

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 018**

51 Int. Cl.:
C08G 65/34 (2006.01)
C12P 7/18 (2006.01)
C12P 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04751435 .1**
96 Fecha de presentación: **05.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1620489**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2006**

54 Título: **POLITRIMETILEN ÉTER GLICOL CON EXCELENTE CALIDAD A PARTIR DE 1,3-PROPANODIOL BIOQUÍMICAMENTE DERIVADO.**

30 Prioridad:
06.05.2003 US 468228 P
05.08.2003 US 634611

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.12.2011

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

72 Inventor/es:
SUNKARA, Hari, Babu y
NG, Howard, Chung-Ho

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

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).

ES 2 370 018 T3

DESCRIPCIÓN

Politrimetilen éter glicol con excelente calidad a partir de 1,3-propanodiol bioquímicamente derivado

Campo de la invención

La presente invención consiste en producir homo- y co-poliésteres de politrimetilen éter glicol con excelente calidad, en particular el color y la funcionalidad, por uso de 1,3-propanodiol, preferentemente obtenido de una fuente biológica renovable.

Antecedentes de la invención

El 1,3-propanodiol (denominado aquí también "PDO") es un monómero útil en la producción de varios polímeros que incluyen poliésteres, poliuretanos, poliéteres, y compuestos cíclicos. Los homo- y co-poliésteres de politrimetilen éter glicol (denominado de aquí en adelante "PO3G") son ejemplos de tales polímeros. Los polímeros se usan al final en varias aplicaciones que incluyen fibras, películas, etc.

Las rutas químicas para generar 1,3-propanodiol son conocidas. Por ejemplo, se puede preparar 1,3-propanodiol a partir de:

1. óxido de etileno sobre un catalizador en presencia de fosfina, agua, monóxido de carbono, hidrógeno y un ácido (la "ruta de hidroformilación");
2. la hidratación catalítica en fase disolución de acroleína seguida de reducción (la "ruta de la acroleína").

Ambas rutas sintéticas para 1,3-propanodiol implican la síntesis del intermedio 3-hidroxipropionaldehído (denominado de aquí en adelante "HPA"). El HPA se reduce a PDO en una etapa de hidrogenación catalítica final. La purificación final subsecuente implica varios procedimientos, que incluyen destilación a vacío.

Se ha descrito que las rutas bioquímicas para el 1,3-propanodiol utilizan materias primas producidas de recursos biológicos y renovables tales como materia prima de maíz. Tal PDO se denomina de aquí en adelante "PDO bioquímico". Por ejemplo, se encuentran cepas bacterianas capaces de convertir glicerol en 1,3-propanodiol, por ejemplo, en las especies *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium*, y *Lactobacillus*. La técnica se describe en varias patentes, que incluyen las patentes de EE.UU. 5.633.632, 5.686.276, y, más recientemente, 5.821.092, todas las cuales se incorporan aquí como referencia. En la patente de EE.UU. 5.821.092, Nagarajan et al., describen entre otros, un procedimiento para la producción biológica de 1,3-propanodiol a partir de glicerol usando organismos recombinantes. EL procedimiento incorpora bacterias *E. coli*, transformadas con un gen de diol deshidratasa pdu heterólogo, que tiene especificidad por 1,2-propanodiol. La *E. coli* transformada se cultiva en presencia de glicerol como fuente de carbono y se aísla 1,3-propanodiol del medio de cultivo. Dado que tanto las bacterias como las levaduras pueden convertir glucosa (por ejemplo, azúcar de maíz) u otros carbohidratos en glicerol, el procedimiento de la invención proporcionó una fuente rápida, barata y respetuosa con el medio ambiente de monómero 1,3-propanodiol útil en la producción de poliésteres, poliéteres y otros polímeros.

