

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 359**

51 Int. Cl.:
C08G 64/02 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08855247 .6**
96 Fecha de presentación: **25.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2215142**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Procesos sin disolvente para la polimerización de un carbonato de trimetileno a poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol**

30 Prioridad:
30.11.2007 US 991687 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.04.2012

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/Representante:
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 2 378 359 T3

DESCRIPCIÓN

Procesos sin disolvente para la polimerización de un carbonato de trimetileno a poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a procesos sin disolvente para la polimerización de carbonatos de trimetileno a poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) dioles, usando el proceso uno o más catalizadores ácidos sólidos.

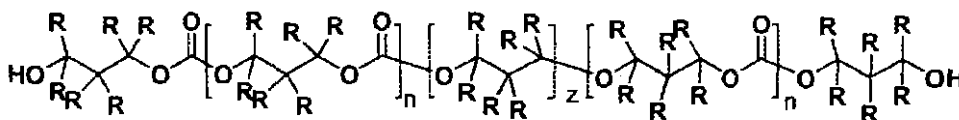
Antecedentes de la invención

- 10 Existe la necesidad de producir materiales dihidroxi terminados. Los materiales descritos en el presente documento, poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) dioles, pueden usarse en varias aplicaciones, incluyendo pero no limitado a biomateriales, polímeros industriales, materiales para el cuidado personal, revestimientos, lubricantes y policarbonato/poliuretanos (TPU).

Como se describe en Ariga et al. Macromolecules 1997, 30, 737-744, y en Kricheldorf et al., J. Macromol. Sci. - Chem A 26(4), 631 a 644 (1989), en la polimerización catiónica de TMC, el agente iniciador se incorpora en los extremos del polímero.

15 Sumario de la invención

Un aspecto de la presente invención es un proceso para fabricar un poli(trimetilenglicol éter carbonato trimetilenglicol éter) diol de estructura



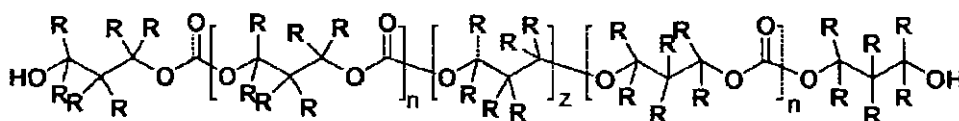
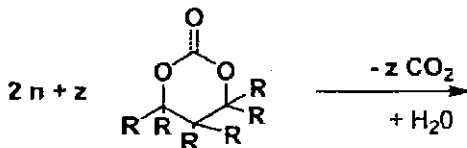
- 20 en la que z es un número entero de 1 a 10; n es un número entero de 2 a 100; y cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{20} , alquilo cíclico C_3-C_{20} , arilo C_5-C_{25} , alcarilo C_6-C_{20} y arilalquilo C_6-C_{20} , y en la que cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico C_3-C_8 (por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano) con sustituyentes R adyacentes;

- 25 comprendiendo el proceso: poner en contacto carbonato de trimetileno o un carbonato de trimetileno R -sustituido con un catalizador ácido sólido a una temperatura mayor que el punto de fusión del carbonato de trimetileno o del carbonato de trimetileno R -sustituido, para formar una mezcla que comprende una composición oligomérica de poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol.

Generalmente, la temperatura es de aproximadamente 30 grados centígrados o más.

Descripción detallada

- 30 La presente invención se refiere a un proceso para fabricar un poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol a partir de la polimerización de un carbonato de trimetileno (TMC, 1,3-dioxano-2-ona) a temperatura elevada (generalmente de 30 a 250 grados centígrados), en ausencia de disolvente, utilizando un catalizador ácido sólido. La reacción puede representarse por la siguiente ecuación:



- 35 En la estructura anterior, cada sustituyente R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{20} , particularmente alquilo C_1-C_6 , alquilo cíclico C_3-C_{20} , alquilo cíclico C_3-C_6 , arilo C_5-C_{25} , particularmente arilo

C₅-C₁₁, alcarilo C₆-C₂₀, particularmente alcarilo C₆-C₁₁ y arilalquilo C₆-C₂₀, en particular arilalquilo C₆-C₁₁, y cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes. Normalmente, estos grupos estructurales cíclicos son grupos cíclicos C₃-C₈, por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano.

