

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 173**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08854951 .4**
96 Fecha de presentación: **25.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2215141**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

54 Título: **Procedimiento para hacer un glicol de poli(carbonato de trimetileno)**

30 Prioridad:
30.11.2007 US 991474 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.05.2012

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

ES 2 380 173 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

Procedimiento para hacer un glicol de poli(carbonato de trimetileno)

Campo de la invención

5 Esta invención está dirigida a procedimientos para hacer un glicol de poli(carbonato de trimetileno) mediante la polimerización de un carbonato de trimetileno que emplea uno o más catalizadores de resinas de intercambio iónico ácidas en presencia de un disolvente. Los productos formados están básicamente libres de los catalizadores.

Antecedentes

10 Los poli(carbonato de trimetileno)dioles se usan en varios 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 compuestos de cinc, estaño y metales alcalinos, como se describe en Hyun, H.; *et al.* J. Polym. Sci. parte A: Polym. Chem.: vol. 44 (2006). Se ha informado también que el TMC se puede polimerizar a través de diversos 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 procedimientos hacen necesaria la eliminación del catalizador usado, especialmente cuando los dioles resultantes son para uso en aplicaciones biomédicas.

15 Como se describe en Ariga *et al.*, Macromolecules 1997, 30, 737-744 y en Kricheldorf *et al.*, J. Macromol. Sci. – Chem. A26(4), 631-644 (1989), en la polimerización catiónica del TMC el agente iniciador queda incorporado en los extremos del polímero.

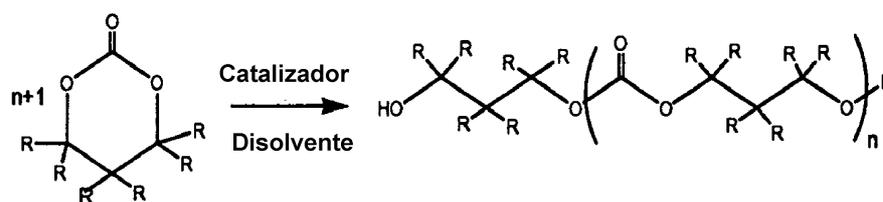
20 Existe una necesidad de producir glicoles de poli(carbonato de trimetileno) libres de catalizador a través de la polimerización de carbonato de trimetileno (TMC, 1,3-dioxan-2-ona).

Resumen de la invención

25 Un aspecto de la presente invención es un procedimiento para producir glicoles de poli(carbonato de trimetileno), que comprende poner en contacto un carbonato de trimetileno sin sustituir o sustituido, con un catalizador de resinas de intercambio iónico ácidas, en presencia de uno o más disolventes a una temperatura en el intervalo desde el punto de congelación del disolvente hasta aproximadamente 30 grados Celsius, para formar una mezcla de reacción que comprende un poli(carbonato de trimetileno)diol.

Descripción detallada

30 La presente invención se refiere a un procedimiento para hacer un glicol de poli(carbonato de trimetileno) sin sustituir o R-sustituido (por sus siglas en inglés, PTMC), a partir de un carbonato de trimetileno sin sustituir o R-sustituido (TMC, 1,3-dioxan-2-ona) a través de polimerización en presencia de un disolvente, utilizando un catalizador de resinas de intercambio iónico ácidas y a temperaturas entre el punto de congelación del disolvente usado y la temperatura ambiente (generalmente aproximadamente de 20 a 30 grados Celsius, por regla general alrededor de 25 grados Celsius). La reacción se puede representar mediante la ecuación siguiente:



35 En la estructura anterior, cada sustituyente R es independientemente H, alquilo C₁-C₂₀, particularmente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₂₀, particularmente cicloalquilo C₃-C₆, arilo C₆-C₂₅, particularmente arilo C₆-C₁₁, alcarilo C₆-C₂₀, particularmente alcarilo C₆-C₁₁, arilalquilo C₆-C₂₀, particularmente arilalquilo C₆-C₁₁; y en la que cada sustituyente R puede formar un grupo estructural cíclico con sustituyentes R adyacentes; y cada n es independientemente de 2 a 100, y particularmente de 2 a 50. En la que cada sustituyente R puede formar una estructura cíclica con sustituyentes R adyacentes, el grupo estructural cíclico resultante se puede seleccionar de C₃-C₈; por ejemplo, ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano, y ciclooctano.

