

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 828**

51 Int. Cl.:

C08G 64/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2012 PCT/EP2012/063611**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2013 WO13007759**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2012 E 12733739 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2731981**

54 Título: **Proceso para la purificación de poli(alquilen carbonatos)**

30 Prioridad:

12.07.2011 GB 201111928

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.12.2016

73 Titular/es:

**NORNER IP AS (100.0%)
Asdalstrand 291
3960 Stathelle, NO**

72 Inventor/es:

**BARRETO SOLER, CARLOS;
FREDRIKSEN, SIW BODIL y
OMMUNDSEN, ESPEN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 593 828 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

Proceso para la purificación de poli(alquilen carbonatos)

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos para la fabricación y el aislamiento de policarbonatos, en particular poli(alquilen carbonatos) (PAC). En particular, la invención se refiere al uso de un proceso específico de purificación y a la formación de artículos del carbonato purificado.

10

Antecedentes

Hasta hace poco, los poli(alquilen carbonatos) han tenido una aplicación comercial limitada. Se han utilizado como polímeros de sacrificio en la industria de electrónica, pero en muy pocas otras aplicaciones. Las otras aplicaciones de estos polímeros han estado limitadas, entre otros, por su inestabilidad térmica relativa.

15

Los presentes inventores se han dado cuenta de que estos poli(alquilen carbonatos) ofrecen el potencial de ser respetuosos con el medio ambiente. El uso de dióxido de carbono en la formación de poli(alquilen carbonatos) proporciona un sumidero útil para el dióxido de carbono y por lo tanto estos polímeros ofrecen una alternativa ecológica a los materiales a base de combustibles fósiles, tales como una poliolefina. Por lo tanto, hay beneficios significativos en el uso industrial de los PAC.

20

Como se ha señalado anteriormente, las aplicaciones comerciales de los poli(alquilen carbonatos) son limitadas por su baja estabilidad térmica. Además, la descomposición térmica de estos polímeros se produce a temperaturas bastante bajas, por ejemplo a 180 °C para el poli(propilen carbonato) (PPC). Estas propiedades limitan severamente la procesabilidad de los PAC a escala comercial. Por lo tanto, se buscan métodos de ampliación de sus propiedades y de su ventana de procesamiento a fin de aumentar la aplicabilidad de los PAC. La reticulación de los PAC es una ruta que se ha investigado y, hasta la fecha, se ha logrado un cierto progreso.

25

Sin embargo, queda la necesidad de nuevos métodos para producir cantidades significativas de PAC, que posea propiedades ventajosas tales como una mejor estabilidad térmica. En particular, los inventores buscaron nuevos procesos que produzcan PAC con temperaturas de transición vítrea más elevadas y/o una estabilidad térmica mejorada a una temperatura más alta sobre los conocidos en la técnica.

30

Los presentes inventores sorprendentemente han establecido que un control cuidadoso de los procesos de purificación del polímero puede dar lugar a polímeros con propiedades térmicas mejoradas. Los materiales resultantes presentan propiedades beneficiosas, en particular en términos de rigidez y estabilidad térmica.

35

Por otra parte, los inventores han encontrado que la purificación se puede llevar a cabo con éxito en ausencia de disolventes orgánicos. En los procesos de purificación típicos para policarbonatos alifáticos, es normal el uso de disolventes orgánicos. El polímero formado contiene restos de catalizador y, con el fin de eliminarlos, habitualmente se utilizan disolventes orgánicos, en particular, disolventes clorados tales como cloroformo y diclorometano. Estos disolventes son potencialmente tóxicos pero sin duda son caros. Por otra parte, las cantidades de disolvente empleado pueden ser enormes. Incluso si se recicla el disolvente, todavía hay procesos de separación y purificación costosos necesarios para la reutilización del disolvente.

40

45

También se cree que los disolventes orgánicos son esenciales para eliminar ciertas impurezas del policarbonato formado. Por ejemplo, la polimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono forma polipropileno carbonato y también puede formar propileno carbonato. Se cree que este compuesto provoca la fractura de fusión, actúa como plastificante y hace que la resina esté pegajosa. Para eliminar esta impureza, es habitual el uso de diclorometano y metanol u otros disolventes y antidisolventes. Normalmente, el proceso supone una extracción líquido-líquido. Después de la disolución en el disolvente, el material de policarbonato se lava con un ácido acuoso y posteriormente se añade un no disolvente como metanol para precipitar el policarbonato.

50

Estos disolventes orgánicos sin embargo también disuelven porciones oligoméricas del policarbonato. También eliminan porciones de los PAC en las que hay un alto contenido de enlaces éter. Aunque la eliminación de algunos de estos compuestos oligómeros podría considerarse como ventajosa a fin de reducir la migración, las cantidades perdidas en el disolvente orgánico pueden ser significativas. El PAC valioso simplemente se elimina con el disolvente orgánico.

55

60

Peng, Polymer degradation and stability 80 (2003) 141-147, sugiere la protección terminal como medio para mejorar la estabilidad del polímero por disminución de la cadena que se abre como una cremallera de los grupos terminales hidroxilo en el PAC a bajas temperaturas. Peng logra la protección terminal en un disolvente orgánico. En una descripción similar Yao et al., J Appl Polm Sci vol 120, 3565-3573 (2011) consigue ese resultado por mezcla en estado fundido con anhídrido maleico. Más aún, la estabilidad térmica se puede mejorar aún más por la adición de estearatos de calcio y ácido esteárico de acuerdo con Yu et al., en J Appl Polm Sci vol 120, 690-700 (2011).

65

Por lo tanto, hay varios métodos disponibles para mejorar la estabilidad térmica. Sin embargo, la cantidad de ácido aplicada, en particular, para provocar la protección terminal, es alta. Las resinas de la técnica anterior con la mejora informada de su estabilidad térmica adolecen de la presencia de restos de ácido que pueden representar un problema para su posterior procesamiento (corrosión de la maquinaria) y aplicación (migración de restos de ácido).

5 En la presente invención, la cantidad presente de restos de ácido será menor puesto que los productos se han sometido a un lavado a fondo como parte del tratamiento. Además, los procesos utilizados en la técnica anterior pueden ser insuficientes para la eliminación de productos secundarios no deseados y del mismo modo pueden dejar restos de alto contenido de disolvente indeseables en el polímero. Además, el método de precipitación de la técnica a partir de mezclas de disolventes puede no dar partículas de polímero apropiadas para su posterior manipulación, puesto que la aglomeración es un problema.

Sumario de la invención

15 Por lo tanto, vista desde un primer aspecto, la invención es un proceso para purificar un poli(alquilen carbonato), dicho proceso que comprende las etapas de

- 20 (i) añadir dicho poli(alquilen carbonato) a agua en ausencia de disolvente orgánico para formar una mezcla sólido:líquido, dicho poli(alquilen carbonato) que tiene un tamaño de partícula inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm;
- (ii) calentar dicha mezcla a una temperatura de hasta 200 °C; y
- (iii) eliminar la capa acuosa y opcionalmente secar el residuo.

25 Visto desde otro aspecto, la invención proporciona un proceso para la purificación de un poli(alquilen carbonato), dicho proceso que comprende las etapas de

- 30 (i) añadir dicho poli(alquilen carbonato) que tiene un tamaño de partícula inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm a una solución ácida acuosa en ausencia de disolvente orgánico;
- (ii) calentar dicha mezcla a una temperatura de hasta 200 °C; y
- (iii) eliminar la capa acuosa y opcionalmente secar el residuo.

El poli(alquilen carbonato) utilizado en el proceso preferentemente es un poli(alquilen carbonato) en bruto, obtenido directamente de la reacción de polimerización mediante la eliminación del disolvente. Sin embargo, la invención se puede realizar en PAC que ya hayan sido purificados por otros métodos.

35 Visto desde otro aspecto, por tanto, la invención proporciona un proceso que comprende

- 40 (a) hacer reaccionar dióxido de carbono con un éter cíclico en presencia de un catalizador (por ejemplo, catalizador de Zn) y un disolvente orgánico a fin de formar un poli(alquilen carbonato);
- (b) retirar dicho disolvente orgánico para dejar un poli(alquilen carbonato) en bruto;
- (c) si es necesario, convertir dicho poli(alquilen carbonato) en partículas de menos de 20 mm de diámetro, preferentemente de menos de 5 mm de diámetro;
- (d) añadir dicho poli(alquilen carbonato) en bruto a agua en ausencia de disolvente orgánico para formar una mezcla sólido:líquido;
- 45 (e) calentar dicha mezcla a una temperatura de hasta 200 °C; y
- (f) eliminar la capa acuosa y opcionalmente secar el residuo.

Descripción detallada de la invención

50 La presente invención proporciona partículas manejables de poli(alquilen carbonato) con propiedades térmicas mejoradas. Esto se consigue utilizando un proceso de purificación que emplea un proceso de extracción sólido-líquido. La mayoría de los procesos de purificación de la técnica anterior se basan en la extracción líquido-líquido.

55 El tratamiento en agua permite la extracción de compuestos solubles en agua como poliéter que contiene cadenas, carbonatos cíclicos, restos de catalizador, monómeros y disolventes presentes en la resina. El tratamiento también desactiva los restos de catalizador. Se trata de un enfoque novedoso en comparación con la técnica anterior que requiere el uso de disolventes orgánicos y ácidos para eliminar los subproductos y restos de catalizador.

60 La selección del tipo de ácido, su concentración, junto con la selección de la temperatura de tratamiento, el tiempo de contacto y la eficiencia de agitación son variables que permiten el control de las propiedades finales de las resinas tratadas. En el caso del ácido acético y el ácido fórmico (entre otros), a determinadas concentraciones, el tratamiento mejora la degradación del PAC. Estos materiales tratados por lo tanto tienden a descomponerse más fácilmente que los análogos tratados con agua. En el caso del ácido maleico, el ácido cítrico y el ácido glutárico (entre otros), la estabilidad térmica se mejora a niveles sin precedentes al inicio de la descomposición térmica.

65

Poli(alquilen carbonato)

5 El término poli(alquilen carbonato) se usa para indicar que los policarbonatos de esta invención están libres de grupos aromáticos en la cadena principal del polímero. Sin embargo, pueden contener grupos cíclicos no aromáticos en la cadena principal. Estos grupos cíclicos pueden ser saturados o insaturados. Los poli(alquilen carbonatos) de la invención por lo tanto no se basan en los productos de tipo bisfenol-A. Los PAC por lo demás se definen en términos generales.

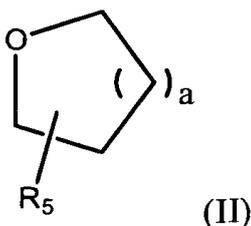
10 La cadena principal de los PAC de la invención contiene enlaces OC(=O)-O junto con un enlazador no aromático entre esos enlaces, tales como una cadena de alquilen.

La cadena principal del polímero, sin embargo, puede llevar a una amplia variedad de sustituyentes (cadenas laterales) incluyendo grupos laterales aromáticos.

15 El PAC preferentemente es uno formado a partir de la polimerización de dióxido de carbono con un éter cíclico o tal vez de la apertura del anillo de un carbonato cíclico. El término éter cíclico se utiliza en este documento para abarcar no solo los epóxidos (éteres cíclicos de 3 miembros), sino también éteres cíclicos más grandes, tales como los basados en anillos de 4-6 miembros o más. Preferentemente, el éter cíclico es un epóxido a base de alquilen.