Se han usado precipitaciones (por ejemplo, con 1,2-propilenglicol, así como carboxilatos u otros materiales) desde principios de la década de 1980 para separar los componentes coloreados y olorosos de los productos deseados (tales como enzimas) para obtener las preparaciones purificadas. Es conocida la precipitación de los constituyentes de alto peso molecular de los licores del fermentador, blanqueando a continuación estos componentes con un agente reductor (DE3917645). Alternativamente, se ha encontrado también que es útil la microfiltración seguida de nanofiltración para retirar los compuestos residuales (EP657529) en los que se retienen sustancias con un alto peso molecular por encima del tamaño de separación. Sin embargo, las membranas de nanofiltración se obstruyen rápidamente y pueden ser bastante caras.

Se describen varios métodos de tratamiento en la técnica anterior para retirar precursores de color presentes en el PDO, sin embargo, los métodos son laboriosos, caros e incrementan el coste del polímero. Por ejemplo, Kelsey, patente de EE.UU. 5.527.973 describe un procedimiento para proporcionar un 1,3-propanodiol purificado que se puede usar como material de partida para poliéster de bajo color. Ese procedimiento tiene varias desventajas que incluyen el uso de gran equipo y la necesidad de dilución con grandes cantidades de agua, que son difíciles de retirar del producto. Sunkara et al., patente de EE.UU. 6.235.948, describen un procedimiento para la retirada de impurezas que forman color del 1,3-propanodiol por un precalentamiento, preferentemente con catalizadores ácidos heterogéneos tales como polímeros de intercambio iónico perfluorinados. El catalizador se separa por filtración, y se aísla a continuación el 1,3-propanodiol, preferentemente por destilación a vacío. La preparación de politrimetilen éter glicol a partir del diol purificado dio valores de APHA de 30-40, sin embargo, no se da el peso molecular de los polímeros.

Los polialquilen éter glicoles se preparan generalmente por la eliminación catalizada por ácido de agua del correspondiente alquilenglicol o la apertura del anillo del óxido de alquilen catalizada por ácido. Por ejemplo, se puede preparar politrimetilen éter glicol por deshidratación de 1,3-propanodiol o por polimerización por apertura del anillo de oxetano usando catalizadores ácidos solubles. Los métodos para preparar PO3G a partir del glicol, usando

catalizador ácido sulfúrico, se describen totalmente en las publicaciones de solicitud de patente de EE.UU. Nos. 2002/0007043A1 y 2002/0010374A1, todas las cuales se incorporan aquí como referencia. El polieterglicol preparado por el procedimiento se purifica por los métodos conocidos en la técnica. El procedimiento de purificación para politrimetilen éter glicol típicamente comprende (1) una etapa de hidrólisis para hidrolizar los ésteres de ácido formados durante la polimerización, (2) etapas de extracción con agua para retirar el catalizador ácido, monómero sin reaccionar, oligómeros lineales de bajo peso molecular y oligómeros de éteres cíclicos, (3) un tratamiento básico, típicamente con una suspensión de hidróxido de calcio, para neutralizar y precipitar el ácido residual presente, y (4) secado y filtración del polímero para retirar el agua residual y sólidos.

Es bien conocido que el politrimetilen éter glicol producido de la policondensación catalizada por ácido de 1,3-propanodiol tiene problemas de calidad, en particular, el color no es aceptable para la industria. La calidad del polímero depende en general de la calidad de la materia prima, PDO. Además de la materia prima, las condiciones del procedimiento de polimerización y la estabilidad del polímero son también responsables de la decoloración hasta cierto punto. Particularmente, en el caso de politrimetilen éter glicol, los poliéter dioles tienden a tener un color claro, una propiedad que es indeseable en muchos usos finales. Los politrimetilen éter glicoles se decoloran fácilmente por contacto con oxígeno o aire, particularmente a elevadas temperaturas, de modo que la polimerización se efectúa bajo atmósfera de nitrógeno y los poliéterdioles se almacenan en presencia de gas inerte. Como precaución adicional, se añade una pequeña concentración de un antioxidante apropiado. Se prefiere hidroxitolueno butilado (BTH, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol) a una concentración de alrededor de 100-500 microg/g (microgramos/gramo) de poliéter.