- 5 En la estructura anterior, n es un número entero de 2 a 100, y en particular de 2 a 50; y z es un número entero de 1 a 20, particularmente de 1 a 7, más particularmente de 1 a 5.

El poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol puede aislarse usando métodos conocidos.

- 10 El TMC se prepara por cualquiera de los diversos métodos químicos o bioquímicos conocidos por los expertos en la materia. Los métodos químicos para la preparación de TMC incluyen, pero no se limitan a, a) la reacción de 1,3-propanodiol con dietilcarbonato en presencia de polvo de cinc, óxido de cinc, polvo de estaño, haluro de estaño o un compuesto orgánico de estaño a temperatura elevada, b) la reacción de 1,3-propanodiol y fosgeno o bis-cloroformatos para producir un intermedio de policarbonato que posteriormente se despolimeriza mediante calor y, opcionalmente, un catalizador, c) la despolimerización del poli(carbonato de trimetileno) en un evaporador de película al vacío, d) la reacción de 1,3-propanodiol y urea en presencia de óxidos metálicos, e) la adición gota a gota de trietilamina a una solución de 1,3-propanodiol y etilcloroformiato en THF, y f) la reacción de 1,3-propanodiol y fosgeno o dietilcarbonato. Los métodos bioquímicos para la preparación de TMC incluyen, pero no se limitan a, a) la condensación catalizada por lipasa de dietilcarbonato o dimetilcarbonato con 1,3-propanodiol en un disolvente orgánico, y b) la despolimerización de poli(carbonato de trimetileno) catalizada por lipasa por para producir TMC. El 1,3-propanodiol y/o el carbonato de trimetileno (TMC) pueden obtenerse bioquímicamente a partir de una fuente renovable (1,3-propanodiol "obtenido biológicamente").
- 15
- 20

Preferentemente, el 1,3-propanodiol usado como reactivo o como un componente del reactivo tendrá una pureza superior a aproximadamente el 99%, y más preferentemente mayor de aproximadamente el 99,9%, en peso, determinado por análisis de cromatografía de gases.

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

- 25 (1) una absorción ultravioleta a 220 nm de menos de aproximadamente 0,200, y a 250 nm de menos de aproximadamente 0,075, y a 275 nm de menos de 0,075, y/o
- (2) un valor de color "b*" CIELAB de menos de aproximadamente 0,15 (ASTM D6290), y una absorbancia a 270 nm de menos de aproximadamente 0,075, y/o
- (3) una composición de peróxido de menos de aproximadamente 10 ppm; y/o
- 30 (4) una concentración de impurezas orgánicas totales (compuestos orgánicos distintos del 1,3-propanodiol) de menos de aproximadamente 400 ppm, más preferentemente menos de aproximadamente 300 ppm, y aún más preferentemente menos de aproximadamente 150 ppm, medida por cromatografía de gases.

- 35 Las resinas sólidas ácidas útiles como catalizadores en los procesos descritos en este documento incluyen los copolímeros de tetrafluoroetileno sulfonado, NAFION® NR50, (tetrafluoroetileno/perfluoro(ácido 4-metil-3,6-dioxo-7-octeno-1-sulfónico), un ionómero disponible en E.I. DuPont de Nemours Company, Wilmington, DE. Deseablemente, los procesos descritos en el presente documento se realizan sustancial o completamente en ausencia de un disolvente ("sin disolvente").