20 Por ejemplo, la reacción del anillo de cuatro miembros de éter oxirano, con dióxido de carbono da policarbonato de trimetileno (Darensbourg, D. J. Inorg. Chem. 2010, 49, 10765-10780).

Los monómeros de éter cíclico (no epóxido) adecuados tienen, por tanto, la fórmula (II)

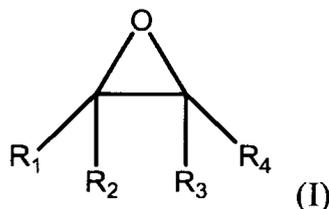


25 en la que a es 0-2 y R₅ es el mismo que R₁ a continuación. El número de grupos R₅ que pueden estar presentes puede ser el mismo que el número de átomos de carbono en el anillo del éter cíclico (por ejemplo, hasta 5). Sin embargo, preferentemente, solo hay presente 1 de dichos grupos, en todo caso.

30 Como alternativa, los PAC se pueden formar durante la apertura de anillo de un carbonato cíclico con una variedad de catalizadores como se describe, por ejemplo, en Suriano Polym. Chem., 2011, 2, 528-533; Endo et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2002, 40(13), 2190-2198.

35 Mientras la cadena principal de los PAC no contenga un grupo aromático dentro de la cadena principal, se puede utilizar cualquier método para formar los PAC de la invención.

40 Lo que más se prefiere, sin embargo, es que los PAC se obtengan mediante la polimerización de un éter cíclico con dióxido de carbono y, en particular, a través de la polimerización de dióxido de carbono y un epóxido. Preferentemente, el epóxido de uso en la invención tiene la fórmula (I)



45 en la que R₁ a R₄ son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos seleccionados entre O o N; alqueno C₂₋₁₀ opcionalmente interrumpido por uno o más heteroátomos seleccionados entre O y N; arilo C₆₋₁₀; o R₂ y R₃ tomados juntos pueden formar un grupo cíclico no aromático que tiene de 4 a 8 átomos en el anillo, dicho anillo que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados entre O o N; dicho grupo cíclico no aromático o cualquiera de R₁ a R₄ que están opcionalmente sustituidos con uno o más grupos alquilo C₁₋₆, grupos alqueno C₂₋₁₀, grupos arilo C₆₋₁₀, grupos O-alquilo C₁₋₆ u OH.

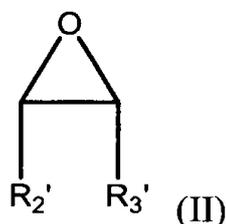
Se prefiere que al menos uno, preferentemente al menos dos de R_1 a R_4 sean hidrógeno. Idealmente, los átomos de carbono unidos al epóxido también deben estar unidos directamente a un átomo de hidrógeno. En una realización muy preferida, tres de R_1 a R_4 son hidrógeno o los 4 son hidrógeno (formando de esta manera óxido de etileno).

5 Cuando no es hidrógeno, se prefiere que los sustituyentes R_1 a R_4 sean grupos alquilo C_{1-6} o alquenilo C_{2-6} . Si hay presente un grupo alquenilo, el doble enlace no debe estar conjugado al epóxido. Cualquier grupo alquenilo debería contener preferentemente al menos 3 átomos de carbono y el doble enlace debe estar al menos en beta al carbono del epóxido.

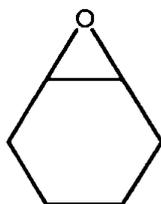
10 Si R_2 y R_3 se toman juntos, preferentemente forman un anillo de 5 o 6 miembros con los átomos de carbono a los que están unidos, en particular un anillo carbocíclico. Ese anillo puede ser saturado o monoinsaturado, preferentemente saturado.

15 En la fórmula (I), se prefiere que no haya presentes heteroátomos distintos del O del epóxido. También se prefiere que los compuestos de fórmula (I) estén libres de grupos alquenilo.

Por lo tanto, un monómero preferido tiene la fórmula (II)

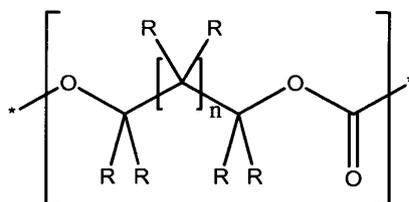


20 en la que R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno, alquilo C_{1-6} , fenilo o R_2 y R_3 tomados juntos forman un anillo carbocíclico saturado o monoinsaturado de 5 o 6 miembros. Los monómeros de epóxido preferidos incluyen óxido de limoneno, óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de ciclohexeno, es decir, el compuesto



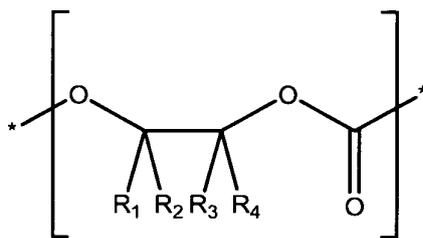
25 Se apreciará que la reacción de polimerización se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono por lo que normalmente hay un exceso de dióxido de carbono en la reacción de polimerización.

30 En un escenario ideal, el PAC de la invención es tal como



35 en la que n es de 0 a 4 y R es una cadena lateral tal como se ha definido anteriormente para R_1 a R_4 .

En particular, el PAC de la invención puede ser:



Se apreciará, sin embargo, que cuando el epóxido y el dióxido de carbono se polimerizan, la estructura del polímero que se forma puede no ser un polímero tipo ABEBa perfectamente alterna como se representa en este documento. La invención abarca el polímero que se forma cuando se polimerizan estos dos monómeros. La regiorregularidad del polímero se puede describir por la relación de "cabeza a cola", como se usa en el sentido convencional de los polialquilen carbonatos y se puede determinar como se describe, por ejemplo, en Lednor et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1985, 598-599.

Además, como es bien sabido, las cadenas de polímero también pueden incluir bloques de restos de monómeros, por ejemplo epóxido. Es muy común que haya enlaces éter en los PAC. Se prefiere que el contenido de cadenas de polímero que contienen enlaces éter sea inferior al 15 % en peso, preferentemente inferior al 10 % en peso. El contenido de éter se puede determinar por RMN ^1H , por ejemplo, como se describe en Luinstra, G. Polymer Reviews, 48: 192-219, 2008.

Por supuesto, es posible el uso de una mezcla de monómeros de éter cíclico en la invención.

También es posible que haya presentes otros monómeros en los PAC de la invención. Por ejemplo, puede haber presente un epóxido difuncional o polifuncional durante la reacción de polimerización, además de los monómeros descritos anteriormente. Normalmente, esto se añade en pequeñas cantidades, por ejemplo menos del 1 % en peso de la mezcla de reacción en su conjunto, preferentemente menos del 0,1 % en peso de la mezcla de reacción.

Epóxidos multifuncionales de interés incluyen el dióxido de vinilciclohexeno o epóxidos que llevan una cadena lateral epóxido ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). Estos últimos monómeros introducen un grupo epóxido en la cadena lateral de los PAC. Esto puede permitir nuevos aumentos del Mw y permitir que el Mw/Mn se amplíe durante una reacción de reticulación que implica al grupo colgante que lleva un grupo alquénilo o un grupo epóxido.

También está dentro del alcance de la invención el uso de otros monómeros en la fabricación de los PAC. Por ejemplo, se contempla el uso de monómeros de lactona. Los monómeros de lactona de interés incluyen β -propiolactona, γ -butirolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona. El uso de lactonas normalmente resulta en la formación de polímeros de bloque.

Otros monómeros alternativos incluyen anhídridos tales como anhídrido maleico, que contiene un grupo alquénilo. Por tanto, algunos monómeros pueden proporcionar unidades reticulables en la cadena principal o las cadenas laterales del polímero. Además, las cadenas laterales de los PAC pueden contener grupos tales como grupos alquénilo que se pueden reticular.

Como se ha señalado anteriormente, los PAC pueden tener diversos grados de regularidad dependiendo, en particular, de la naturaleza del catalizador usado para fabricar el polímero. En algunas realizaciones de la invención, los PAC pueden ser altamente regiorregulares. Cuando un monómero de epóxido no es simétrico, es posible que la adición de cada monómero se produzca de diferentes maneras como es bien sabido en el campo. La invención cubre todas las diferentes regiorregularidades, en particular una alta relación de cabeza a cola.

En presencia de agentes de transferencia de cadena se forman otros PAC de interés. Cuando los agentes de transferencia de cadena están presentes en la polimerización o se añaden durante una etapa de terminación; o cuando se añaden agentes de acoplamiento como agentes de terminación o en una etapa posterior al reactor, estas sustancias pueden dar lugar a arquitecturas de polímeros especiales.

Los agentes de transferencia de cadena de interés incluyen moléculas di- o poli-funcionales como HO-R-OH (diol), HS-R-SH (ditiol), $\text{H}_2\text{N-NH}_2$ (diamina). Las estructuras pueden tener dos o más ramas, dependiendo de la funcionalidad del agente de transferencia de cadena/acoplamiento/terminación. El PAC puede tener la forma de PAC-O-R-O-PAC, PAC-O-R-O-H, PAC-S-R-S-PAC, PAC-SR-S-OH, PAC-HN-R-NH-PAC o HN-R-NH-PAC.

El PAC puede estar protegido terminalmente o no protegido terminalmente.

La polimerización puede estar catalizada por catalizadores conocidos, en particular catalizadores a base de Zn o catalizadores a base de Co, tales como catalizadores Salen de cobalto. Se sabe que varios sistemas catalíticos catalizan la reacción de copolimerización de epóxidos y CO_2 . La polimerización puede estar catalizada por

catalizadores conocidos, en particular catalizadores a base de Zn o catalizadores a base de Co. Se prefiere el uso de catalizadores de Zn. Se prefiere el uso de catalizadores heterogéneos de Zn, como catalizador a base de glutarato de zinc, por ejemplo, como se describe en el documento US4789727 y en Ree et al. J. Pol. Sci. Parte A: Polymer Chemistry Vol. 37, 1873-1876 (1999) u otros catalizadores a base de Zn, por ejemplo como se describe en el documento WO 2009/130470. Los catalizadores a base de cobalto normalmente son catalizadores Salen de cobalto como se describe en el documento WO 2010/028362 y en Cyriac et al. Macromol. 2010, 7398-7801. Los catalizadores pueden necesitar un cocatalizador como es bien sabido en la técnica.

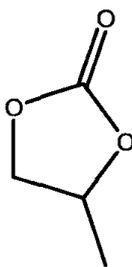
Los procesos requeridos para polimerizar los monómeros para formar PAC son muy conocidos y se describen en la literatura. Los PAC también son productos disponibles en el mercado.

Los PAC de la invención pueden ser amorfos o semicristalinos. Normalmente son amorfos. Preferentemente tendrán una temperatura de transición vítrea (Tg) de al menos 0 °C, tal como al menos 20 °C, por ejemplo, al menos 30 °C. Se apreciará que la Tg dependerá en gran medida de la naturaleza de los PAC en cuestión.

El peso molecular promedio en número Mn de los PAC puede ser de al menos 1500 g/mol, preferentemente de al menos 2000 g/mol. En esta invención se prefiere el uso de PAC de Mn más altos. Por lo tanto se prefieren valores de al menos 10.000, preferentemente de al menos 20.000. También se favorecen valores de Mn más altos que 50.000, preferentemente de al menos 75.000 g/mol. El Mn se puede medir por GPC.