Además, se han realizado intentos para reducir el color de politrimetilen éter glicoles por medios convencionales sin mucho éxito. Por ejemplo, Morris et al., patente de EE.UU. 2.520.733, advierte de la peculiar tendencia a la decoloración del politrimetilen éter glicol a partir de la polimerización de PDO en presencia de catalizador ácido. Los muchos métodos que probaron y no mejoraron el color de los politrimetilenglicoles incluían el uso de carbones activados, alúminas activadas, geles de sílice, percolación sola, e hidrogenación sola. Consecuentemente, desarrollaron un procedimiento para la purificación de polioles preparados a partir de 1,3-propanodiol en presencia de catalizador ácido (de 2,5 a 6% en peso) y a una temperatura de alrededor de 175°C a 200°C. Este procedimiento de purificación implica la percolación del polímero a través de tierra Fuller seguido de hidrogenación. Este extenso procedimiento de purificación dio un producto final que era de color amarillo claro, de hecho, este procedimiento dio politrimetilen éter glicol (Ejemplo IX de él) para el que el color solo fue reducido hasta un color Gardner 8, una calidad que corresponde a un valor de APHA >300 y totalmente inadecuado para los actuales requerimiento.

Mason en la patente de EE.UU. 3.326.985 describe un procedimiento para la preparación de politrimetilen éter glicol de pesos moleculares en el intervalo de 1200-1400 que posee color mejorado retroextrayendo a vacío, en nitrógeno, politrimetilen éter glicol de más bajo peso molecular. Los niveles de color, sin embargo, no están cuantificados y no se habrían acercado al requerimiento anterior.

Sumario de la invención

Se describe un procedimiento que comprende poner en contacto 1,3-propanodiol con un catalizador de polimerización apropiado para producir politrimetilen éter glicol, en el que el 1,3-propanodiol, antes del contacto, comprende alrededor de 10 microg/g [microgramos por gramo] o menos de compuestos de peróxido basado en el peso del 1,3-propanodiol. Preferentemente, el 1,3-propanodiol comprende alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de carbonilo basado en el peso del PDO. También, preferentemente, el 1,3-propanodiol comprende alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional basado en el peso del PDO.

Descripción detallada de la invención

A menos que se diga lo contrario, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc. Son en peso. Los nombres comerciales se muestran en letras mayúsculas.

Adicionalmente, cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da como un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores superiores preferidos y valores inferiores preferidos, se debe entender que describe específicamente todos los intervalos formados por cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, sin tener en cuenta si los intervalos se describen separadamente.

Esta invención se refiere a la producción de una excelente calidad de politrimetilen éter glicol por la policondensación catalizada (ácido) de 1,3-propanodiol. Los presentes inventores han encontrado que hasta la fecha la calidad del 1,3-propanodiol preparado por las rutas petroquímicas no es suficientemente buena para producir polímeros PO3G de alta calidad. Esto es debido a la presencia de impurezas tales como compuestos de carbonilo, por ejemplo, hidroxipropionaldehído, compuestos que forman peróxidos de estructura incierta, alcoholes monofuncionales (tales como 2-hidroxietil-1,3-dioxano, de aquí en adelante "HED", y compuestos ácidos detectables por medidas de pH. Los alcoholes monofuncionales actúan como agentes de terminación de la cadena durante la polimerización, se pueden incorporar en el polímero como terminaciones ("dead ends") que pueden afectar a la funcionalidad del polímero. Los alcoholes monofuncionales pueden contribuir o no a la formación del color. Sin

embargo, en general, los compuestos de carbonilo frecuentemente están asociados a cuerpos de color, se podría esperar que cuanto mayor sea el número de carbonilos, más oscuro será el color. Algunas de las anteriores impurezas en el PDO pueden generar color durante el procedimiento de polimerización catalizado por ácido.

