

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 303**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08854959 .7**  
96 Fecha de presentación: **25.11.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2215144**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **COPOLÍMEROS QUE COMPRENEN UN CARBONATO DE TRIMETILENO Y POLI(TRIMETILEN ÉTER) GLICOLES.**

30 Prioridad:  
**30.11.2007 US 991339 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2011**

73 Titular/es:  
**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY  
1007 MARKET STREET  
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:  
**DICOSIMO, Robert;  
DRYSDALE, Neville, Everton y  
SUNKARA, Hari, Babu**

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

**ES 2 368 303 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**

Copolímeros que comprenden un carbonato de trimetileno y poli(trimetilén éter) glicoles

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a copolímeros nuevos que comprenden un carbonato de trimetileno (TMC) insustituido o sustituido por un radical R, y poli(trimetilén éter) glicol. Los copolímeros encuentran uso en áreas que incluyen cuidado personal, revestimientos, lubricantes y elastómeros de poliuretano.

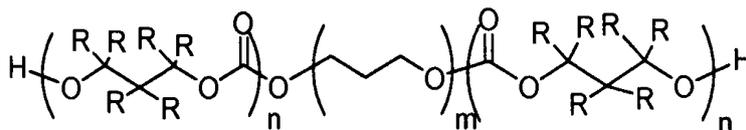
**Antecedentes de la invención**

10 La patente de EE.UU 6.593.444 describe el uso de poli(trimetilén carbonato) (PTMC) diol en elastómeros de poliuretano termoplástico (TPU del inglés, thermoplastic polyurethane elastomers), en los que se obtuvieron propiedades elastoméricas. Se usaron glicoles monoméricos, que incluyen alcoholes polihídricos, tales como por ejemplo, 1,3-propanodiol y trimetilolpropano.

Hyun et al., en *Journal of Polymer Science, Parte A: Polymer Chemistry*, Vol 44, 2006, p. 4235, describe la polimerización de TMC en presencia de polietilén glicol para proporcionar sistemas biocompatibles.

**Sumario de la invención**

15 Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición, que consta de un copolímero que comprende segmentos basados en carbonato de politrimetileno sustituido o insustituido y segmentos basados en poli(trimetilén éter) glicol, teniendo el copolímero la estructura:

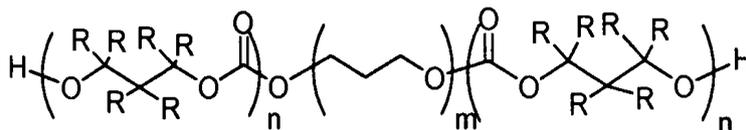


20 en la que cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo cíclico de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, alcarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, en la que cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes donde típicamente dichos grupos estructurales cíclicos son grupos estructurales cíclicos de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano;

25 m es el número de unidades de trimetilén éter y es un numero entero de 5 a 100; y n es el número de unidades de carbonato de trimetileno, y cada n es un número entero seleccionado independientemente de 1 a 50 inclusive.

Otro aspecto de la presente invención, es un procedimiento para fabricar un copolímero que comprende segmentos basados en carbonato de politrimetileno sustituido o insustituido y segmentos basados en poli(trimetilén éter) glicol, comprendiendo el procedimiento:

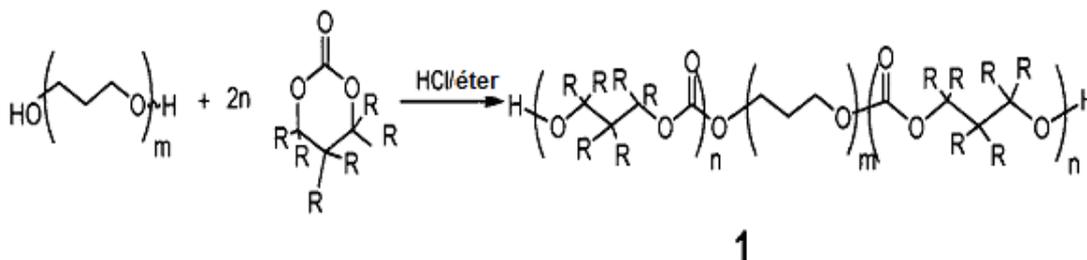
30 poner en contacto un poli(trimetilén éter) glicol con carbonato de trimetileno o un carbonato de trimetileno sustituido por un radical R, en presencia de un ácido para formar un polímero que tiene la estructura:



35 en la que m es el número de segmentos basados en poli(trimetilén éter)glicol y es un numero entero de 5 a 100; y n es el número de segmentos basados en carbonato de trimetileno, y cada n es independientemente un número entero de 1 a 50; y en la que cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo cíclico de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, alcarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, en la que cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes.