45 El carbonato de trimetileno se puede obtener a partir de 1,3-propanodiol. El TMC se puede preparar 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 organoes-

tannoso, a temperatura elevada, b) hacer reaccionar 1,3-propanodiol y fosgeno o bis-cloroformatos para producir un policarbonato intermedio que se despolimeriza posteriormente utilizando calor y, opcionalmente, un catalizador, c) despolimerizar 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) adición gota a gota de trietilamina a una disolución de 1,3-propanodiol y cloroformato 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 TMC se pueden obtener de forma bioquímica a partir de una fuente renovable (1,3-propanodiol "obtenido biológicamente").

El 1,3-propanodiol usado como reactante, o como un componente del reactante, tiene preferentemente una pureza superior a aproximadamente 99%, y más preferentemente superior a aproximadamente 99,9%, en peso, determinada mediante análisis por cromatografía de gases. El 1,3-propanodiol tiene preferentemente las características siguientes:

- (1) una absorción 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
- (2) 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 de impurezas orgánicas totales (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, medida mediante cromatografía de gases.

El PTMCG se puede aislar usando métodos conocidos.

Los procedimientos descritos en la presente memoria emplean una resina de intercambio iónico ácida como catalizador. Resinas de intercambio iónico adecuadas para su uso en los procedimientos están disponibles de varias fuentes. Los 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 proporcionan una conversión elevada en aproximadamente 25 horas.

Los catalizadores de resinas de intercambio iónico ácidas adecuados para su uso en los procedimientos de la presente memoria incluyen los copolímeros de tetrafluoroetileno sulfonados o NAFION® NR50 copolímero de tetrafluoroetileno/ácido perfluoro(4-metil-3,6-dioxa-7-octen-1-sufónico), un ionómero disponible de E.I. DuPont de Nemours Company, Wilmington, DE.

El procedimiento utiliza uno o más disolventes. Generalmente se puede usar cualquier disolvente, mientras sea básicamente no reactivo (es decir, no reaccione con los ingredientes para formar restos que interfieran con la reacción) con los reactantes y/o el catalizador. 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 más bajas de disolvente proporcionan generalmente tasas de conversión más altas.

Los procedimientos descritos en la presente memoria se realizan a temperatura ambiente, generalmente entre aproximadamente 20 y 30 grados Celsius, pero se pueden realizar a temperatura tan baja como los puntos de congelación de los disolventes usados. Una vez que se añaden juntos los reactantes, se pueden mezclar por cualquier método conveniente. El procedimiento se puede hacer por lotes, semilotes o en modo continuo, y generalmente se realiza en una atmósfera inerte (es decir, en nitrógeno).

Una vez que los reactantes se han puesto en contacto 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 el glicol de poli(carbonato de trimetileno) deseado después de aproximadamente 6 horas, con una conversión mayor de aproximadamente 75 por ciento conseguida en aproximadamente 25 horas. Como se muestra en los ejemplos siguientes, se puede conseguir 100 por ciento de conversión mediante la elección de disolvente y catalizador, y cantidades de los mismos. La elección de disolvente y catalizador y sus cantidades está dentro del ámbito de un experto en la técnica.

Adicionalmente, se puede conseguir el grado de polimerización deseado, n, mediante la elección de disolvente y catalizador y sus cantidades. Como se muestra en los ejemplos siguientes, el uso de cloruro de metileno y copolímero NAFION® NR50 proporciona un oligómero de diol con una n de aproximadamente 12, mientras que el uso de la resina de intercambio iónico DOWEX® 50WX8-200 proporciona un oligómero de diol resultante con un n de aproximadamente 2,5. Generalmente, n es de 2 a 100, y más específicamente de 2 a 50 en la presente invención.