5 Según un primer aspecto, la presente invención comprende poner en contacto 1,3-propanodiol con un catalizador de polimerización apropiado para producir politrimetilén éter glicol, en el que el 1,3-propanodiol, antes del contacto, comprende alrededor de 10 microg/g o menos de compuesto de peróxido basado en el peso del 1,3-propanodiol. En general, los alquenos, éteres, y especies alílicas son tendentes a la formación de peróxidos y los peróxidos formados se pueden determinar por el uso de tiras de ensayo comercialmente disponibles o por titulación yodométrica de una manera conocida en la técnica.

10 Según otro aspecto de la presente invención, el 1,3-propanodiol comprende adicionalmente alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de carbonilo basado en el peso del PDO. Preferentemente, el PDO comprende alrededor de 75 microg/g o menos, más preferentemente alrededor de 50 microg/g o menos, lo más preferentemente alrededor de 25 microg/g o menos de compuestos de carbonilo basado en el peso de PDO. Los ejemplos ilustrativos de compuestos de carbonilo son hidroxipropionaldehído y aldehídos presentes en una forma de acetal, tal como acetales de la reacción de 3-hidroxipropionaldehído y 1,3-propanodiol. El contenido de carbonilo se determina por detección con UV después de la conversión de los compuestos de carbonilo a dinitrofenilhidrazonas de una manera bien conocida en la técnica.

20 Según otro aspecto de la presente invención, el 1,3-propanodiol comprende adicionalmente alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional basado en el peso del PDO. Preferentemente el PDO comprende alrededor de 75 microg/g o menos, más preferentemente alrededor de 50 microg/g o menos, lo más preferentemente alrededor de 25 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional basado en el peso del PDO. Los ejemplos ilustrativos de un compuesto de alcohol monofuncional son HED y 3-hidroxitetrahidropirano.

Según otro aspecto de la presente invención, el 1,3-propanodiol contiene por lo menos 99,95% en peso de dichos dioles, es decir, es por lo menos 99,95% puro.

25 Según otro aspecto de la presente invención, una mezcla del 1,3-propanodiol con un peso igual de agua destilada tiene un pH ("pH 50/50") entre 6,0 y 7,5, preferentemente entre 6,0 y 7,0.

30 Según otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento que comprende poner en contacto un 1,3-propanodiol bioquímicamente derivado con un catalizador de polimerización apropiado para producir politrimetilén éter glicol, en el que el 1,3-propanodiol tiene un pH 50/50 de 6,0-7,5 y comprende alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de carbonilo, alrededor 10 microg/g o menos de compuestos de peróxido y alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional basado en el peso del PDO.

35 Los presentes inventores han encontrado que partiendo de una materia prima que contiene bajas cantidades de estas impurezas, particularmente aquellas por debajo de los límites especificados aquí, se reduce sustancialmente o se elimina totalmente la necesidad de tratar posteriormente el PDO y el PO3G. Preferentemente, el PDO es PDO bioquímico (bioquímicamente derivado). Los más preferentemente, el PDO usado en el procedimiento según la presente invención se deriva de fuentes biológicas y renovables como se describe anteriormente, es decir, se prepara en un procedimiento de fermentación y a partir de materia prima de maíz.

40 Según otro aspecto de la presente invención, una composición comprende: 1,3-propanodiol bioquímicamente derivado, en el que el 1,3-propanodiol comprende alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de carbonilo, alrededor de 10 microg/g o menos de compuestos de peróxido y alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional, basado en el peso de 1,3-propanodiol. Según otro aspecto más según la presente invención, el politrimetilén éter glicol se deriva de la polimerización de 1,3-propanodiol bioquímicamente derivado.

45 Preferentemente, el 1,3-propanodiol usado según la presente invención tiene un valor de color de menos de alrededor de APHA 10. Más preferentemente, el 1,3-propanodiol usado según la presente invención tiene un valor de color de menos de alrededor de APHA 5 La medida de color APHA se describe en el Método de ensayo 1, a continuación.