**Descripción detallada**

La presente invención se refiere a composiciones copoliméricas nuevas, basadas en poli(trimetilen éter) glicol y carbonato de trimetileno sustituido o insustituido. El carbonato de trimetileno también se puede obtener de poli(trimetilen éter) glicol. A continuación, se muestra una representación de la reacción general:



5

Como se muestra, un poli(trimetilen éter) glicol (también conocido como PO3G, disponible con el nombre comercial de polioles Cerenol™, de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) y carbonato de trimetileno (1,3-dioxan-2-ona) se combinan en presencia de un ácido tal como, por ejemplo, ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), ó ácidos orgánicos, tales como ácido trifluoroacético, ácido trifluorometilacético, y ácido trifluorometanosulfónico, ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfónico (TFESA) y un disolvente que no reacciona sustancialmente con los reactantes que se usan para formar la composición resultante. Ejemplos de dichos disolventes adecuados incluyen cloruro de metileno y dietil éter. Generalmente, la reacción es cuantitativa (aproximadamente 95 a 100 por ciento de conversión a copolímero de bloque ABA (una composición polimérica que consiste en segmentos de policarbonato-politrimetileno-policarbonato en este orden)), pero puede ser aproximadamente 70 a 80 por ciento de conversión, cuando la relación de TMC a poli(trimetilen éter) glicol es alta, generalmente superior a una relación en moles de 100:1::TMC: poli(trimetilen éter) glicol. Esta composición es de estructura 1, un copolímero de bloque ABA de poli(carbonato-éter-carbonato). En la estructura 1 citada antes, n es un número entero de 5 a 100, particularmente de 5 a 10, inclusive. En dicha estructura 1, n es un número entero, cada n se selecciona independientemente de 1 a 50, particularmente de 1 a 30, más particularmente de 1 a 25, y más particularmente un número entero de 1 a 15.

20

En algunas realizaciones, el copolímero de bloque ABA se usa como un segmento blando en un elastómero termoplástico.

En la estructura citada anteriormente, cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquilo cíclico de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo cíclico de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, particularmente arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>, alcarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente alcarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>, arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>11</sub>, en la que cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes. Típicamente, dichos grupos estructurales cíclicos son grupos estructurales cíclicos de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano.

25

**Politrimetilen éter glicol (PO3G)**

El PO3G, como se usa en la presente invención, es un éter glicol polimérico en el que al menos 50% de las unidades repetidas son unidades de trimetilen éter. Más preferiblemente, de aproximadamente 70 a 100, y aún más preferiblemente, de aproximadamente 90 a 100, e incluso aún más preferiblemente, de aproximadamente 99 a 100 de las unidades repetidas son unidades de trimetilen éter.

30

El PO3G, se prepara preferiblemente por policondensación de monómeros que comprenden 1,3-propanodiol, obteniéndose por tanto polímeros o copolímeros que contienen enlaces (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O por ejemplo, unidades repetidas de trimetilen éter). Como se indicó antes, al menos 50% de las unidades repetidas son unidades de trimetilen éter.

35

Además de las unidades de trimetilen éter, pueden estar presentes otras unidades, tales como otras unidades repetidas de polialquilen éter. En el contexto de esta invención, el término "politrimetilen éter glicol" abarca el PO3G fabricado a partir de 1,3-propanodiol sustancialmente puro (es decir, al menos 99 por ciento puro), al igual que los polímeros (incluyendo los descritos a continuación) que contienen hasta aproximadamente 50% en peso de comonómeros. Es preferible, que el PO3G a partir del cual se elabora el poli(trimetilen éter) glicol (PTMEG) proceda de una fuente renovable.