La Mw/Mn de los PAC preferentemente es al menos 1, tal como al menos 2, preferentemente al menos 3.

Se apreciará que la formación de los PAC puede dar lugar a una impureza de carbonato conocida. Por ejemplo, durante la formación de polipropileno carbonato, se forma propileno carbonato como subproducto. Este es el compuesto



Es común para tratar de eliminar este subproducto, pero los presentes inventores se han dado cuenta de que actúa como plastificante y puede ofrecer algunas propiedades beneficiosas, en particular en términos de propiedades mecánicas. Por consiguiente, puede ser necesario reducir el contenido de esta impureza, pero no necesariamente eliminarla por completo. Preferentemente, la cantidad de impureza de carbonato en el PAC de la invención (es decir, con respecto al peso de los PAC) es inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 7 % en peso, por ejemplo, del 6 % en peso o menos. En algunas formas de realización, su contenido se puede reducir a menos del 2 % en peso, en particular menos del 1 % en peso. En muchos polímeros las cantidades de impurezas de carbonato son demasiado bajas para ser detectadas. Sin embargo, es una opción que haya al menos el 1 % en peso de la impureza de carbonato en el PAC, por ejemplo, al menos el 2 % en peso. La impureza de carbonato preferentemente es propileno carbonato, pero, obviamente, la naturaleza de la impureza depende de la naturaleza de los PAC a formar.

Puede haber presentes a baja concentración otros compuestos volátiles tales como epóxidos, y disolventes utilizados en la polimerización de las etapas de purificación anteriores.

Los PAC adecuados para su uso en la invención se pueden adquirir en el mercado, por ejemplo con el nombre comercial QPAC.

Procedimiento de purificación

Esta invención se refiere principalmente a una nueva estrategia de purificación que no hace uso de disolventes orgánicos y produce partículas de aglomerado manejables de PAC con propiedades térmicas mejoradas. Es un procedimiento sólido-líquido mientras que los procesos anteriores se basan en una extracción líquido-líquido seguida de una precipitación.

El proceso de la invención puede comenzar con una síntesis convencional de PAC. Este proceso tiene lugar en un disolvente orgánico tal como tolueno o DCM. Una vez que el proceso de polimerización se ha completado, el

disolvente utilizado se debe eliminar antes de que comience la purificación de este proceso. La eliminación del disolvente se puede llevar a cabo por métodos conocidos.

5 El tratamiento en agua permite la extracción de compuestos solubles en agua como poliéter que contiene cadenas, carbonato cíclico y demás restos de catalizador y disolventes presentes en la resina. El tratamiento bajo ciertas condiciones también puede desactivar los restos de catalizador.

10 La selección del tipo de ácido, su concentración, junto con la selección de la temperatura de tratamiento, el tiempo de contacto y la eficiencia de agitación son variables que permiten el control de las propiedades finales de las resinas tratadas. Por ejemplo, el tratamiento con ácido acético y ácido fórmico (entre otros) a ciertas concentraciones de ácido puede mejorar la degradabilidad de los PAC. En el caso del ácido maleico, el ácido cítrico y el ácido glutárico (entre otros), la estabilidad térmica se mejora a niveles sin precedentes al inicio de la descomposición térmica.

15 El material de partida para el proceso de la invención preferentemente es un poli(alquilen carbonato) en bruto. También es posible utilizar un PAC que naturalmente ya haya sido purificado. Sin embargo es importante que el proceso se produzca en ausencia de disolvente orgánico. Se apreciará que a pesar de las técnicas de eliminación de disolvente, todavía podrían estar presentes cantidades residuales de disolvente (tal vez menos del 1 % en peso). Dicho material sigue siendo considerado como libre de disolvente en este documento. Una forma de evitar la presencia de disolventes orgánicos puede ser la de llevar a cabo la polimerización para formar el PAC en bruto.

20 El proceso de polimerización para la formación de PAC se puede detener mediante la eliminación de la alimentación de monómero. El producto en bruto de uso en el proceso de la invención también debe estar sustancialmente libre de disolvente orgánico. Idealmente, no debería haber ninguna purificación en absoluto de los PAC distinta de la separación del disolvente. Por tanto, es muy preferido que el PAC en bruto aún contenga restos de catalizador, por ejemplo.

25 Una vez que se haya eliminado cualquiera de los disolventes de polimerización, lo que queda es un material sólido que contiene el poli(alquilen carbonato), así como restos de catalizador, restos de epóxido (~1 %) e impurezas de carbonato. La Tg de este material a menudo se reduce por la presencia de impurezas tales como alquilen carbonato cíclico, y oligómeros de poliéter.

30 Por lo general será deseable formar este material con un tamaño de partícula (diámetro) inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm, tal como inferior a 1 mm, preferentemente de 100 a 1000 μm antes de la adición de agua o del ácido acuoso. El PAC obtenido al final de la polimerización normalmente es amorfo y grumoso. Esto se puede conseguir convenientemente por molienda. La etapa de molienda asegura un tamaño de partícula más uniforme y una mejor relación de superficie a volumen.

35 La etapa de molienda preferentemente se mantiene en frío para evitar el aumento de la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del poli(alquilen carbonato) en cuestión y evitar su aglomeración. El uso de técnicas de criomolienda está particularmente favorecido en este documento. Como criomaterial se prefiere el uso de nitrógeno líquido.

40 En el aspecto más amplio de la invención, se puede añadir agua en esta etapa. Idealmente, por lo tanto, se añade agua a las partículas molidas de menos de 5 mm de diámetro. Esta adición preferentemente se efectúa de forma lenta y continua o de manera fraccionada. Una vez más, se prefiere el control de la temperatura en esta etapa para evitar la aglomeración y la degradación. Cabe señalar que el PAC no se disuelve en agua. Puede ser que el PAC contenga algunos componentes de Mw muy bajo (oligómeros) que se disuelven en agua, pero en su mayor parte el PAC es insoluble en agua. Por tanto, el sistema que se forma es un sistema sólido/líquido en el que las fracciones solubles en agua de los PAC se extraen en agua. La mayoría del PAC permanece en forma de partículas sólidas.

45 La aglomeración de las partículas molidas es un problema potencial durante la adición de agua. Esto se puede controlar con el uso de un tensioactivo. Además, la agitación de la mezcla puede ser útil para prevenir la aglomeración de partículas. Además, el uso de ultrasonidos disminuye la aglomeración y acelera la extracción de carbonato cíclico. Los tensioactivos útiles son inertes al PAC y todos los componentes del proceso. Estos pueden ser tensioactivos aniónicos, iónicos o no iónicos muy conocidos en la técnica.

50 Una finalidad de la adición de agua es eliminar ciertas impurezas del PAC en bruto. Dichas impurezas incluyen carbonatos cíclicos tales como propilen carbonato. Otras impurezas pueden ser epóxidos, tolueno, DCM, acetona y metanol o impurezas de productos de hidrólisis solubles en agua.

55 Con el fin de eliminar las impurezas y promover el reparto en la fase acuosa, se prefiere calentar el sistema PAC/agua. Una vez más, el calentamiento se debe llevar a cabo con cuidado. Calentar demasiado rápido puede promover la aglomeración de partículas. De nuevo, es útil agitar la mezcla para evitar la aglomeración. La mezcla se puede calentar hasta 200 °C, tal como hasta 150 °C, por ejemplo hasta 120 °C. El calentamiento deberá ser a al menos 35 °C, tal como al menos 40 °C. El intervalo de calentamiento ideal puede ser de 50 a 90 °C. Esto se puede

- llevar a cabo por etapas. Se prefiere en particular si el calentamiento se lleva a cabo en dos o más etapas. En una primera etapa, por lo tanto, la mezcla se favorece a una temperatura no superior a 70 °C y se mantiene a esa temperatura durante un período de tiempo. A continuación, se puede llevar a cabo una segunda etapa de calentamiento con el fin de aumentar la temperatura, por ejemplo, hasta 100 °C. Esta etapa de contacto de agua puede durar de segundos o más, tal como 15 minutos, a 2 horas o más.
- El agua no disuelve el policarbonato pero durante el proceso y, en particular debido al calentamiento, las impurezas tales como los carbonatos cíclicos se reparten en la fase de agua. Después de esta etapa, la mezcla se puede filtrar. La capa de agua se puede retirar y esto puede contener al menos algo de la impureza de carbonato cíclico, hidrolizados, disolvente y etc. Por otra parte, algunos de los oligómeros de bajo peso molecular o el contenido de éter del polímero también se puede eliminar en la capa de agua. Esto es beneficioso ya que estos componentes tienden a migrar en el polímero final. Sin embargo, a diferencia de la solución de disolvente orgánico las cantidades retiradas son pequeñas.
- El precipitado que queda normalmente todavía contiene restos de catalizador pero estará sustancialmente libre de impurezas de carbonato cíclico, por ejemplo, menos del 0,5 % en peso de dichas impurezas. Se pueden realizar reducciones adicionales en la cantidad de impureza calentando durante más tiempo o calentando a una temperatura más alta, cambiando el medio de extracción o iniciando una nueva etapa de extracción.
- Una característica importante de la invención es que la cantidad de agua utilizada en el proceso es mucho menor que la cantidad de disolvente orgánico usado normalmente por kg de PAC. Se prefiere que la cantidad de agua añadida sea inferior al 75 % de la cantidad de disolvente orgánico necesario para conseguir el mismo resultado. Por lo general, el tratamiento a base de agua utiliza $\sim\frac{1}{2}$ de la cantidad total de disolventes en comparación con el método a base de disolvente.
- El método de la invención no supone el uso de disolventes orgánicos tóxicos. Por otra parte, normalmente para el PPC, el tratamiento a base de disolvente por 1 kg de PAC supone el tratamiento con 30 litros de disolventes orgánicos y 10 litros de restos de ácido acuoso. El tratamiento a base de agua por 1 kg de PAC podría suponer 10 litros de ácido acuoso.
- Además, la fase de subproducto acuoso es más barata de purificar para su eliminación. La purificación de soluciones acuosas de la invención puede usar procesos de purificación basados en membrana conocidos. Los procesos basados en disolventes tienen que depender de la destilación. Los procesos basados en membrana consumen mucha menos energía que los procesos basados en la destilación. Con todo, los procesos a base de agua pueden tener una huella de carbono mucho menor.
- Además, la Tg del PAC y la temperatura de descomposición térmica de los PAC son más altas para el mismo nivel de agua como disolvente.
- Dentro del alcance de la invención está añadir hasta el 10 % en peso de PAC al agua, por ejemplo hasta el 5 % en peso de PAC en agua. Preferentemente, la cantidad de PAC es del 1 al 10 % en peso con respecto a la cantidad de agua añadida, por ejemplo, del 1 al 4 % en peso.
- El precipitado que se forma después de la adición de agua preferentemente está en forma de partículas. Las partículas pueden tener alrededor de 0,5 a 5 mm de diámetro. Sin embargo, también es posible moler el precipitado en esta etapa. En claro contraste, cuando se utilizan los disolventes orgánicos en el proceso de purificación, el precipitado que se forma es un grumo en esta etapa en el proceso. Por tanto, en particular se prefiere si directamente después de la eliminación de agua, el PAC se encuentra en forma de partículas de hasta 5 mm de diámetro.
- El precipitado puede requerir secado. Esto se puede llevar a cabo de manera convencional, teniendo en cuenta que es importante el control de la temperatura para evitar la degradación. Es posible el secado a presión reducida o simplemente al aire ambiente.
- En términos de Tg y de temperatura de descomposición térmica, el uso de agua sola en el proceso de purificación no modifica estos valores con respecto a los PAC producidos utilizando procesos de purificación de disolventes orgánicos convencionales. Con el fin de modificar estas temperaturas, se requiere el uso de un ácido durante la purificación.
- Adición de ácido
- En una realización preferida, se debe añadir ácido al PAC, así como agua. Convenientemente, esto se consigue disolviendo previamente el ácido en agua para preparar una solución de ácido, aunque en teoría el ácido se podría añadir por separado.