50 Un simple procedimiento proporciona un rápido método para verificar la calidad del PDO para la producción de PO3G, sin el procedimiento que requiere mucho tiempo para preparar el PO3G. El procedimiento depende del hallazgo de que las impurezas en el PDO que provocarían la formación de color en el PO3G se muestran ellas mismas rápidamente en las suaves condiciones de ensayo térmico ácido acelerado (AAHT, Método de ensayo 6). El procedimiento AAHT incluye un corto periodo de calentamiento con ácido sulfúrico concentrado (1% en peso basado en el PDO). El periodo de calentamiento es de 10 min a 170°C. De este modo, el procedimiento AAHT convierte los precursores de color en color, pero no ocurre una significativa formación de poliéter glicol. Preferentemente, el PDO tiene un valor de color después del AAHT de menos de alrededor de APHA 15. Más específicamente, el PDO tiene un valor de color después del AAHT de menos de alrededor de APHA 10.

El PO3G preparado a partir del PDO de la presente invención puede ser homo- o co-polímero de PO3G. Por ejemplo, el PDO se puede polimerizar con otros dioles (a continuación) para preparar copolímero.

Los copolímeros de PDO útiles en la presente invención pueden contener hasta 50% en peso (preferentemente 20% en peso o menos) de comonómeros dioles además del 1,3-propanodiol y/o sus oligómeros. Los comonómeros dioles que son apropiados para su uso en el procedimiento incluyen dioles alifáticos, por ejemplo, etilendiol, 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, 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, compuestos polihidroxiados, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, y pentaeritritol. Un grupo preferido de comonómero diol se selecciona del grupo que consiste en 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-diethyl-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, isosorbida, y sus mezclas. Los dioles de C₆-C₁₀ son particularmente útiles. Se pueden añadir a la mezcla de polimerización o al polímero final si es necesario estabilizantes térmicos, antioxidantes y materiales colorantes.

En algunos casos, puede ser deseable usar hasta 10% o más oligómeros de bajo peso molecular donde estén disponibles. De este modo, preferentemente el material de partida comprende 1,3-propanodiol y su dímero y trímero. El material de partida más preferido comprende 90% en peso o más de 1,3-propanodiol, más preferentemente 99% en peso o más.

Se conocen generalmente en la técnica procedimientos para producir PO3G a partir de PDO. Por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 2.520.733, que se incorpora aquí como referencia, describe polímeros y copolímeros de politrimetilen éter glicol y un procedimiento para la preparación de estos polímeros a partir de 1,3-propanodiol en presencia de un catalizador de deshidratación tal como yodo, ácidos inorgánicos (por ejemplo, ácido sulfúrico) y ácidos orgánicos.

El politrimetilen éter diol se prepara preferentemente por una policondensación catalizada por ácido de 1,3-propanodiol como se describe en las solicitudes de patentes de EE.UU. publicadas Nos. 2002/7043 A1 y 2002/10374 A1, ambas por la presente se incorporan como referencia. El politrimetilen éter glicol se puede preparar también por una polimerización con apertura del anillo de un éter cíclico, oxetano, como se describe en J. Polymer Sci., Polymer Chemistry Ed. 28, 429-444 (1985) que se incorpora también como referencia. Se prefiere la policondensación de 1,3-propanodiol al uso de oxetano. Cuando se desea, el poliéter glicol preparado por el procedimiento de la presente invención se puede purificar adicionalmente para retirar el ácido presente por medios conocidos en la técnica. Se debe reconocer que en ciertas aplicaciones el producto se puede usar sin purificación adicional. Sin embargo, el procedimiento de purificación mejora la calidad del polímero y la funcionalidad significativamente y comprende (1) una etapa de hidrólisis para hidrolizar los ésteres de ácido que se forman durante la polimerización y (2) típicamente (a) etapas de extracción con agua para retirar el ácido, monómero sin reaccionar, oligómeros lineales de bajo peso molecular y oligómeros de éteres cíclicos, (b) un tratamiento con base sólida para neutralizar el ácido residual presente y (c) secado y filtración del polímero para retirar el agua y sólidos residuales.