- 40 El proceso descrito en el presente documento se produce a temperatura elevada, por lo general por encima del punto de fusión de los monómeros que se usan, normalmente entre aproximadamente 30 y 250 grados centígrados, y con frecuencia de aproximadamente 50 a 150 grados centígrados, preferentemente entre aproximadamente 100 y 150 grados centígrados. Una vez que se han añadido todos los reactivos, se pueden mezclar por cualquier método conveniente. El proceso se puede hacer de forma discontinua, semicontinua o continua, y por lo general tienen lugar en una atmósfera inerte (es decir, en atmósfera de nitrógeno). Una vez que los reactivos se han puesto en contacto con el catalizador, se permite que la reacción continúe durante el tiempo deseado. Por lo general, polimeriza al menos el 6 por ciento del TMC para dar el poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol después de aproximadamente 3 a 6 horas, consiguiéndose más de aproximadamente un 75 por ciento de conversión en aproximadamente 25 horas. Como se muestra en los ejemplos siguientes, se consigue fácilmente un 100 por ciento de conversión mediante la selección adecuada del catalizador, la cantidad de catalizador, y la temperatura y tiempo de reacción.
- 45

- 50 Además, el grado de polimerización deseado, m, puede lograrse mediante la variación de la temperatura. Como se muestra en los siguientes ejemplos, las temperaturas más altas permiten conversiones más altas y menores valores de m, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 o mayores. En las presentes realizaciones, n es un número entero comprendido generalmente entre 2 y 100, y más específicamente entre 2 y 50, y Z es de 1 a 20, más específicamente entre 1 y 10.

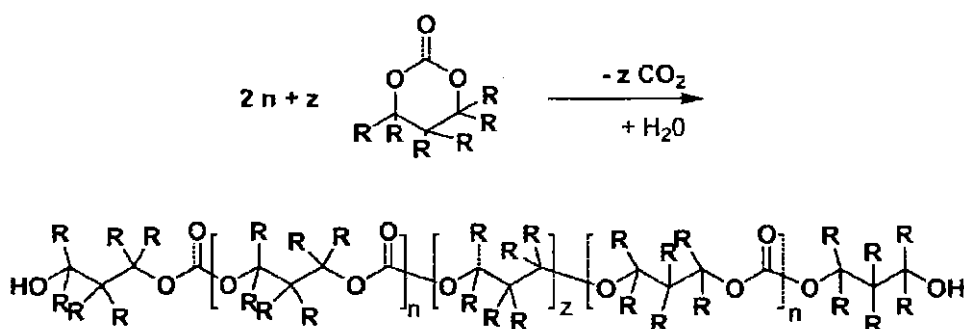
- 55 Los poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) dioles resultantes se separan fácilmente de los materiales de

partida sin reaccionar y del catalizador mediante cualquier medio conveniente, como filtración, incluyendo la filtración después de la concentración.

Los procesos descritos en este documento permiten la selección del grado de polimerización basándose en el solvente y/o el catalizador elegido, y la cantidad de los materiales usados. Esto es una ventaja, ya que los materiales resultantes del proceso pueden variar en las propiedades, incluyendo la viscosidad, y se pueden encontrar diversos usos en productos tales como productos para el cuidado personal, revestimientos (incluidos poliuretanos termoplásticos), elastómeros y lubricantes. El diol producido puede encontrar un amplio uso en productos tales como biomateriales, polímeros industriales, materiales para el cuidado personal, revestimientos, lubricantes y policarbonato/poliuretano (TPU).

Ejemplos

Los procesos llevados a cabo en los siguientes ejemplos pueden representarse mediante la ecuación:



En la estructura anterior, cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, particularmente alquilo C₁-C₆, alquilo cíclico C₃-C₂₀, alquilo cíclico C₃-C₆, arilo C₅-C₂₅, particularmente arilo C₅-C₁₁, alcarilo C₆-C₂₀, particularmente alcarilo C₆-C₁₁ y arilalquilo C₆-C₂₀, en particular arilalquilo C₆-C₁₁, y cada sustituyente R puede formar opcionalmente una estructura cíclica con sustituyentes R adyacentes.

En la estructura anterior, n es un número entero de 2 a 100, y más particularmente de 2 a 50, y z es un número entero de 1 a 10, en particular de 1 a 7, más particularmente de 1 a 5.

