
1B	Pural® MG50	60,64	95,43	13,39
1C	Pural® MG70	97,72	98,72	12,37
1D	Pural® MG61HT	50,10	96,42	19,46

10 Ejemplo 2

Efecto de la concentración

Se colocaron carbonato de trimetileno (10,00 g, 0,098 moles) e hidrotalcita Pural® MG70 (1,0 g) en tres matraces secados en estufa equipados con un agitador, condensador de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió tolueno (25, 50 y 100 mL) separadamente a cada matraz. Se colocaron y agitaron los matraces en baños de aceite mantenidos a ~100°C. Se retiraron alícuotas periódicamente, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente recoge los resultados:

- 15

Ejemplo	Tolueno (mL)	Conversión (3 h) (%)	Conversión (5 h) (%)	Conversión (22 h) (%)
2A	25	88,01	97,65	97,69
2B	50	73,17	95,96	97,80
2C	100	46,24	49,11	96,77

Ejemplo 3

Reducción de la temperatura

Se colocaron carbonato de trimetileno (10,00 g, 0,098 moles) y tolueno (25 mL) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitadores, condensadores de reflujo y bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió a cada matraz respectivo hidrotalcita Pural® MG70 (2,00, 3,00 y 4,00 g). Se colocaron los matraces en baños de aceite mantenidos a 50°C y con agitación. Se retiraron alícuotas periódicamente, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente recoge los resultados:

- 20

Ejemplo	Hidrotalcita Pural® MG70 (g)	Conversión (3 h) (%)	n (3 h)	Conversión (22 h) (%)	n (22 h)
3A	2,00	98,99	9,44	98,69	7,02
3B	3,00	96,29	7,84	98,40	6,88
3C	4,00	197,44	7,03	98,93	6,32

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir glicoles de poli(carbonato de trimetileno) sin sustituir o R-sustituidos, que comprende poner en contacto carbonato de trimetileno sin sustituir o R-sustituido con un catalizador de hidrotalcita en presencia de uno o más disolventes a una temperatura de aproximadamente 40 a aproximadamente 120 grados Celsius, para formar una mezcla de reacción, mezcla de reacción que comprende oligómeros de poli(carbonato de 1,3-propanodiol)diol sin sustituir o R-sustituidos.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrotalcita tiene la fórmula $Mg_{2x}Al_2(OH)_{4x+4}CO_3 \cdot nH_2O$, en la que n representa el número de moléculas de agua asociadas con el compuesto de magnesio-aluminio, un número entero de 1 a 4.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente es básicamente no reactivo.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el disolvente básicamente no reactivo es tolueno.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además aislar los glicoles de poli(carbonato de trimetileno) sin sustituir o R-sustituidos.