El PO3G preparado a partir del PDO de la presente invención, preferentemente, tiene un valor de color de menos de alrededor de APHA 50. Más preferentemente el valor de color del PO3G es menor de APHA 30. Preferentemente los productos de PO3G preparados usando los monómeros/oligómeros de PO3G de la presente invención tiene un peso molecular de alrededor de 250 a 5000, preferentemente de alrededor de 500 a alrededor de 4000, y lo más preferentemente de alrededor de 1000 a alrededor de 3000.

El procedimiento de la presente invención proporcionará politrimetilen éter glicol con mejoras en funcionalidad y color del polímero.

Materiales y Métodos de ensayo

Método ensayo 1. Medida de valores APHA

Se usó un espectrocolorímetro ColorQuest de Hunterlab (Reston, VA) para medir el color del PDO y del polímero. Los números de color se miden en forma de valores APHA (Sistema del Platino-Cobalto) según la ASTM D-1209. Los pesos moleculares del polímero se calculan a partir de sus números de hidroxilo obtenidos del método de titulación.

Método de ensayo 2. Medida del contenido de PDO y HED (por cromatografía de gases)

Se inyectan muestras de PDO sin diluir en un cromatógrafo de gases equipado con una columna capilar Wax (por ejemplo, Phenomenex Zorbax Wax, DB-Wax, HP Innowax, o equivalente) y detector de ionización de llama (FID). El FID produce una señal proporcional a la concentración del analito en función del tiempo, y la señal se recoge en un integrador o se almacena en forma de datos x, y en un ordenador. Cada componente separado y detectado se ve en forma de un "pico" cuando se representa la señal frente al tiempo. Se supone que todas las impurezas tienen el mismo factor de respuesta peso-% en el FID que el PDO. El % de pureza se calcula como % de área. Límite mínimo de detección: 5 microg/g.

Método de ensayo 3. Medida del contenido de carbonilo (por análisis espectrofotométrico)

Los compuestos de carbonilo se convierten en los derivados de dinitrofenilhidrazona previamente a la cuantificación espectrofotométrica. Límite mínimo de detección: 2 microg/g.

Método de ensayo 4. Medida del contenido de peróxido

Los peróxidos en PDO se determinaron usando tiras de ensayo de peróxido comercialmente disponibles, EM Quant® de 0,5-25 microg/g o un método de titulación yodométrica. El método de titulación implica añadir 5 g de muestra a 50 ml de disolución de 2-propanol/ácido acético y a continuación titular la disolución con disolución de tiosulfato de sodio 0,01N. El límite mínimo de detección es 0,5 microg/g. Cuando se usan tiras de ensayo, se pueden cuantificar cantidades mayores de 25 microg/g por dilución de muestras hasta el intervalo de 5-25 microg/g o el uso de tiras de ensayo diseñadas para concentraciones más altas.

Método de ensayo 5. Medida del pH (el pH muestra el nivel de impurezas ácidas en una escala logarítmica)

Se usó una mezcla 50/50 de PDO y agua destilada para medir el pH de la disolución usando un medidor de pH.

10 Método de ensayo 6. Procedimiento AAHT

Se cargó PDO (150 g) y 1,5 g de ácido sulfúrico concentrado en un matraz de 250 ml y tres bocas. La disolución se agitó mecánicamente y se calentó a continuación a 170°C durante 10 min en atmósfera de nitrógeno. Después de 10 min, la disolución se enfrió a temperatura ambiente y se midió el color según el Método de ensayo 1.