Los ensayos de DSC se realizaron en un TA Instruments Q2000 DSC, usando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y una purga de N₂. El perfil que se usó fue calentar, enfriar y recalentar a una temperatura de -90 a 100 °C. Los ensayos de TGA se realizaron en un TA Instruments TGA Q5000, usando de nuevo una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y una purga de N₂.

Ejemplos 1-3

Estos ejemplos demuestran la producción de poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) dioles usando resina de intercambio iónico Nafion® NR50 como catalizador a diferentes temperaturas sin el uso de un disolvente.

Se pusieron carbonato de trimetileno (40,00 g, 0,392 mol) y Nafion® NR 50 (4.00 g) en tres matraces separados equipados con agitadores mecánicos y en atmósfera de nitrógeno. Los matraces se pusieron en baños de aceite mantenidos a 100, 120 y 140 °C. Se retiraron alícuotas ocasionalmente y se analizaron por RMN de protón, cuyos resultados se tabulan a continuación:

Ejemplo	Temperatura, Grados Centígrados	Tiempo de Reacción, (h)	Conversión (%)	Tiempo de Reacción (h)	Conversión (%)
1	100	1	69,98	4	100
2	120	1	94,53	5	97,72
3	140	1	96,67	4	100

Se determinaron los pesos moleculares de los materiales fabricados en los ejemplos 1-3, al igual que el valor de "m" para cada material. Los resultados se encuentran en la siguiente tabla.

ES 2 378 359 T3

Ejemplo	Temperatura, Grados Centígrados	Peso Molecular, Pm
1	100	3852
2	120	3467
3	140	3246

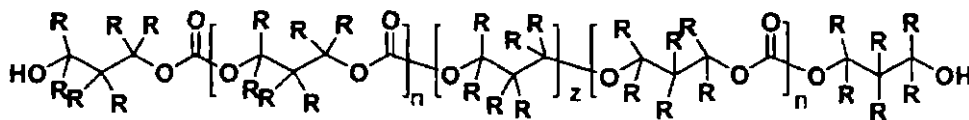
El análisis térmico de los ejemplos 1 y 2 (TGA, realizado a una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto) mostró que los materiales eran térmicamente estables, como se tabula en las tablas siguientes:

	Temperatura de Pérdida de peso (Descomposición) (grados centígrados)		
Ejemplo 1	10%	50%	90%
Atmósfera de Aire	284,75	333,86	359,59
Atmósfera de Nitrógeno	319,66	353,38	372,40

	Temperatura de Pérdida de peso (Descomposición) (grados centígrados)		
Ejemplo 2	10%	50%	90%
Atmósfera de Aire	299,54	343,97	366,49
Atmósfera de Nitrógeno	303,76	342,14	365,90

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol de estructura



donde z es un número entero de 1 a 10; n es un número entero de 2 a 100; y cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, alquilo cíclico C₃-C₂₀, arilo C₅-C₂₅, alcarilo C₆-C₂₀ y arilalquilo C₆-C₂₀, y donde cada sustituyente R puede formar opcionalmente un grupo C₃-C₈ cíclico estructural con sustituyentes R adyacentes;

comprendiendo el proceso: poner en contacto carbonato de trimetileno o un carbonato de trimetileno R-sustituido con una resina de intercambio iónico copolimérica de tetrafluoroetileno/perfluoro(ácido 4-metil-3,6-dioxa-7-octeno-1-sulfónico) como catalizador a una temperatura mayor que el punto de fusión del carbonato de trimetileno o del carbonato de trimetileno R-sustituido, para formar una mezcla que comprende una composición oligomérica de poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el carbonato de trimetileno es un carbonato de trimetileno que no está sustituido.

3. El proceso de la reivindicación 1, que comprende además el aislamiento del oligómero de poli(trimetilenglicol carbonato trimetilenglicol éter) diol.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la temperatura es superior a 30 grados centígrados.