El glicol de poli(carbonato de trimetileno) resultante se puede separar de los productos de partida sin reaccionar y

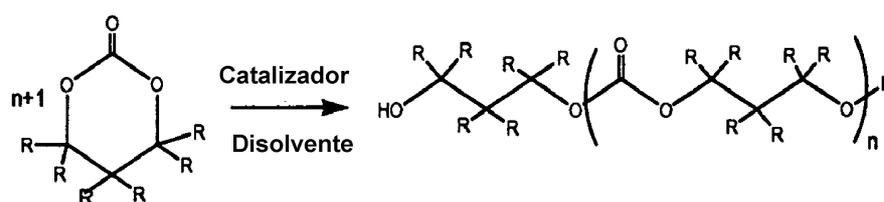
del catalizador mediante cualquier medio apropiado, tal como filtración, que incluye filtración después de concentración.

5 Como se muestra en los ejemplos a continuación, el catalizador usado se puede también reciclar varias veces (es decir, al menos 12 ciclos para el copolímero NAFION[®] NR50) y aún proporciona aproximadamente 100 por ciento de conversión de los reactantes en el producto deseado.

10 El procedimiento descrito en la presente memoria permite seleccionar el grado de polimerización en base al disolvente y/o catalizador elegidos, y la cantidad usada de estos productos. Esto es ventajoso ya que las propiedades de los productos resultantes del procedimiento, incluida la viscosidad, pueden variar. Los dioles pueden encontrar un uso amplio en productos que incluyen bioproductos, en ingeniería de polímeros, en productos de cuidado personal, recubrimientos, lubricantes y policarbonato/poliuretanos (por sus siglas en inglés, TPUs).

Ejemplos

Los procedimientos que se realizan en los ejemplos siguientes se pueden representar por la ecuación:



Ejemplo 1

15 Este ejemplo muestra la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando copolímero Nafion[®] NR50 como catalizador.

20 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles), cloruro de metileno (25 g) y Nafion[®] NR50 (2,5 g) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiró una alícuota después de 6 horas y se concentró a presión reducida. El análisis por RMN de protón mostró una conversión en glicol de poli(carbonato de trimetileno) de ~31%. Después de 24 horas se diluyó la reacción con cloruro de metileno adicional y se retiró el Nafion[®] por filtración. Se concentró el filtrado a presión reducida. El análisis por RMN de protón de este producto mostró ~100% de conversión, con n≈ 12.

Ejemplos 2-4

25 Estos ejemplos muestran el efecto de la cantidad de disolvente en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando copolímero Nafion[®] NR50 como catalizador.

30 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles), y copolímero Nafion[®] NR50 (2,5 g) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Al primer matraz se le añadieron 25 mL de cloruro de metileno, al segundo matraz se le añadieron 50 mL de cloruro de metileno y al tercer matraz 100 mL de cloruro de metileno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de 17 horas y 25 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente tabula los resultados:

Ejemplo	Cloruro de metileno (mL)	Conversión (17 h) (%)	Conversión (25 h) (%)	n (25 h)
2	25	91,00	98,2	12,0
3	50	64,84	84,07	9,85
4	100	23,57	41,62	5,83

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200 (Dowex[®] 50W-Hydrogen) como catalizador.

Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles), tolueno (25 g) y resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200 (Dowex[®]

- 50W-Hydrogen) (2,5 g) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiró una alícuota después de 6 horas y se concentró a presión reducida. El análisis por RMN de protón mostró una conversión en glicol de poli(carbonato de trimetileno) de ~83%. Después de 24 horas se diluyó la reacción con cloruro de metileno adicional y se retiró la resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen) por filtración. Se concentró el filtrado a presión reducida. El análisis por RMN de protón de este producto mostró ~100% de conversión, con $n \approx 3,8$.

Ejemplos 6-8

Estos ejemplos muestran el efecto de la cantidad de disolvente en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando catalizador de resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen).

- 10 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles) y resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen) (2,5 g) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Al primer matraz se le añadieron 25 mL de cloruro de metileno, al segundo matraz se le añadieron 50 mL de cloruro de metileno y al tercer matraz 100 mL de cloruro de metileno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de 17 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente tabula los resultados:

Ejemplo	Cloruro de metileno (mL)	N (17 h)
6	25	2,64
7	50	2,47
8	100	2,10

Ejemplos 9-11

Estos ejemplos muestran el efecto de la cantidad de catalizador en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando copolímero Nafion® NR50 como catalizador.