40

El PO3G puede contener otras unidades repetidas de alquilen éter, además de las unidades repetidas de trimetilen éter. Los monómeros para usar en la preparación de politrimetilen éter glicol pueden contener por tanto, hasta 50% (preferiblemente, aproximadamente 20% en peso o menos, más preferiblemente, aproximadamente 10% en peso o menos, y aún más preferiblemente, aproximadamente 2% en peso o menos) de polioles comonómeros, además del reactante 1,3-propanodiol. Los polioles comonómeros que son adecuados para usar en el procedimiento incluyen

45

5 dioles alifáticos, por ejemplo, etilen glicol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,5-pentanodiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanodiol y 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluoro-1,12-dodecanodiol; dioles cicloalifáticos, por ejemplo, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol e isosorbida; y compuestos polihidroxi, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, y pentaeritritol. Los dioles comonomeros preferidos se seleccionan del grupo que consiste en etilen glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, dioles de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (tales como, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,10-decanodiol) e isosorbida, y mezclas de los mismos, y dioles de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Los dioles particularmente preferidos son 1,3-propanodiol y etilen glicol.

10 El 1,3-propanodiol empleado para preparar el PO3G, se puede obtener mediante cualquiera de las diversas rutas químicas bien conocidas o mediante rutas de transformación bioquímica. Las rutas bioquímicas preferidas se describen en, por ejemplo, la patente de EE.UU 7.169.588. El carbonato de trimetileno (TCM), se prepara mediante cualquiera de los diversos métodos químicos o bioquímicos conocidos por los expertos en la técnica. Los métodos químicos para la preparación de TCM incluyen, pero sin limitación, a) hacer reaccionar 1,3-propanodiol con carbonato de dietilo en presencia de polvo de zinc, óxido de zinc, polvo de estaño, haluro de estaño o un compuesto de organoestaño a elevada temperatura; b) hacer reaccionar 1,3-propanodiol y fosgeno o bis-cloroformatos para producir un policarbonato intermedio que se despolariza subsiguientemente usando calor, y opcionalmente, un catalizador; c) despolimerizando poli(carbonato de trimetileno) en un evaporador de película húmeda a vacío; d) hacer reaccionar 1,3-propanodiol y urea en presencia de óxidos metálicos; e) adición gota a gota de trietilamina a una disolución de 1,3-propanodiol y etilcloroformato 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 sin limitación, 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 de poli(carbonato de trimetileno) para producir TMC.

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

El 1,3-propanodiol preferiblemente tiene las características siguientes:

- 1) una absorción de rayos ultravioleta 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
- 30 2) un valor de color "b\*" CIELAB inferior a aproximadamente 0,15 (ASTM D6290), y una absorbencia a 270 nm inferior a aproximadamente a 0,075; y /o
- 3) una composición de peróxido inferior a aproximadamente 10 ppm; y/o
- 4) una concentración de impurezas orgánicas totales (compuestos orgánicos diferentes a 1,3-propanodiol) inferior a aproximadamente 400 ppm, más preferiblemente inferior a aproximadamente 300 ppm, y aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 150 ppm, como se midió por análisis de cromatografía de gases.

40 El material de partida para fabricar PO3G depende del PO3G deseado, disponibilidad de los materiales de partida, catalizadores, equipo, etc., y comprende "reactante de 1,3-propanodiol". Por "reactante de 1,3-propanodiol" se entiende 1,3-propanodiol, y oligómeros y prepolímeros de 1,3-propanodiol, que tienen preferiblemente un grado de polimerización de 2 a 9, y mezclas de los mismos. En algunos casos, puede ser deseable usar hasta 10% o más de oligómeros de bajo peso molecular cuando estén disponibles. Por tanto, el material de partida comprende preferiblemente 1,3-propanodiol y su dímero y trimero. Un material de partida particularmente preferido, comprende aproximadamente 90% en peso o más de 1,3-propanodiol, y más preferiblemente 99% en peso o más de 1,3-propanodiol, basado en el peso del reactante de 1,3-propanodiol.