Ejemplos

15 Ejemplos 1-3

El 1,3-propanodiol está disponible comercialmente de dos rutas petroquímicas. DuPont prepara 1,3-propanodiol partiendo de acroleína; el PDO también está disponible de fuentes de óxido de etileno. DuPont está preparando también 1,3-propanodiol usando glucosa derivada de maíz como fuente renovable. Se analizaron muestras de PDO de cada una de las rutas sintéticas para ver el contenido de PDO, contenido de 2-hidroxiethyl-1,3-dioxano (HED), contenido de carbonilo, contenido de peróxido y valor de acidez según se describe en los métodos anteriores. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Los valores APHA se determinaron en el PDO antes y después del procedimiento AAHT y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Análisis químico en 1,3-propanodiol

Ejemplo	Fuente de alimentación para PDO	Pureza del PDO %	HED Microg/g	Carbonilos microg/g	Peróxidos microg/g	pH 50/50
1	Maíz	99,997	ND*	ND*	ND*	6,82
2	Acroleína	99,968	80	93	56	4,87
3	Óxido de etileno	99,917	310	198	ND*	5,88

*ND no detectable (véanse los Métodos de ensayo, para los límites)

25 Los resultados en la Tabla 1 indican que el PDO que procede de la ruta bioquímica tiene una pureza más alta y contiene menos impurezas frente al PDO derivado de las fuentes petroquímicas.

Tabla 2. Decoloración de 1,3-propanodiol con tratamiento con ácido a 170°C durante 10 min

Ejemplo	Fuente de alimentación para PDO	Color (APHA) de PDO antes del AAHT	Color (APHA) de PDO después del AAHT
1	Maíz	3	8
2	Acroleína	3	50
3	Óxido de etileno	4	14

30 La Tabla 2 muestra que el PDO en el Ejemplo 1 se decolora menos después del ensayo AAHT sugiriendo que no hay impurezas precursoras de color. La pureza del 1,3-propanodiol basado en acroleína es más alta y contiene menos compuestos de carbonilo que el diol basado en óxido de etileno (como se muestra en la Tabla 1). Sin embargo, el diol basado en acroleína se decoloró más fuertemente en el procedimiento de AAHT indicando la presencia de relativamente alta concentración de impurezas precursoras de color. Además, este PDO contiene compuestos que forman peróxido como es evidente por la presencia de peróxidos.

Ejemplo 4. Preparación de PO3G a partir de PDO bioquímico

35 El 1,3-propanodiol obtenido de la ruta bioquímica se usa para preparar el polímero como se describe a continuación:

Se cargó un matraz de 22 l, fondo redondo y 4 bocas equipado con una entrada de nitrógeno, y una cabeza de destilación con 8392 g de 1,3-propanodiol. El líquido se burbujeó con nitrógeno a un caudal de 10 l/min, y se efectuó agitación mecánica (usando un imán de agitación movido por un agitador magnético debajo del matraz) durante alrededor de 15 min. Después de 15 min, se añadieron 76,35 g de ácido sulfúrico lentamente gota a gota desde un embudo de separación a través de una de las entradas durante un periodo de por lo menos 5 minutos. Cuando esto acabó, se añadieron 15 g de PDO al embudo de separación y se sometieron a vórtice para retirar cualquier ácido sulfúrico residual. Esto se añadió al matraz. La mezcla se agitó y burbujeó como anteriormente y se calentó a 160°C. El agua de reacción se retiró por destilación y se recogió continuamente durante la reacción de polimerización. La reacción continuó durante 38,5 horas, después de lo cual se dejó enfriar (manteniendo la agitación y el burbujeo) hasta 45°C. El polímero en bruto obtenido tiene un peso molecular promedio numérico de 2130 según se determina por RMN y un color APHA 59.

El material en bruto se hidrolizó como sigue. El polímero en bruto se añadió a un matraz de 22 l, fondo redondo y 5 bocas (equipado con un condensador y un mezclador mecánico) junto con un volumen igual de agua destilada. La mezcla se agitó mecánicamente, se burbujeó con nitrógeno a un caudal de 150 ml/min, y se calentó a 100°C. Se dejó a reflujo durante 4 horas después de lo cual se detuvo el calentamiento y se dejó enfriar la mezcla hasta 45°C. Se detuvo la agitación y se redujo el burbujeo hasta un mínimo. La separación de fases ocurrió durante el enfriamiento. El agua de la fase acuosa se retiró y desechó. Se añadió un volumen de agua destilada igual a la cantidad inicial al polímero húmedo restante en el matraz. Se efectuó de nuevo la agitación, burbujeo y calentamiento hasta 100°C durante 1 hora después de lo cual se detuvo el calentamiento y se dejó enfriar el material como anteriormente. Se retiró y desechó la fase acuosa.