Ese ácido puede ser un ácido mineral o un ácido orgánico. El término ácido orgánico en este documento se utiliza para cubrir los compuestos que contienen tanto el grupo COOH como ácidos enmascarados como anhídridos. Preferentemente, es un ácido orgánico que es monofuncional (es decir, comprende un grupo COOH) o es polifuncional (es decir, comprende más de un grupo carboxilo o comprende un grupo anhídrido). Preferentemente, el ácido contiene al menos un grupo COOH. También se pueden emplear mezclas de ácidos.

Los ácidos minerales adecuados incluyen HCl, HNO₃ y H₂SO₄. La concentración de una solución de ácido mineral puede ser del 0,01 al 3 % en peso/volumen. Idealmente, sin embargo, se evita el uso de ácidos minerales. Es más preferible utilizar ácidos orgánicos.

Los ácidos orgánicos de uso en la invención preferentemente son moléculas pequeñas con un Mw de menos de 300 g/mol. El uso de ácidos poliacrílicos o copolímeros del ácido acrílico o copolímeros que contienen anhídrido maleico como comonomero también está previsto en particular. Además de grupos COOH, los ácidos de interés pueden contener grupos OH y enlaces C=C. Preferentemente no hay presentes otros grupos funcionales. Se apreciará que los ácidos pueden aparecer en formas particulares, por ejemplo como hidratos o sales.

Los ácidos monofuncionales adecuados contienen un grupo COOH y pueden estar basados en la fórmula RCOOH en la que R es un grupo alquilo o alqueno C₁₋₆, opcionalmente sustituido con un grupo OH. Dichos ácidos incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido láctico, ácido acrílico y ácido crotonico. El ácido metacrílico también es una opción.

Los ácidos polifuncionales comprenden al menos dos grupos COOH o un grupo anhídrido. Los ácidos preferidos son los que comprenden solamente dos grupos COOH o un grupo anhídrido. Se prefieren ácidos de fórmula general HOOC-R'-COOH en la que R' es un grupo alquilo o alqueno C₂₋₆ opcionalmente sustituido con un grupo OH. Los ácidos preferidos incluyen ácido maleico, ácido glutárico, y ácido cítrico. También se prevé el uso de anhídridos tales como anhídrido maleico, anhídrido acético, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico. También son posibles ácidos poliméricos. Estos incluyen ácido poliacrílico o copolímeros o terpolímeros del ácido acrílico/metacrílico o copolímeros o terpolímeros que contienen anhídrido maleico como comonomero, es decir, poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilamida-co-ácido acrílico-co-anhídrido maleico), poli(etileno-co-ácido acrílico), y poli(estireno-co-ácido acrílico).

Es posible utilizar mezclas de ácidos monofuncionales, mezclas de ácidos polifuncionales o una mezcla de ácido monofuncional con ácido polifuncional.

La cantidad de ácido presente puede variar. Normalmente, la cantidad de ácido añadido al agua es del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 3 % en peso. El uso de una mezcla del 1 % en peso de ácido en agua es muy preferido. Las altas concentraciones de ácido favorecen temperaturas de descomposición térmica más altas y también la escisión aleatoria hidrolítica de la cadena catalizada por ácido.

Los tiempos de contacto y las cantidades de solución de ácido añadido son los mismos que los descritos anteriormente en relación con el tratamiento de agua. El procedimiento de purificación real, por ejemplo, la agitación también es el mismo.

La solución de ácido acuoso se pone en contacto con el PAC. De nuevo, el PAC no se disuelve por la solución de ácido. Además, la adición de un ácido al material no afecta de manera significativa al nivel de impureza de carbonato cíclico en la composición tratada con respecto al tratamiento con agua sola, aunque puede fomentar su hidrólisis. La Tg del PAC tratado con ácido y la Tg del PAC tratado solo con agua son aproximadamente iguales, con un margen de 2 a 4 grados. En todo caso, la Tg de las muestras tratadas con ácido es de 0,5 a 2,0 °C más alta que los PAC tratados con agua. Estos valores son elevados en relación con el PAC en bruto, por ejemplo, a valores de 40 °C o más para el PPC.

Después de la adición de ácido el precipitado que se forma preferentemente está en forma de partículas. Se prefieren las partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 5 mm de diámetro tal como de 0,5 a menos de 5 mm de diámetro.

El comportamiento más interesante se observa con la descomposición térmica de los PAC. El protocolo para la medición de la descomposición térmica se da en la sección de ensayo de la solicitud. Sorprendentemente, se ha descubierto que la adición de ácidos monofuncionales a ciertas concentraciones en agua reduce la temperatura de descomposición térmica con respecto a la adición de agua sola. Sin embargo, se ha descubierto que la adición de ácidos orgánicos polifuncionales incrementa la temperatura de descomposición térmica con respecto al agua sola. Por lo tanto, esto permite que el experto en la materia adapte la temperatura de descomposición de los PAC mediante una cuidadosa selección del proceso de purificación. Los aumentos/disminuciones en este documento son en relación a un PAC tratado bajo condiciones por lo demás idénticas, en presencia de agua, pero en ausencia del ácido.

Los ácidos minerales parecen tener diferentes efectos sobre la temperatura de descomposición térmica (TGA). El

HCl, por ejemplo, reduce la temperatura de descomposición térmica.

La adición de ácidos monofuncionales también se ha descubierto que en algunos casos reduce el contenido de restos de catalizador en el PAC tratado. En contraste, los ácidos polifuncionales pueden no reducir el contenido de restos metálicos.

Se cree que los PAC no se protegen terminalmente en el proceso de la invención. En particular, la protección terminal supone la formación de un enlace covalente entre el grupo de protección terminal (en este documento el ácido) y el extremo de la cadena polimérica (posiblemente un grupo OH). Los inventores han encontrado que si, después del contacto con los ácidos, el material se lava con metanol o en disolventes de coordinación muy polares, la temperatura de descomposición térmica es la misma que la obtenida usando agua sola. Un lavado con metanol no eliminaría los materiales protegidos terminalmente, ya que no podría escindir el enlace covalente. Por lo tanto, esto sugiere que la elevación de la temperatura de descomposición térmica es el resultado de alguna otra interacción que no supone la protección terminal de los PAC. Por lo tanto, se prefiere que los grupos terminales de los PAC preparados por el proceso de la invención no sufran terminación por el proceso de la invención. Esto puede dejar grupos OH libres en los extremos del polímero y, por tanto, abrir nuevas aplicaciones para estos PAC térmicamente estables, por ejemplo, en la formación de poliuretano.

Sin desear estar limitado por la teoría, se contempla que el aumento de la temperatura de descomposición térmica sea el resultado de la interacción entre los restos de ácido y metal en el polímero. Se prefiere, por lo tanto, si el PAC de la invención comprende de 0,5 ppm en peso a 100.000 ppm en peso de iones metálicos, tal como de 0,5 ppm en peso a 10.000 ppm, por ejemplo, de 10.000 a 20.000 ppm en peso o de 5 a 20 ppm en peso. Como el compuesto que se forma en este documento no está unido al PAC, se puede arrastrar con metanol o disolventes de coordinación muy polares. Es una característica particular de la invención, por tanto, que se pueda modificar la temperatura de descomposición térmica en las composiciones de la invención por lavado con metanol o disolventes de coordinación muy polares.

Iones metálicos

Como se ha señalado anteriormente, se cree que para las propiedades térmicas es importante la presencia de iones metálicos en el PAC. Se cree que la presencia de iones metálicos en el PAC permite una interacción entre el ácido polifuncional y la cadena del PAC que se traduce en un aumento de la estabilidad térmica. En una realización muy preferida, el PAC que se utiliza en la invención comprende preferentemente al menos el 0,001 % en peso, por ejemplo al menos el 0,005 % en peso, preferentemente al menos el 0,01 % en peso de iones metálicos. Esta figura se basa en el contenido de iones metálicos en la mezcla de PAC/ion metálico.

Se apreciará por lo tanto que el PAC preparado por el proceso de la invención debe comprender al menos el 0,001 % en peso de iones metálicos, preferentemente al menos el 0,01 % en peso.

Los iones metálicos están presentes como parte de un compuesto. Normalmente, el PAC debe contener menos del 5 % en peso, tal como menos del 3 % en peso, por ejemplo menos del 2,5 % en peso tal como el 2 % en peso o menos de los compuestos metálicos. Esta cantidad se basa en el compuesto metálico en cuestión, no simplemente en el propio ion metálico.

Los iones metálicos pueden tener su origen en el catalizador residual presente en el PAC después de su preparación, o de compuestos metálicos añadidos después de que la polimerización se haya completado.

Como alternativa, el contenido de iones metálicos contemplado de los PAC preferentemente es de al menos 50 ppm, preferentemente de al menos 100 ppm, por ejemplo de al menos 500 ppm, en particular de al menos 900 ppm. En la mayoría de formas de realización de la invención, el contenido de iones metálicos de los PAC será de al menos 1500 ppm.

Se apreciará que en general se acepta la práctica de eliminar tantos iones metálicos como sea posible después de la síntesis de PAC. Estos generalmente se consideran impurezas. Hay buenas razones para la eliminación de los iones metálicos. En algunos casos los restos de catalizadores activos son perjudiciales para la estabilidad térmica. En algunos casos, los restos de catalizador catalizan la degradación de los PAC a través de un mecanismo en cremallera de la cadena.

En los PAC preparados usando catalizadores de cobalto, el catalizador es de color rojo y se debe eliminar si se quiere un producto incoloro. Por tanto, eliminar los restos de catalizador es algo convencional. Sin embargo, en la presente invención puede ser útil dejar los restos en el PAC o controlar su eliminación de manera que todavía permanezcan algunos restos.

Sin embargo, muchos PAC disponibles en el mercado se tratan fuertemente para asegurar la eliminación de restos metálicos, y por tanto, puede ser necesario añadir restos metálicos a dichos polímeros para llevar a cabo la realización preferida de esta invención.

5 Cuando se añade por separado, el metal puede estar en cualquier forma, por ejemplo, cualquier sal metálica tal como cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfuro, sulfato, carbonato, silicato, aluminosilicato, fosfato, borato, seleniuro, óxido o telururo de metal. En particular, se puede utilizar el óxido del metal o, en particular, un compuesto organometálico que contiene el ion metálico tal como un carboxilato, por ejemplo, glutarato. También es posible usar una mezcla de dos o más compuestos metálicos.

Se contempla que el ion metálico se asocie no covalentemente a la cadena de PAC. Es ideal, por tanto, si el ion metálico se añade en forma de su complejo con un ligando. También puede ser que el ligando realice interacciones no covalentes con el PAC.