- 20 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles) y cloruro de metileno (25 mL) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Al primer matraz se le añadieron 0,5 g de Nafion®, al segundo matraz se le añadió 1,0 g de Nafion®, y al tercer matraz se le añadieron 2,00 g de Nafion®. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de ~6 horas y ~22 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente tabula los resultados:

Ejemplo	Nafion® NR50 (g)	Conversión (6 h) (%)	Conversión (22 h) (%)	N (25 h)
9	0,50	5,88	59,38	12,02
10	1,00	11,81	73,41	14,48
11	2,00	25,07	100	12,80

Ejemplos 12-14

- 25 Estos ejemplos muestran el efecto de la cantidad de catalizador en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen) como catalizador.

- 30 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles) y cloruro de metileno (25 mL) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Al primer matraz se le añadieron 0,5 g de resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen), al segundo matraz se le añadió 1,0 g de resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen), y al tercer matraz se le añadieron 2,00 g de resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen). Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de ~5 horas y ~22 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente tabula los resultados:

Ejemplo	Resina de intercambio iónico Dowex® 50x8-200 (Dowex® 50W-Hydrogen) (g)	Conversión (5 h) (%)	Conversión (22 h) (%)	N (25 h)
12	0,50	13,2	47,93	5,24
13	1,00	20,06	92,19	4,84
14	2,00	47,92	98,20	2,97

Ejemplos 15-17

Estos ejemplos muestran el efecto de la cantidad de catalizador en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando copolímero Nafion® NR50 como catalizador. Se usó tolueno como disolvente.

- 5 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles) y tolueno (25 mL) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Al primer matraz se le añadieron 0,5 g de copolímero Nafion®, al segundo matraz se le añadió 1,0 g de copolímero Nafion®, y al tercer matraz se le añadieron 2,00 g de copolímero Nafion®. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de ~4 horas y ~20 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente tabula los resultados:

Ejemplo	Nafion® NR50 (g)	Conversión (4 h) (%)	Conversión (20 h) (%)	N (20 h)
15	0,50	~0	24,3	9,88
16	1,00	7,86	39,42	12,66
17	2,00	17,03	75,51	12,82

Ejemplos 18-20

- 10 Estos ejemplos muestran el efecto de la cantidad de catalizador en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno) usando copolímero Nafion® NR50 como catalizador. Se usó dioxano como disolvente.

- 15 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles) y dioxano (25 mL) en tres matraces de fondo redondo equipados con agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Al primer matraz se le añadieron 0,5 g de Nafion®, al segundo matraz se le añadió 1,0 g de Nafion®, y al tercer matraz se le añadieron 2,00 g de Nafion®. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de ~4 horas y ~20 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN de protón. La tabla siguiente tabula los resultados:

Experimento	Nafion® NR50 (g)	Conversión (6 h) (%)	Conversión (22 h) (%)	N (22 h)
18	0,50	~0	21,89	--
19	1,00	~0	47,32	--
20	2,00	17,35	88,24	9,57

Ejemplos 20 y 21 (A-J)

Los ejemplos siguientes muestran el reciclado de copolímero Nafion® NR50 usado como catalizador en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno).

20 Ejemplo 20

Se preparó una disolución de almacenamiento que contenía cloruro de trimetileno (136,0 g) y se diluyó a 400 mL con cloruro de metileno, esto representa una disolución 3,33 M.

Ejemplo 21A. Ciclo de catalizador de copolímero Nafion®: número 1

- 25 Se añadió la disolución de almacenamiento anterior (Ejemplo 20, 30 mL), mediante una jeringuilla, a un matraz de fondo redondo secado en una estufa, equipado con un agitador y bajo atmósfera de nitrógeno, que contenía Nafion® NR50 (2,0 g). Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de 3,5 y 22 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN. Se filtró la mezcla de reacción después de 22

horas y se lavó el catalizador de Nafion[®] recuperado con cloruro de metileno (2 x ~50 mL). Se concentró el filtrado a presión reducida y se secó bajo atmósfera de nitrógeno.