45 Los poli(trimetilen-etilen éter) glicoles preferidos se preparan por policondensación catalizada ácida de 50 a aproximadamente 99% en moles (preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 98%, y más preferiblemente de aproximadamente 70 a aproximadamente 98% en moles) de 1,3-propanodiol y hasta 50 a aproximadamente 1% en moles (preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 2% en moles y más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 2% en moles) de etilen glicol.

50 El PO3G preferido para usar en la fabricación de copolímeros descritos en la presente invención, tiene un Mn (es una abreviatura que corresponde a peso molecular medio numérico) de al menos 250, más preferiblemente de al menos aproximadamente 1.000, y aún más preferiblemente de al menos aproximadamente 2.000. El Mn es preferiblemente inferior a aproximadamente 10.000, más preferiblemente inferior a aproximadamente 5.000 y aún más preferiblemente inferior a aproximadamente 3.500. También se pueden usar mezclas de PO3G. Por ejemplo, el PO3G puede comprender una mezcla de un PO3G de mayor y otro de menor peso molecular, preferiblemente en la que el PO3G de mayor peso molecular tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1.000 a aproximadamente a 5.000, y el PO3G de menor peso molecular tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 200 a aproximadamente a 950. El Mn de la mezcla de PO3G se sitúa preferiblemente en los intervalos mencionados antes.

El PO3G preferido para usar en la presente invención es típicamente polidisperso, con una polidispersidad (es decir, Mw/Mn) preferiblemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,2, más preferiblemente de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 2,2, y aún más preferiblemente de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,1. La polidispersidad se puede ajustar usando mezclas de PO3G.

- 5 El PO3G tiene preferiblemente un valor cromático inferior a aproximadamente 100 unidades APHA (unidades según The American Public Health Administration), y más preferiblemente inferior a aproximadamente 50 unidades APHA.

Las composiciones producidas según la reacción descrita antes, encuentran uso en un número de productos terminados. Estos productos incluyen, sin limitación, biomateriales, polímeros ingenieriles, materiales para el cuidado personal, revestimientos, lubricantes, y policarbonato/poliuretanos. Cuando n es inferior a aproximadamente 20 en Fórmula 1, las composiciones son generalmente líquidos viscosos transparentes como el agua que se pueden usar, por ejemplo, en revestimientos y lubricantes. Cuando n es de aproximadamente 20 o superior, las composiciones son generalmente sólidos cerosos que se pueden usar, por ejemplo, polímeros ingenieriles.

15 Los copolímeros de las realizaciones de la presente invención, se producen haciendo reaccionar carbonato de trimetileno o un carbonato de trimetileno sustituido, con poli(trimetilen éter) glicol en presencia de un ácido (por ejemplo, HCl en presencia de dietil éter) para formar el(los) copolímero(s) deseado(s).

El procedimiento de la presente invención emplea uno o más disolventes. Generalmente, se puede usar cualquier disolvente, siempre que sea sustancialmente no reactivo con los reactantes y/o catalizador. Ejemplos de disolventes útiles en el procedimiento de la presente invención incluyen diclorometano, dietil éter, hexanos y tolueno.

20 El procedimiento descrito en la presente invención se lleva a cabo a temperatura ambiente, generalmente entre aproximadamente 20 y 30 grados centígrados, pero también puede llevarse a cabo a una temperatura tan baja como la del punto de congelación del disolvente usado, o tan alta como la temperatura de reflujo del disolvente usado. El procedimiento descrito en la presente invención se lleva a cabo a presión atmosférica, pero también puede llevarse a cabo a presiones elevadas, haciéndose los ajustes necesarios según la temperatura. Una vez que se añaden conjuntamente los reactantes, se pueden mezclar mediante cualquier método adecuado. El procedimiento se puede realizar de modo continuo, semicontinuo o por lotes, y generalmente tiene lugar en una atmósfera inerte (por ejemplo, de gas inerte, tal como nitrógeno).

25 Una vez que los reactantes se hayan puesto en contacto con el catalizador en presencia de uno o más disolventes, se deja que la reacción continúe durante el tiempo deseado. Como se muestra en los ejemplos a continuación, se puede lograr 100 por ciento de conversión mediante la selección apropiada del ácido y del disolvente, y las cantidades de los mismos. Adicionalmente, se puede lograr el grado deseado de polimerización mediante estas selecciones.