10 En particular se prefiere si el compuesto metálico es un carboxilato, tal como un monocarboxilato, dicarboxilato, tricarboxilato, o cualquier carboxilato polifuncional. También se contemplan adipatos, glutaratos, estearatos y acetatos metálicos. En general, en este documento se contempla un ligando que sea capaz de formar complejos con el metal y que sea capaz de producir interacciones secundarias (enlace de hidrógeno, etc.) con el PAC.

15 El compuesto metálico añadido preferentemente es uno insoluble en agua (por ejemplo, 1 g/l o menos). En todos los casos, los restos metálicos preferentemente son metales de transición o restos metálicos del grupo II a IV.

20 Los restos de metales de transición preferidos incluyen los de la primera fila de la Tabla Periódica, tales como Zn, Mn, Ti, Cu, Fe o Co. Los metales preferidos del grupo II a IV incluyen Zn, Ca, Mn, Ti, Mg, Zr y Al. Otros metales interesantes son cadmio, plata, oro, platino, hierro y paladio. En una realización particularmente preferida, el resto metálico es un resto de Zn, Ca, Mn o Co, en particular Zn. Más en particular, los restos proceden del catalizador que permanece en el PAC después de su síntesis, más en particular restos de Zn que están presentes. La valencia del metal, preferentemente, es su valencia más estable. Esta debería ser al menos 2+.

25 Se contempla que después de un proceso de polimerización bastante típico usando un catalizador de glutarato de Zn, el contenido de glutarato de Zn esté próximo al 1,0 % en peso en el producto de polímero en bruto. Preferentemente los niveles de iones metálicos deben ser de al menos 100 ppm, preferentemente de al menos 1000 ppm. Se contempla que después de un proceso de polimerización bastante típico usando un ligando macrocíclico de zinc como en Kember 2009, el contenido de catalizador de zinc sea de al menos el 1,0 % en peso.

30 El inicio de la degradación térmica principal (un indicador de la estabilidad térmica) del poli(alquilen carbonato) de la invención puede estar en el intervalo de 210 a 300 °C. En particular de 240 a 280 °C, tal como de 250 a 280 °C. Como alternativa, el valor puede ser de 210 a 240 °C, tal como de 215 a 230 °C.

35 Otro entorno en el que esta purificación es una ventaja es cuando un PAC ya ha sido tratado con disolventes orgánicos, tales como los PAC suministrados en el mercado. Puede sobrar algo del contenido de los carbonatos cíclicos y disolventes orgánicos (por ejemplo, diclorometano, acetona, acetato de propilo, tolueno, metanol, etanol) y a veces también puede haber presente cantidades considerables de epóxidos. Estos compuestos se pueden extraer en la fase acuosa o se hidrolizan en compuestos solubles y se extraen a la fase acuosa.

40 Se contempla que los PAC purificados por la invención puedan ser sólidos, en particular, en partículas o granulado.

45 Aplicaciones

Los PAC producidos por el proceso de la invención son adecuados para su uso en una variedad de aplicaciones. Se podrían utilizar en aplicaciones de moldeo o de formación de película o en laminación. En particular, son muy adecuados para su uso en la preparación de artículos tales como botellas y recipientes. Como alternativa, se podrían utilizar en placas de circuitos como polímeros de sacrificio. La invención permite la formación de poli(alquilen carbonatos) con temperaturas de descomposición térmica particularmente bajas. Esto puede tener una ventaja particular en aplicaciones de polímeros de sacrificio.

50 Los polímeros con mayor temperatura de descomposición térmica se pueden extruir a temperaturas más altas de lo que es convencional para estos materiales. Este hecho también permite la mezcla con polímeros que requieren temperaturas de procesamiento superiores, tales como HDPE, polipropileno, PLA, poliamidas, PET, PVC y etc. Una característica adicional de la invención es, por tanto, que los PAC formados por el proceso de la invención se extruyan a una temperatura de al menos 190 °C.

55 La invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos y figuras no limitantes. La Figura 1 muestra la estabilidad térmica de los PAC de la invención en función del proceso de elaboración. La referencia WH1 se elabora usando un proceso del estado de la técnica como se describe por Kim, J. S. et al. J. Pol. Sci.: Parte A: Polymer Chemistry, Vol. 43, 4079-4088 (2005). Este utiliza disolvente orgánico.

60 La Figura 2 también muestra la estabilidad térmica en función de la elaboración y modificación de QPAC.

65

La Figura 3 muestra la mejora en la estabilidad térmica en función de la concentración de anhídrido maleico (MA 0, 0,1 y 0,4 %) que se utiliza en la purificación de PPC a partir de glutarato de Zn en comparación con la muestra en bruto y una muestra elaborada en disolventes orgánicos y ácido clorhídrico (WH1). La Fig. 3A muestra los resultados de caracterización de la TGA dinámica en la que se mejora el inicio de la degradación térmica después de la adición de MA en comparación con las otras muestras. La Fig. 3B muestra la caracterización de la TGA isotérmica a 200 °C para el mismo grupo de muestras. En esta figura las muestras purificadas con MA muestran mucha mayor estabilidad en las condiciones de ensayo después de un período de tiempo prolongado (> 60 min). Este hecho puede mejorar la procesabilidad al disminuir la degradación a temperaturas más elevadas (> 190 °C) ampliando de esta manera la ventana de aplicación de los PAC limitada por su modesta estabilidad térmica en comparación con otros polímeros como las poliamidas, poliésteres y poliolefinas.

Métodos analíticos:

FTIR

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): los espectros de IR en modo ATR se registraron en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum GS FTIR. Para la medición se prepararon películas coladas por disolución de los polímeros (~0,7 g) en MeCl₂ (~20 ml) seguido de secado durante toda la noche a 30 °C en el horno. La eliminación del glutarato de Zn y el propileno carbonato se evaluó cualitativamente a partir de la disminución de la intensidad en la absorción a sus números de onda característicos, a 1530 cm⁻¹ y 1800 cm⁻¹, de manera correspondiente.

La cantidad de propileno carbonato se estimó a partir del espectro de FTIR a 1800 cm⁻¹, usando un modelo calibrado en RMN ¹H.

TGA (inicio de la descomposición): La TGA se midió en un analizador Perkin Elmer TGA según la norma ISO11358. Los análisis se llevaron a cabo hasta 550 °C en nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min o, como alternativa, a 5 °C/min.

TGA (isotérmica): La TGA se midió en un analizador TA TGA según la norma ISO11358. Los análisis se llevaron a cabo durante una hora a 200 °C en nitrógeno. Las muestras normalmente alcanzan la temperatura objetivo aproximadamente después de 10 minutos de calentamiento desde temperatura ambiente

DSC (T_g): La DSC se midió en un instrumento Netzsch 204-F1 según la norma ISO11357-2 para la determinación de la temperatura de transición vítrea: 1. Calentamiento; -10 a 140 °C, enfriamiento; 140 a -10 °C, 2. Calentamiento; -10 a 140 °C. La velocidad de calentamiento/enfriamiento fue de 20 °C/min. La evaluación de la temperatura de transición vítrea se realiza en el segundo segmento de calentamiento. Los especímenes de muestra son gránulos.

Ejemplo de preparación 1 - Polipropileno carbonato (PPC)

Se pusieron óxido de propileno (260 ml) y glutarato de zinc (3 g) en un reactor autoclave de acero inoxidable de 2 dm³ con impulsor. Se añadió CO₂ al reactor y la temperatura se elevó a 60 °C. La presión se mantuvo a 30 bares (3 MPa) por reposición de CO₂ a intervalos regulares durante todo el tiempo de reacción de 40 horas. La reacción se detuvo ventilando el CO₂ y eliminando el exceso de monómero por destilación. El polímero en bruto se recuperó en forma de sólido que contenía el 1,7 % en peso de glutarato de zinc. El contenido de propileno carbonato se estimó del 5 % en la FTIR. El producto se disolvió en diclorometano, se añadió ácido clorhídrico diluido, la fase acuosa se separó, y el polímero se precipitó por la adición de metanol. El poli(propileno carbonato) se secó para dar un sólido blanco que se analizó por GPC, FT-IR, RMN ¹H. Mw; 665.000; Mw/Mn = 3; enlaces éter: 9 % en moles), TGA (inicio) a = 237 (5 °C/min)

Ejemplo de preparación 2 - Molienda

Grupos de polímero en bruto se cortan con tijeras a un tamaño medio de 1 cm, y a continuación las partículas se sumergen en nitrógeno líquido y se muelen hasta tamaños de partícula inferior a 1 mm. Las partículas se dispersan inmediatamente en agua para minimizar la aglomeración.

Además de prevenir la generación de calor, el efecto de enfriamiento del nitrógeno líquido proporciona al polímero una rigidez que permite que el polímero se corte con las palas del molino. También mantiene el polímero como polvo evitar la sinterización no deseada que se produce cuando las partículas adquieren calor por la fricción entre las palas del molino y el polímero.

En los ejemplos se usan los siguientes compuestos:

<i>Compuesto ácido</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Concentración %</i>	<i>Presentación</i>	<i>Productor</i>
Ácido cítrico	CA	> 99,5 %	Polvo	Fluka
Anhídrido maleico	MA	> 99 %	Lentejas	Merck
Ácido fórmico	FA	> 98 %	Líquido	Merck
Ácido acético	AA	> 99,9 %	Líquido	Merck
Ácido clorhídrico	HCl	32 %	Líquido	Merck
Bisulfato de potasio	KHSO ₄	99 %	Polvo	Fluka
Ácido glutárico	GA	99 %	Polvo	Aldrich

Protocolos generales

5 Extracción sólido-líquido: A lo largo de este estudio se usa una relación de 2/100 (peso (g)/(ml)) de polímero molido del ejemplo 1 en agua como suspensión base. Dos gramos del polímero molido se ponen en Erlenmeyers de 100 ml con agitación magnética (en general 400 rpm) y se someten a diferentes programas de temperatura. El programa de temperatura fue: 60 °C durante 30 min seguido de 90 °C durante 3 h. La etapa intermedia a 60 °C permite la formación de aglomerados de tamaño más pequeño que cuando se utiliza 90 °C como temperatura de inicio.

10 Después de la extracción con ácido se eliminó el ácido acuoso y se realizan consecutivamente 2 lavados repetidos con 100 ml de agua.

Secado

15 Después de la extracción las partículas se dejaron en el horno a 30 °C durante toda la noche.

Ejemplo 1 - Purificación del agua (sin ácido)

20 Se obtuvo polvo sólido de polipropileno carbonato en bruto (que contiene aproximadamente el 4 % en peso de propileno carbonato y una Tg de 24 °C) por copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno en presencia de glutarato de Zn como se describe en el ejemplo 1 y se molió a menos de 0,5 mm. Esto se dispersó en agua (2 g de sólidos en 100 ml de agua) y la temperatura se aumentó a 90 °C y se mantuvo durante 3 horas en condiciones isotérmicas como anteriormente. El residuo acuoso se eliminó y los sólidos se lavaron con agitación fuerte con agua fría. La resina se secó en condiciones ambientales durante toda la noche y a continuación se caracterizó.