Ejemplo 21B. Ciclo de catalizador de copolímero Nafion[®]: número 2

5 Se colocó el catalizador recuperado en un matraz de fondo redondo de 100 mL secado en una estufa, equipado con un agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. A este producto se le añadió la disolución de almacenamiento anterior (30 mL), mediante una jeringuilla. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiraron alícuotas después de 6 y 22 horas, se concentraron a presión reducida y se analizaron por RMN. Se filtró la mezcla de reacción después de 22 horas y se lavó el catalizador de Nafion[®] recuperado con cloruro de metileno (2 x ~50 mL). Este catalizador recuperado se usó en el ciclo siguiente. Se concentró el filtrado a presión reducida y se secó bajo atmósfera de nitrógeno.

Ejemplos 21C-J. Ciclos de catalizador de copolímero Nafion[®] 3-10

Se siguió el procedimiento de número 2 anterior para los números de ciclo siguientes y se analizaron los productos por RMN de protón, cuyos resultados se tabulan en la tabla siguiente:

Ejemplo	Número de ciclo	Tiempo (h)	Conversión (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)	n (Final)
21A	1	3,3	14,31	22	98,21	13,42
21B	2	6,0	47,20	22	97,75	22,54
21C	3	6,0	67,09	22	99,06	21,77
21D	4	6,0	67,09	71	~100	22,85
21E	5	6,0	79,20	24	~100	15,80
21F	6	--	--	23	~100	19,53
21G	7	6,0	79,37	23	~100	17,41
21H	8	6,0	72,04	23	~100	19,96
21I	9	6,0	75,47	73	~100	18,88
21J	10	6,0	77,53	22	~100	13,65

Ejemplos 22 A-E

15 Los ejemplos siguientes muestran el reciclado del catalizador de resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200 en la producción de glicol de poli(carbonato de trimetileno).

Ejemplo 22A. Ciclo de catalizador de resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200: número 1

20 Se colocaron TMC (10,00 g, 0,098 moles), cloruro de metileno (25 g) y resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200 (2,5 g) en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se retiró una alícuota después de 17 horas y se concentró a presión reducida. El análisis por RMN de protón mostró un ~97,54%, con $n \approx 2,64$. Se filtró la mezcla de reacción, se lavó el filtrado con cloruro de metileno adicional.

Ejemplo 22B. Ciclo de catalizador de resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200: número 2

25 Se colocó el catalizador recuperado del Ejemplo 22A anterior en un matraz de fondo redondo de 100 mL secado en una estufa, equipado con un agitador y bajo atmósfera de nitrógeno. A este producto se le añadieron carbonato de trimetileno (10,00 g, 0,098 moles), y cloruro de metileno (25 g). Se dejó agitar la reacción a temperatura ambiente durante el fin de semana. Se retiró una alícuota después de ~70 horas, se concentró a presión reducida. El análisis por RMN de protón mostró un ~98,43%, con $n \approx 7,6$.

Ejemplos 22C-E. Ciclo de catalizador de resina de intercambio iónico Dowex[®] 50x8-200: números 3-5

30 Se siguió el procedimiento de número 2 anterior (Ejemplo 22B) para los números de ciclo siguientes y se analizaron los productos por RMN de protón, cuyos resultados se tabulan en la tabla siguiente

ES 2 380 173 T3

Ejemplo	Ciclo	Tiempo (h)	Conversión (%)	Tiempo (h)	Conversión (%)	n (Final)
22A	1			17	87,54	2,64
22B	2			~70	98,43	7,60
22C	3	6,0	30,72	22	74,62	2,88
22D	4	6,0	11,27	22	46,54	1,22
22E	5	6,0	8,72	22	38,25	2,12

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Un procedimiento para producir glicol de poli(carbonato de trimetileno), que comprende poner en contacto carbonato de trimetileno con una resina de intercambio iónico de copolímero de tetrafluoroetileno/ácido perfluoro(4-metil-3,6-dioxa-7-octen-1-sufónico) como catalizador, en presencia de uno o más disolventes a una temperatura en el intervalo desde el punto de congelación del(de los) disolvente(s) hasta 30 grados Celsius, para formar una mezcla de reacción que comprende poli(carbonato de trimetileno)diol.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente es básicamente no reactivo con el carbonato de trimetileno y la resina de intercambio iónico.
- 10 3.- El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el disolvente básicamente no reactivo se selecciona del grupo que consiste en cloruro de metileno, tolueno y dioxano.
- 4.- El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además aislar el glicol de poli(carbonato de trimetileno).