35 Las composiciones producidas contienen grupos funcionalidades carbonato y éter, en las que el grupo funcional carbonato se conoce por aumentar la estabilidad de los materiales frente a los rayos ultravioletas (UV), y el grupo funcional éter se conoce por aumentar la flexibilidad y las propiedades a baja temperatura. Adicionalmente, los polímeros formados tienen generalmente viscosidades inferiores a las de los dioles de poli(carbonato de trimetileno).

Las propiedades físicas, tales como la viscosidad de los polímeros de bloque ABA depende en parte del número de unidades de TMC presentes en el bloque. Cuando n es superior a 20, el polímero de bloque ABA es un sólido ceroso y en ensayos relativamente cortos (n es inferior a aproximadamente 20) el material resultante es generalmente un líquido viscoso transparente como el agua.

40 Como se muestra en los ejemplos descritos a continuación, la viscosidad de los polímeros de bloque ABA formados varía según el número (n) de unidades de TMC presentes en el material. Variando n, es posible optimizar la viscosidad para permitir que el material tenga una viscosidad óptima para un uso final en particular. Por ejemplo, los materiales con viscosidades inferiores son deseables para disminuir los costes de procesamiento, al igual que para aplicaciones de uso final (por ejemplo, revestimientos).

#### 45 Ejemplos

En la Tabla 1, se recoge un sumario de los resultados obtenidos en los ejemplos siguientes.

La producción de copolímeros de bloque ABA a partir de carbonato de etileno y politrimetilen éter glicol no tuvo éxito cuando la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 18 horas, como se muestra en el ejemplo comparativo descrito a continuación.

50 A menos que se indique lo contrario, todos los químicos y reactivos se usaron tal como se recibieron de Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI.

El oligómero de poli(1,6-hexanocarbonato) diol (DESMOPHEN C-200) está comercialmente disponible de Bayer.

Cerenol<sup>TM</sup> H1400 está disponible de DuPont Co., Wilmington, DE.

**Ejemplo 1**

Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol, Cerenol™ H1400 (2,80 g, 0,002 moles) y carbonato de trimetileno (20,40 g, 0,20 moles) y diclorometano (80,0 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 8,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que la reacción se completó en -77%. La mezcla de reacción se vertió en -400 mL de metanol, a continuación el metanol se separó por decantación y el material resultante se lavó con 200 mL adicionales de metanol. El metanol se separó por decantación y el polímero se secó a vacío, obteniéndose 18,96 g de polímero. El peso molecular calculado (MW): -10.310, n= -44.

**Ejemplo 2**

Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol, Cerenol™ H1400 (3,03 g, 0,0022 moles) y carbonato de trimetileno (20,80 g, 0,204 moles) y diclorometano (100,0 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 10,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que la reacción se completó en -69%. La mezcla de reacción se vertió en -400 mL de metanol, a continuación el metanol se separó por decantación y el material resultante se lavó con 200 mL adicionales de metanol. El metanol se separó por decantación y el polímero se secó a vacío, obteniéndose 13,23 g de polímero. El peso molecular calculado (MW): -10.578, n= -44.

**Ejemplo 3**

Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol, Cerenol™ H1400 (6,03 g, 0,0043 moles) y carbonato de trimetileno (20,80 g, 0,204 moles) y diclorometano (112 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 10,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que la reacción se completó en -82%. La mezcla de reacción se vertió en -400 mL de metanol, a continuación el metanol se separó por decantación y el material resultante se lavó con 200 mL adicionales de metanol. El metanol se separó por decantación y el polímero se secó a vacío, obteniéndose 15,90 g de polímero. El peso molecular calculado (MW): -7.450, n= -30.