30 La resina después del proceso tiene aproximadamente el < 0,5 % de propileno carbonato (por FTIR) y una Tg de 40 °C. La morfología final del polímero se mejoró con respecto a una producida usando purificación a base de disolvente orgánico. Se forman partículas de aproximadamente menos de 2 mm. La morfología mejorada se muestra en la Figura 2. El polímero del Ejemplo 1 muestra un inicio mejorado de la descomposición térmica en comparación con la resina en bruto (véase Figura 1). A pesar de esto, solo se han extraído parcialmente los restos de catalizador de glutarato de zinc (por FTIR a 1530 cm⁻¹). El aumento de la estabilidad térmica evidencia la desactivación (al menos parcial) de los restos de catalizador.

Ejemplo 2 - Ácido acético

40 Se dispersó polvo sólido de polipropileno carbonato en bruto (como se describe en el ejemplo 1) en una solución de ácido acético al 1 % en peso (2 g de PPC en 100 ml de solución de ácido acético). La temperatura se aumentó progresivamente a 90 °C y se mantuvo durante 2 horas en condiciones isotérmicas. El residuo acuoso se eliminó y los sólidos se lavaron a fondo varias veces con agitación fuerte con agua fría a fin de eliminar los restos de ácido. La resina se secó en condiciones ambientales durante toda la noche y a continuación se caracterizó.

45 El comienzo de la degradación térmica para el Ejemplo 2 disminuye en comparación con la del polímero en bruto (véase Figura 1).

Ejemplo 3 - Ácido fórmico

50 Se repite el Ejemplo 2, pero usando una solución de ácido fórmico al 1 % en lugar de una solución de ácido acético. Después de comparar la descomposición térmica del Ejemplo 3 frente al PPC en bruto (en la Figura 1) se observa el mismo comportamiento, es decir, se reduce el inicio de la degradación térmica.

La presencia de una menor velocidad de descomposición y una menor aparición de la estabilidad térmica puede sugerir la mejora del mecanismo en cremallera de la cadena.

55

Ejemplo 4 - Anhídrido maleico

Se dispersó polvo sólido de PPC en bruto (como en el ejemplo 1) en una solución acuosa de anhídrido maleico al 1 % (2 g de sólidos en 100 ml de solución de ácido). Se incrementa progresivamente la temperatura a 90 °C y se mantiene durante 2 horas en condiciones isotérmicas. El residuo acuoso se eliminó y los sólidos se lavaron a fondo dos veces con agitación fuerte con agua fría a fin de eliminar los restos de ácido. La resina se secó en condiciones ambientales durante toda la noche y a continuación se caracterizó.

Se mejora el inicio de la degradación térmica para el Ejemplo 4 en comparación con el polímero en bruto y el polímero tratado solamente con agua (W90) (véase Figura 1). La resina después del proceso tiene aprox. < 0,5 % de propileno carbonato (por FTIR) y una Tg de 40 °C

Ejemplo 5 - Ácido cítrico

Se repitió el Ejemplo 4, pero utilizando una solución de ácido cítrico al 1 %. Se mejora el inicio de la degradación térmica para el Ejemplo 5 en comparación con el polímero en bruto y el polímero tratado solamente con agua (W90) (véase Figura 1).

Ejemplo 6 - Ácido glutárico

Se repitió el Ejemplo 4 pero usando ácido glutárico al 1 %. Se mejora el comienzo de la degradación térmica para el Ejemplo 6 en comparación con el polímero en bruto y la purificación convencional con agua (véase Figura 1).

En la Figura 1 se observa que los restos de catalizador están próximos al 1 % por encima de 320 °C en las muestras W90MA1,0, W90CA1,0 y W90GA1,0. Este hecho refleja que los restos de catalizador no se extrajeron por completo. En comparación con la técnica anterior en la literatura científica, el aumento de la temperatura para el inicio de la descomposición térmica y el medio acuoso (disminuyendo la posibilidad de que se produzca la esterificación de grupos hidroxilo) sugiere que la mejora no se produce a través de la protección terminal, sino probablemente por la coordinación de iones metálicos. Probablemente se formaron complejos de metal después de la reacción de los restos de catalizador y los ácidos policarboxílicos. Estos complejos pueden estabilizar las cadenas de PPC contra la degradación térmica.

Ejemplo comparativo 1

Se disolvieron 10 g de polvo sólido de PPC, como en el Ejemplo 1, en 100 ml de DCM, se lavó con 80 ml de HCl (0,5 %) y se lavó con 80 ml de agua. La fase acuosa se eliminó después de cada una de las etapas anteriores y el PPC precipitó por adición de 160 ml de metanol. Los precipitados se separaron de la fase líquida y se secaron durante 48 h a 35 °C. La FTIR muestra un mayor contenido de carbonato cíclico que en cualquiera de los ejemplos 1-6 y un inicio inferior de la descomposición medida por TGA dinámica (5 °C/min en N₂) que en los ejemplos 4, 5, 6 (en los que se utilizaron anhídrido maleico, ácido cítrico y ácido glutárico) y más alto que en los ejemplos 1, 2, 3 (en los que no se empleó ningún ácido o se emplearon ácido acético y ácido fórmico).

Ejemplo 7

Se utiliza PPC disponible en el mercado en Empower Materials con el nombre comercial de QPAC40. El polímero tiene un contenido de propileno carbonato de cerca del 3 % (por FTIR) y un Mw de 120.000. Mw/Mn: 4 medido por GPC

Se dispersa polvo sólido de QPAC40 en una solución acuosa de anhídrido maleico al 1 % (160 g de sólidos en 2000 ml de solución). Se incrementa progresivamente la temperatura a 90 °C y se mantiene durante 2 horas en condiciones isotérmicas. El residuo acuoso se elimina y los sólidos se lavan a fondo varias veces con agitación fuerte con agua fría a fin de eliminar los restos de ácido. La resina se secó durante 72 h en atmósfera de nitrógeno y a continuación se caracteriza. La cantidad de carbonato cíclico se reduce y la estabilidad térmica se incrementa en comparación con el producto en bruto QPAC40 (véase Figura 2).

Ejemplo 8 - Agua QPAC

Se dispersó polvo sólido de QPAC40 en agua (160 g de sólidos en 2000 ml de solución). Se incrementa progresivamente la temperatura a 90 °C y se mantiene durante 2 horas en condiciones isotérmicas. El residuo acuoso se eliminó y los sólidos se lavaron a fondo varias veces con agitación fuerte con agua fría. La resina se secó durante 72 h en atmósfera de nitrógeno y a continuación se caracteriza. La cantidad de carbonato cíclico se reduce y la estabilidad térmica se incrementa en comparación con el producto en bruto QPAC40 (véase Figura 2).

También es evidente a partir de la Figura 3, que el uso de MA tiene una influencia positiva en la estabilidad térmica relativa al agua sola. El tratamiento con agua elimina eficazmente el carbonato cíclico e incrementa la capacidad de tratamiento de QPAC40 al aumentar su estabilidad térmica, incluso a su bajo nivel de restos de catalizador.

Ejemplo 9 - Ácido maleico

Copolimerización:

5 En un reactor autoclave de acero inoxidable de 2 dm³ se pusieron óxido de propileno (400 ml), glutarato de zinc (1,2 g) y 400 ml de DCM. Se añadió CO₂ al reactor y la temperatura se elevó a 60 °C. La presión se mantuvo a 30 bar (3 MPa) mediante la reposición del CO₂ a intervalos regulares durante todo el tiempo de reacción de 40 horas. La reacción se detuvo ventilando el CO₂ y eliminando el exceso de monómero y DCM por destilación. El polímero en bruto se recuperó en forma de sólido que contenía el 1,57 % en peso de glutarato de zinc. El contenido de propileno
10 carbonato se estimó en un 4 % por FTIR. El peso molecular determinado por GPC fue Mw 485.000, Mw/Mn: 3,1

Se disolvió 10 g de polvo sólido de PPC en bruto en 100 ml de DCM, se lavó con 80 ml de HCl (0,5 %) y se lavó con 80 ml de agua. La fase acuosa se eliminó después de cada una de las etapas anteriores y el PPC precipitó por
15 adición de 160 ml de metanol. Los precipitados se separaron de la fase líquida y se secaron durante 48 h a 35 °C.

Se dispersó polvo sólido de PPC en bruto (como se describe en el párrafo anterior) en agua pura (PPCW90) y en soluciones acuosas del 0,1 % y el 0,4 % de anhídrido maleico (PPCW90MA0,1 y PPCW90MA0,4). Se incrementa progresivamente la temperatura a 90 °C y se mantiene durante 2 horas en condiciones isotérmicas. El residuo acuoso se eliminó y los sólidos se lavaron a fondo dos veces con agitación fuerte con agua fría. La resina se secó
20 durante 72 horas a 35 °C con purga de nitrógeno.

Se mejora la estabilidad térmica a 200 °C para las muestras W90MA0,4 y W90MA0,1 cuando se compara con la muestra tratada en PPCW90 con agua pura y la muestra tratada en disolventes orgánicos (WH1). La mejora de la estabilidad térmica se puede cuantificar a partir de las caracterizaciones de la TGA isotérmica y dinámica que se muestran en la Fig. 3. En especial, a partir de los resultados de la TGA isotérmica se observa que las muestras tratadas con ácido maleico son mucho más estables a 200 °C que las muestras tratadas en disolventes orgánicos y en agua pura.
25

Ejemplo 10. PCHC a partir de (Di-Zn-L2) con ácido fórmico

30 Se utiliza un catalizador de di-zinc preparado como se describe en Kember et al. Angew. Chemie Int. Ed., 2009, 48, 931-933. Se pusieron óxido de ciclohexeno (243 g, 2,46 mol) y catalizador de di-zinc (0,2 g, 0,25 mmol) en un reactor autoclave de acero inoxidable de 1,8 dm³. La temperatura se elevó a 80 °C y se añade CO₂ al reactor para obtener una presión de 10 bar (1 MPa) y a continuación se mantuvo bajo estas condiciones durante 25 h. La reacción se detuvo ventilando el CO₂ y eliminando el exceso de monómero por destilación. El polímero en bruto se recuperó en forma de sólido.
35

Se trató polvo de polímero en bruto como en los ejemplos 3 y 4 usando soluciones acuosas de ácido fórmico al 0,1 % (FA) y anhídrido maleico al 1 % Los resultados principales de las caracterizaciones de las muestras en en bruto y tratadas se muestran en la Tabla 1. El contenido de carbonato de ciclohexeno se reduce después de las dos purificaciones en FA y MA. Por una parte se incrementa la estabilidad térmica después del tratamiento en MA y por otra parte se reduce después del tratamiento en FA. El contenido de Zn se reduce durante las dos purificaciones, sobre todo después del tratamiento con FA.
40

45 Tabla 1: Caracterización de PCHC en bruto y tratado producido con un catalizador de zinc binuclear

Nombre de la muestra	Contenido (a) de Zn, ppm en peso	Contenido (b) de carbonato cíclico	T _{inicio} (c) (°C)
PCHC en bruto	510	referencia	186
PCHCW90FA1,0	290	disminuido	182
PCHCW90MA1,0	480	disminuido	219

(a) de la absorción atómica
 (b) de FTIR ATR, picos alrededor de 1803 y 1822 cm⁻¹
 (c) Temperatura al inicio de la degradación térmica principal de la TGA dinámica en nitrógeno a 10 °C/min

Ejemplo 11 - PCHC de Zn GLUT con anhídrido maleico

50 En un reactor autoclave de acero inoxidable de 1,8 dm³ se pusieron óxido de ciclohexeno (193 g, 1,97 mol), diclorometano (200 ml) y glutarato de zinc (1,1 g, 5,6 mmol). Se añadió CO₂ al reactor y la temperatura se elevó a 60 °C. La presión se mantuvo a 40 bar (4 MPa) mediante la reposición del CO₂ a intervalos regulares durante todo el tiempo de reacción de 40 horas. La reacción se detuvo ventilando el CO₂ y eliminando el exceso de monómero por destilación. El producto se disolvió en diclorometano, se añadió ácido clorhídrico diluido, y el polímero se precipitó por la adición de metanol. El poli(ciclohexen carbonato) se secó para dar un sólido blanco que se analizó por GPC y
55 RMN ¹H: Mw; 106.000; Mw/Mn = 8,3; enlaces éter: 28 % molar)

Se trató polvo de polímero en bruto como en el ejemplo 4 utilizando soluciones acuosas de anhídrido maleico al 1 % (W90MA1,0). Los resultados principales de las caracterizaciones de las muestras en en bruto y tratadas se muestran en la Tabla 2. El contenido de ciclohexen carbonato disminuye después de la purificación en MA. Por un lado se incrementa la estabilidad térmica y por otro lado se reduce el contenido de Zn después del tratamiento en MA.