Se determinó el ácido sulfúrico residual por titulación y se neutralizó con un exceso de hidróxido de calcio. El polímero se secó a presión reducida a 90°C durante 3 horas y a continuación se filtró a través de papel de filtro Whatman prereducido con una ayuda de filtro CELPURE C-65. El polímero purificado obtenido tiene un peso molecular promedio numérico de 2229 según se determina por RMN y un color APHA 32.

Ejemplo 5. Preparación de PO3G a partir de 1,3-propanodiol

El polímero se prepara como se describe en el Ejemplo 4, excepto que el 1,3-propanodiol usado se deriva de una ruta de acroleína.

Ejemplo 6. Preparación de PO3G a partir de 1,3-propanodiol

El polímero se prepara como se describe en el Ejemplo 4, excepto que el 1,3-propanodiol usado se deriva de una ruta de óxido de etileno.

Tabla 3: color del polímero PO3G

Ejemplo	Fuente de alimentación para PDO	Polímero en bruto		Polímero purificado	
		Mn	Color (APHA)	Mn	Color (APHA)
4	Maíz	2130	59	2229	32
5	Acroleína	2256	185	2341	157
6	Óxido de etileno	2157	102	2170	109

La Tabla 3 muestra que el PO3G derivado del PDO del Ejemplo 1 tiene un color más bajo que los polímeros derivados de otros PDOs.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende poner en contacto 1,3-propanodiol con un catalizador de polimerización apropiado para producir politrimetilen éter glicol, en el que el 1,3-propanodiol, antes del contacto, comprende alrededor de 10 microg/g o menos de compuestos de peróxido, basado en el peso de 1,3-propanodiol.
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,3-propanodiol comprende adicionalmente alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de carbonilo basado en el peso del PDO.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el 1,3-propanodiol comprende adicionalmente alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional basado en el peso del PDO.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,3-propanodiol es por lo menos 99,95% puro.
- 10 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,3-propanodiol comprende 1,3-propanodiol bioquímicamente derivado.
6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el 1,3-propanodiol se deriva de un procedimiento de fermentación usando una fuente biológica renovable.
- 15 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,3-propanodiol tiene un valor de color menor de alrededor de APHA 15 cuando se trata con ácido sulfúrico al 1% en peso a 170 grados centígrados durante 10 minutos.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el politrimetilen éter glicol tiene un color de menos de alrededor de APHA 50.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el politrimetilen éter glicol tiene un peso molecular de
20 alrededor de 250 a alrededor de 5000.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el politrimetilen éter glicol comprende un homopolímero y/o un copolímero.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el politrimetilen éter glicol comprende un copolímero de 1,3-propanodiol con por lo menos otro diol de C₆ a C₁₂.
- 25 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el 1,3-propanodiol tiene un pH 50/50 de alrededor de 6,0-7,5.
13. Un procedimiento que comprende:

poner en contacto un 1,3-propanodiol bioquímicamente derivado con un catalizador de polimerización apropiado para producir politrimetilen éter glicol, en el que el 1,3-propanodiol tiene un pH 50/50 de alrededor de 6,0-7,5 y
30 comprende alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de carbonilo, alrededor de 10 microg/g o menos de compuestos de peróxido y alrededor de 100 microg/g o menos de compuestos de alcohol monofuncional, basado en el peso de 1,3-propanodiol.
14. El procedimiento de la reivindicación 1 o 13, en el que el 1,3-propanodiol tiene un color de menos de alrededor de APHA 10.