**Ejemplo 4**

Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol, Cerenol™ H1400 (20,40 g, 0,0146 moles) y carbonato de trimetileno (20,80 g, 0,204 moles) y diclorometano (50,0 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 10,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 22 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que la reacción era cuantitativa. Se añadió carbonato de sodio sólido (15 g) y la mezcla de reacción se agitó durante una hora. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano (-50 mL) y el carbonato de sodio se retiró por filtración. El material filtrado resultante se concentró a temperatura ambiente y luego se secó a vacío. La mezcla de reacción se vertió en (-400 mL) de metanol, en el que el polímero no se pudo precipitar. Esta disolución se concentró a presión reducida y a continuación se añadió diclorometano, se lavó con 10% de NaOH (2 x 50 mL) y luego con agua (2 x 100 mL), se secó con sulfato de sodio anhidro, para obtener un material viscoso transparente como el agua de peso molecular calculado (MW): 2.838, n= 7.

**Ejemplo 5**

Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol, Cerenol™ H1400 (20,40 g, 0,0146 moles) y carbonato de trimetileno (20,40 g, 0,20 moles) y diclorometano (50,0 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 10,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 22 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que la reacción era cuantitativa. Se añadió carbonato de sodio sólido (15 g) y la mezcla de reacción se agitó durante una hora. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano (-50 mL) y el carbonato de sodio se retiró por filtración. El material filtrado resultante se concentró a temperatura ambiente y luego se secó a vacío.

A través de análisis por RMN, se calculó el peso molecular, 2.816, n = -7. La viscosidad (viscosímetro de cono y placa Brookfield DV11+ Pro) a 25 grados centígrados fue de 6.802 cps (59,1% a 1 rpm) y a 50 grados centígrados fue de 1.255 cps (10,9% a 1 rpm).

**Ejemplo 6**

5 Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol, Cerenol™H1400 (30,00 g, 0,0214 moles) y carbonato de trimetileno (20,40 g, 0,20 moles) y diclorometano (50,0 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 10,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 22 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que la reacción era cuantitativa. Se añadió carbonato de sodio sólido (15 g) y la mezcla de reacción se agitó durante una hora. La mezcla de reacción se diluyó con diclorometano (-50 mL) y el carbonato de sodio se retiró por filtración. El material filtrado resultante se concentró a temperatura ambiente y luego se secó a vacío.

10 A través de análisis por RMN, se calculó el peso molecular, -2.816, n = -7.

**Tabla 1**

Ejemplo	Cerenol™ H1400 g	TMC (g)	HCl/éter (1M) ml	Conversión (%)	MW calculado	Comentarios
1	2,8	20,40	8,0	77	10.310 (-n=44)	Sólido ceroso
2	3,03	20,80	8,0	69	10.578 (-n=44)	Sólido ceroso
3	6,02	20,80	10,00	82	7.456 (-n=30)	Sólido ceroso
4	20,40	20,80	10,00	100	2.821 (-n=7)	Líquido transparente
5	20,40	20,40	10,00	100	2.814 (-n=7)	Líquido transparente
6	30,00	20,40	10,00	100	2.404 (-n=5)	Líquido transparente

**Ejemplo comparativo A**

15 Se combinaron el homopolímero de 1,3-propanodiol Cerenol™H1400 (10,00 g, 0,0071 moles) y carbonato de etileno (10,00 g, 0,114 moles) y diclorometano (25,0 g) en un matraz de fondo redondo secado al horno, provisto de una barra de agitación y un tabique de goma. La reacción se realizó en nitrógeno y se añadieron 5,0 mL de una disolución de HCl 1M en dietil éter, todo al mismo tiempo a través de una jeringa. La disolución resultante se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Se retiró una pequeña alícuota y tras extraer el diclorometano, el espectro de RMN (protón y carbono) mostró que no se produjo ninguna reacción.

20 Las viscosidad de los ejemplos mostrados a continuación que eran líquidos, se midieron usando un reómetro rotacional de tensión controlada AR-G2 de TA Instruments configurado con placas paralelas de 40 mm y un sistema de calor Peltier. Las viscosidades se midieron a un intervalo de velocidad de cizalla de 20 a 1000 s-1 y a tres temperaturas (40, 60 y 80 grados centígrados). Los resultados se muestran en la Tabla 2