5

Tabla 2: Caracterización de PCHC en en bruto y tratado producido con catalizador de glutarato de Zn

Nombre de la muestra	Contenido (a) de Zn, ppm en peso	Contenido (b) de carbonato cíclico	T _{inicio} (c) (°C)
PCHC en bruto	7700	referencia	267
PCHCW90MA1,0	3300	disminuido	292
(a) de la absorción atómica (b) de FTIR ATR, picos alrededor de 1803 y 1822 cm ⁻¹ (c) Temperatura al inicio de la degradación térmica principal de la TGA dinámica en nitrógeno a 10 °C/min			

Ejemplo 12 - PPC a partir de un catalizador de cobalto con anhídrido maléico y ácido acrílico

10 El siguiente ejemplo ilustra el uso del tratamiento acuoso con ácido acrílico y ácido maleico para mejorar la estabilidad térmica de los PAC con restos de catalizador de cobalto procedentes de su preparación.

15 En un reactor autoclave de acero inoxidable de 2 dm³ se pusieron óxido de propileno (100 g), diclorometano (25 ml) y tricloroacetato de (1R, 2R)-1,2-ciclohexanodiamino-N,N'-bis(3,5-di-t-butilsalicilideno) de Co (III) (1 g, 1,31 mmol) preparado como se describe por Lu et al. (Macromol 2006, 39, 5679-5686) y cloruro de bis-(trifenilfosfina) iminio (PPNCI; 0,75 g, 1,31 mmol). Se añadió CO₂ al reactor y la temperatura se ajustó a 25 °C. La presión inicial era de 20 bar (2 MPa) y el tiempo de reacción fue de 4 h. La reacción se detuvo ventilando el CO₂ y retirando el monómero y el disolvente por destilación a vacío. Se disolvió 5 g de la resina en diclorometano (30 ml), se añadió metanol (60 ml), se recogió el precipitado y se secó (30 °C/48 h, atmósfera de nitrógeno). La resina sólida de color naranja resultante
20 contenía el 0,05 % en peso de restos de catalizador de cobalto (analizados por TGA a partir del peso del residuo a 450 °C). El producto se criomolió y el polvo resultante se trató adicionalmente como en el Ejemplo 4 utilizando soluciones acuosas de anhídrido maleico al 0,4 % en peso (W90MA0,4) y ácido acrílico al 1,0 % en peso (W90Acr1,0). Los resultados principales de las caracterizaciones se muestran en la Tabla 3. La estabilidad térmica en las muestras tratadas con ácido maleico acuoso y ácido acrílico observan una mejora en comparación con la
25 muestra no tratada.

Tabla 3: Caracterización de PPC en en bruto y tratado producido con un catalizador a base de cobalto

Nombre de la muestra	% en peso de residuos a 450 °C (a)	T _{inicio} (b) (°C)
PPC	0,05	197
PPCW90MA0,4	0,1	227
PPCW90Acr1,0	0,2	235
(a) de la TGA dinámica en nitrógeno a 10 °C/min (b) Temperatura al inicio de la degradación térmica principal de la TGA dinámica en nitrógeno a 10 °C/min		

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la purificación de un poli(alquilen carbonato), comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- 5 (i) añadir dicho poli(alquilen carbonato) a agua en ausencia de cualquier disolvente orgánico para formar una mezcla sólido:líquido, teniendo dicho poli(alquilen carbonato) un tamaño de partícula inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm;
- (ii) calentar dicha mezcla a una temperatura de hasta 200 °C; y
- 10 (iii) eliminar la fase acuosa y opcionalmente secar el residuo.
2. Un proceso para la purificación de un poli(alquilen carbonato), comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- (i) añadir dicho poli(alquilen carbonato) que tiene un tamaño de partícula inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm a una solución ácida acuosa en ausencia de disolvente orgánico;
- 15 (ii) calentar dicha mezcla a una temperatura de hasta 200 °C; y
- (iii) eliminar la fase acuosa y opcionalmente secar el residuo.
3. Un proceso que comprende:
- 20 (a) hacer reaccionar dióxido de carbono con un éter cíclico en presencia de un catalizador (por ejemplo, catalizador de Zn) y un disolvente orgánico a fin de formar un poli(alquilen carbonato);
- (b) retirar dicho disolvente orgánico para dejar un poli(alquilen carbonato) en bruto;
- (c) si es necesario, convertir dicho poli(alquilen carbonato) en partículas que tienen un tamaño de partícula inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm;
- 25 (d) añadir dicho poli(alquilen carbonato) en bruto que tiene un tamaño de partícula inferior a 20 mm, preferentemente inferior a 5 mm, al agua, opcionalmente en presencia de un ácido, en ausencia de disolvente orgánico para formar una mezcla sólido:líquido;
- (e) calentar dicha mezcla a una temperatura de hasta 200 °C; y
- 30 (f) eliminar la fase acuosa y opcionalmente secar el residuo.
4. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el poli(alquilen carbonato) es un copolímero de dióxido de carbono y uno o más de óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de ciclohexeno.
5. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el PAC es poli(etilen carbonato), poli(propilen carbonato) y poli(ciclohexen carbonato).
- 35 6. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho ácido acuoso es orgánico, por ejemplo, ácido carboxílico orgánico, anhídrido orgánico o sal de ácido carboxílico orgánico.
7. Un proceso según cualquier reivindicación anterior en el que dicho ácido es polifuncional (por ejemplo, difuncional).
- 40 8. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que el ácido es ácido maleico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, anhídrido maleico, ácido cítrico, ácido glutárico, ácido acrílico, ácido metacrílico, dianhídrido piromelítico, anhídrido trimelítico, ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(ácido acrílico-co-etileno), poli(ácido acrílico-co-estireno), poli(ácido metacrílico-co-ácido maleico), poli(ácido metacrílico-co-etileno), o poli(ácido metacrílico-co-estireno).
- 45 9. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho PAC antes del tratamiento descrito en este documento tiene un contenido de iones metálicos de 0,5 a 100.000 ppm en peso, tal como de 10.000 a 20.000 ppm en peso o de 5 a 20 ppm en peso.
- 50 10. Un proceso según las reivindicaciones 1 a 9 que comprende además la formación de dicho poli(alquilen carbonato) purificado en un artículo, por ejemplo, un artículo moldeado, una película o placa de circuito.
- 55

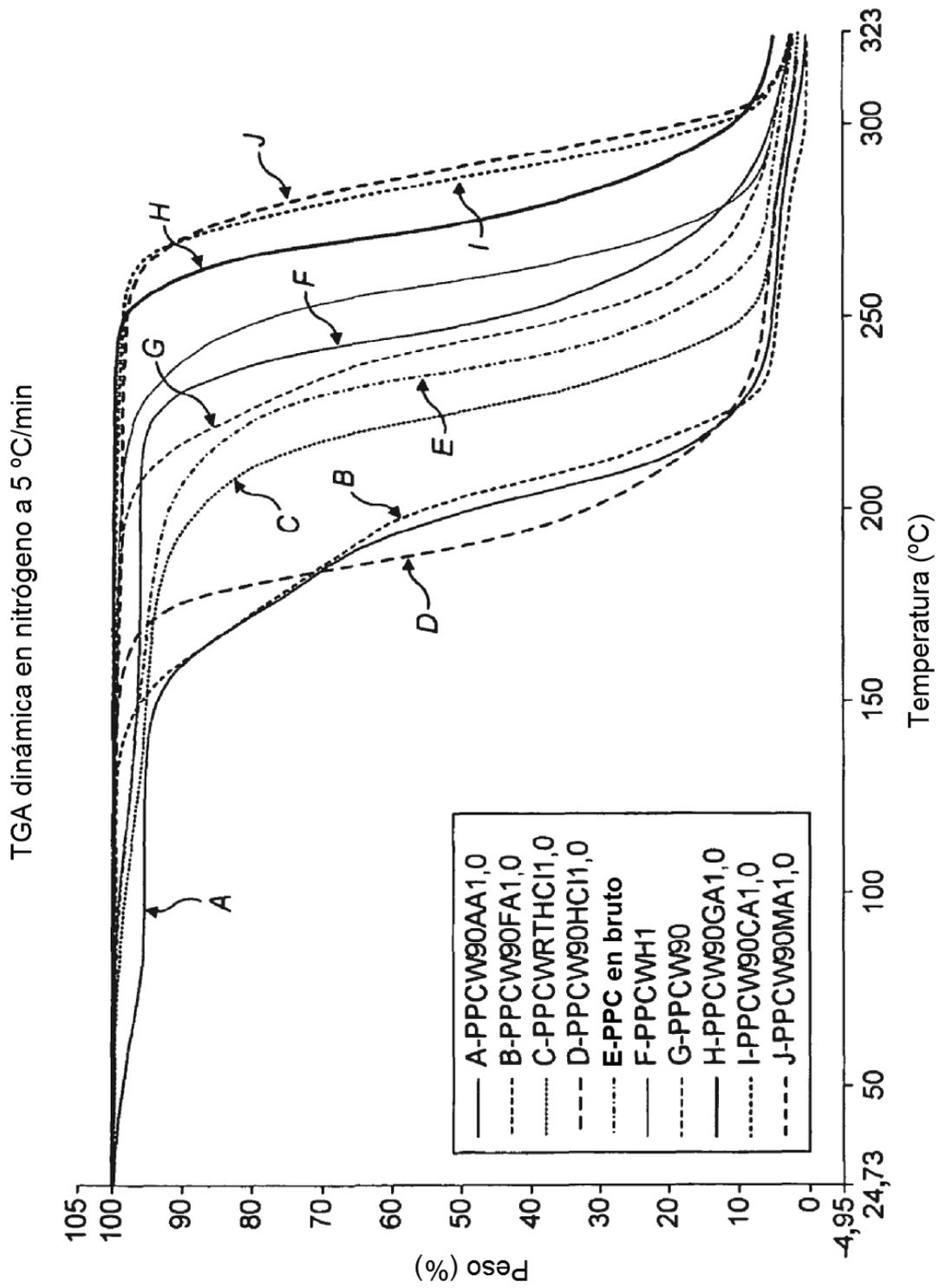


FIG. 1

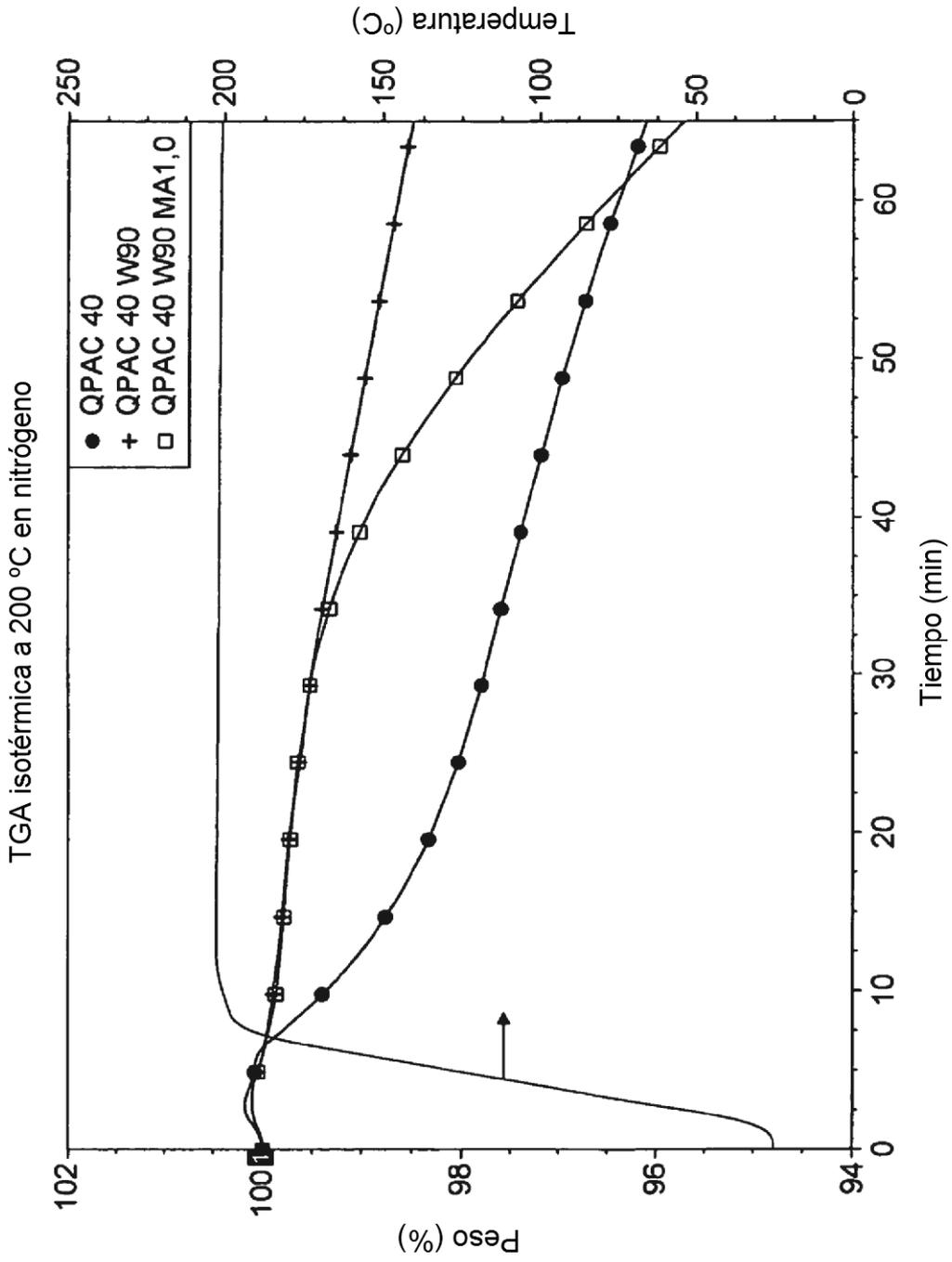


FIG. 2

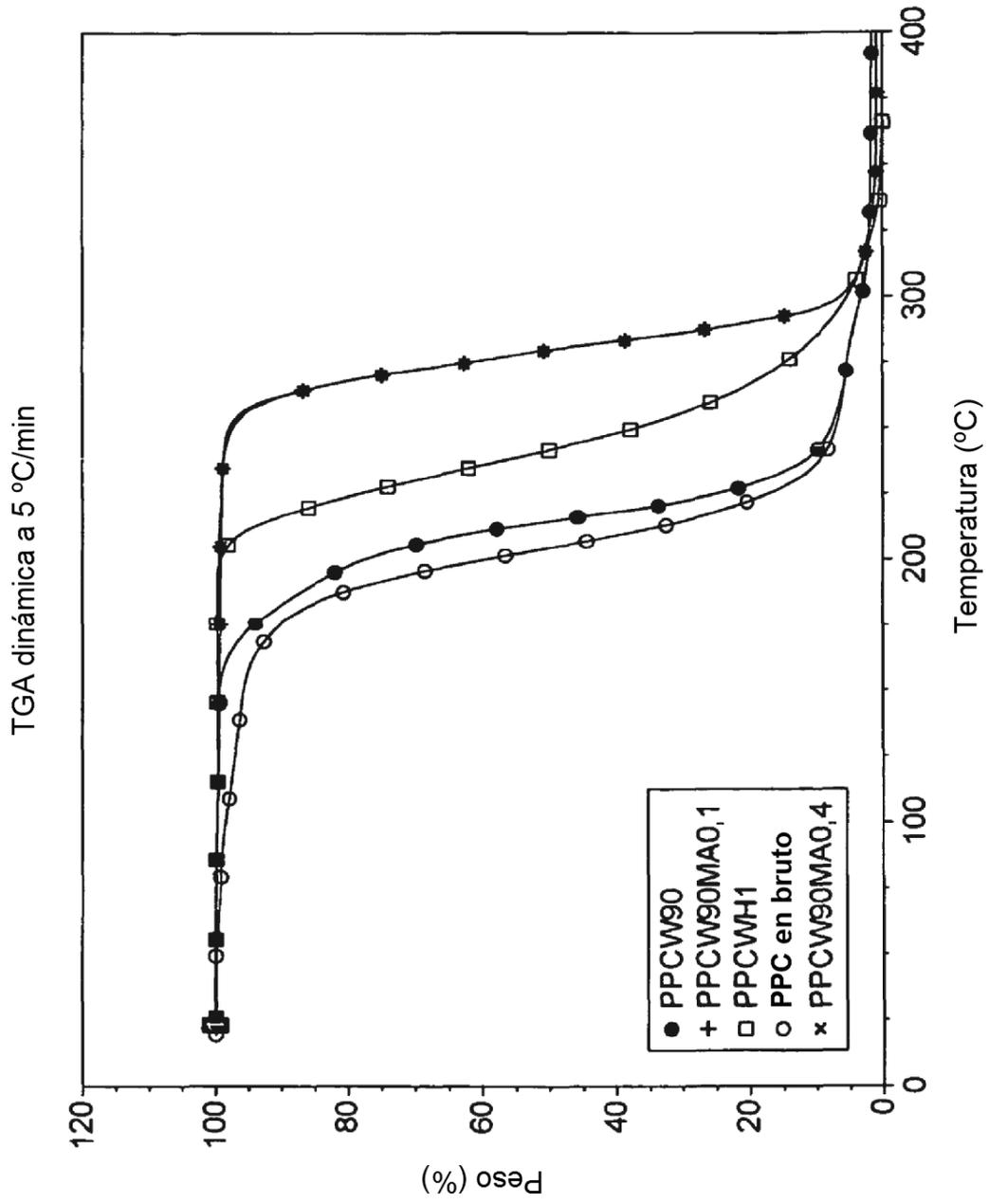


FIG. 3(a)

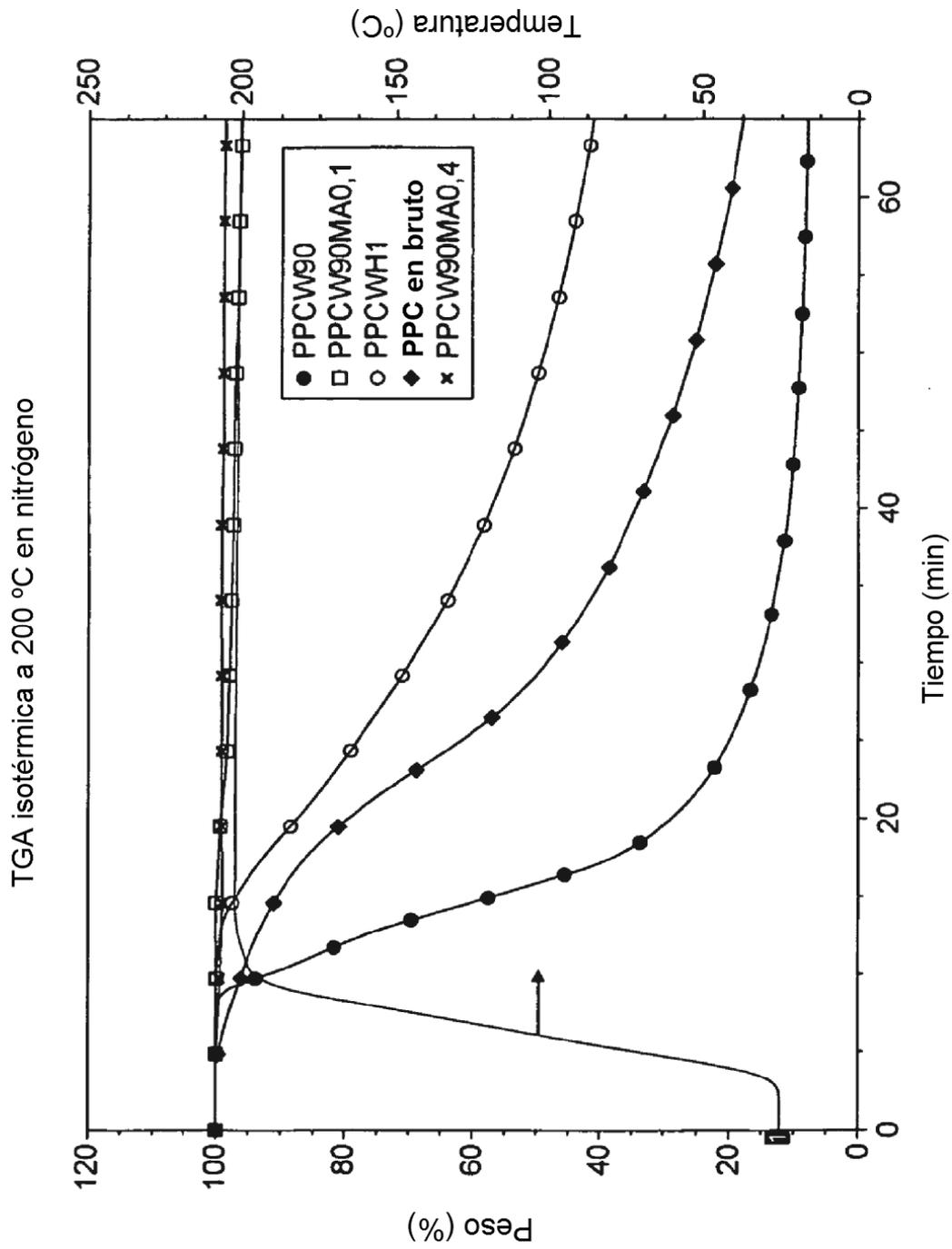


FIG. 3(b)