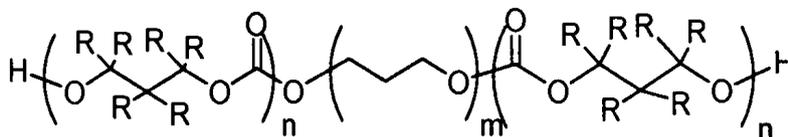
**Tabla 2**

Temperatura grados centígrados	Viscosidad (cps)					
	Ej. Comp. A Cerenol™ H1400	DESMOHEN C- 2001 <sup>1</sup>	PTMC- 20002 <sup>2</sup>	Ej 4 <sup>3</sup>		Ej 6 <sup>4</sup>
40	420	5250	69500	4820		4610
60	185		8600	1620		1590
80	105	660 <sup>5</sup>	2500 <sup>6</sup>	710		690

1 poli(1,6-hexanodiol carbonato) glicol – Bayer  
 2 poli(1,3-propanodiol carbonato) glicol – (peso equivalente -900)  
 3 peso en moles calculado -2800  
 4 peso en moles calculado -2400  
 5 viscosidad a 77 grados centígrados  
 6 viscosidad a 88 grados centígrados

## REIVINDICACIONES

1. Una composición, que consta de un copolímero que comprende segmentos basados en carbonato de politrimetileno insustituido o sustituido por un radical R y segmentos basados en poli(trimetilén éter) glicol, teniendo el copolímero la estructura:



5 en la que cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo cíclico de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, alcarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, en la que cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes;

10 m es el número de unidades de trimetilén éter y es un número entero de 5 a 100, inclusive; y n es el número de unidades de carbonato de trimetileno, y cada n es un número entero seleccionado independientemente de 1 a 50 inclusive.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que n es de 1 a 20.

3. La composición según la reivindicación 1, en la que n es superior a 20.

15 4. La composición según la reivindicación 1, en la que m es un número entero de 3 a 100, y cada n es independientemente un número entero de 1 a 30 inclusive.

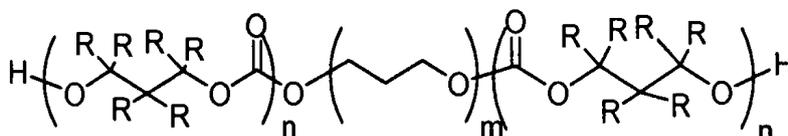
5. La composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero es un copolímero de bloque ABA, en el que A es carbonato de politrimetileno insustituido o sustituido por un radical R, y B es poli(trimetilén éter).

6. La composición según la reivindicación 1, que tiene un peso molecular medio numérico de 250 a 10.000.

20 7. La composición según la reivindicación 1, en la que uno o más segmentos de los segmentos basados en carbonato de politrimetileno y segmentos basados en poli(trimetilén éter) glicol, se producen de monómeros obtenidos por fuentes renovables.

8. Un procedimiento para fabricar un copolímero que comprende segmentos basados en carbonato de politrimetileno insustituido o sustituido por un radical R y segmentos basados en poli(trimetilén éter) glicol, comprendiendo el procedimiento:

25 poner en contacto un poli(trimetilén éter) glicol con carbonato de trimetileno o un carbonato de trimetileno sustituido por un radical R, en presencia de un ácido para formar un polímero que tiene la estructura:



30 en la que cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquilo cíclico de C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, arilo de C<sub>5</sub>-C<sub>25</sub>, alcarilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arilalquilo de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, en la que cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes.

m es el número de unidades de trimetilén éter y es un número entero de 5 a 100, inclusive; y n es el número de unidades de carbonato de trimetileno, y cada n es un número entero seleccionado independientemente de 1 a 50 inclusive.

9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ácido es un ácido mineral.

35 10. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido trifluoroacético, ácido trifluorometilacético, y ácido trifluorometanosulfónico, y ácido 1,1,2,2- tetrafluoroetanosulfónico.

11. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero formado es un copolímero de bloque ABA, en el que A es carbonato de politrimetileno insustituido o sustituido por un radical R, y B es poli(trimetilén éter).

12. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero tiene una viscosidad de 2.000 cps a 5.000 cps a 40 grados centígrados.
- 5 13. Un elastómero termoplástico que comprende un copolímero de bloque ABA de segmento blando según la reivindicación 5.
14. Un copolímero fabricado según el procedimiento de la reivindicación 8.