

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 599**

51 Int. Cl.:

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 64/20 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2013 PCT/KR2013/004641**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14112697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2013 E 13871606 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2942362**

54 Título: **Policarbonato alifático de alto peso molecular preparado mediante el uso de un catalizador base**

30 Prioridad:

18.01.2013 KR 20130005886

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

22.10.2020

73 Titular/es:

**LOTTE CHEMICAL CORPORATION (100.0%)
300, Olympic-ro, Songpa-gu
Seoul, 05551, KR**

72 Inventor/es:

**LEE, BUN YEOUL;
PARK, JI HAE;
JEON, JONG YEOB;
LEE, JUNG JAE y
JANG, YOUNG EUN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 788 599 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

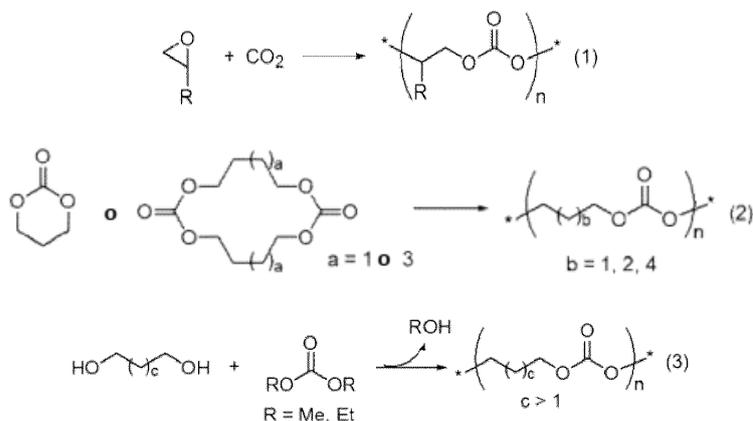
Policarbonato alifático de alto peso molecular preparado mediante el uso de un catalizador base

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un policarbonato alifático de alto peso molecular preparado mediante el uso de un catalizador base y un procedimiento para el mismo.

Antecedentes de la técnica

10 Los policarbonatos alifáticos son polímeros ecológicos biodegradables. El poli(carbonato de etileno) y el poli(carbonato de propileno) como policarbonatos alifáticos pueden prepararse a través de la copolimerización alterna de dióxido de carbono como un monómero con el epóxido correspondiente. El uso de dióxido de carbono es de gran valor ambiental (Reacción 1). Los inventores actuales desarrollaron un catalizador con una actividad ultra alta para la reacción de copolimerización de dióxido de carbono/epóxido y actualmente está listo para su comercialización bajo la marca registrada Green Pol (patente Coreana núm. 10-0853358). El número de átomos de carbono en los grupos de enlace de carbonato de policarbonatos alifáticos preparados a través de la copolimerización de dióxido/epóxido se limita a 2. El poli(carbonato de etileno) y el poli(carbonato de propileno) como policarbonatos alifáticos representativos tienen propiedades físicas limitadas, tales como bajas temperaturas de transición vítrea de 40 °C y 20 °C, respectivamente, y falta de cristalinidad.



20 Los policarbonatos alifáticos cuyos enlazadores de carbonato tienen cada uno tres o más átomos de carbono pueden prepararse a través de la polimerización de apertura de anillo de los compuestos cíclicos correspondientes (Reacción 2). Tal polimerización de apertura de anillo tiene las ventajas de que no se forman subproductos y los polímeros finales tienen altos pesos moleculares (*por ejemplo*, pesos moleculares promedio en peso de cientos de miles) (Pego AP, Grijma DW y Feijen J, *Polymer* 2003, 44, 6495-6504); Yamamoto Y, Kaihara S, Toshima K y Matsumura S, *Macromol Biosci* **2009**, 9, 968-978). Sin embargo, los compuestos cíclicos monoméricos no son fáciles de producir y, por lo tanto, su uso no es adecuado para la comercialización de policarbonatos alifáticos. Es decir, el carbonato de trimetileno que se muestra en la Reacción 2 actualmente es vendido por Aldrich a un precio de aproximadamente 158.000 wones por 50 g, y por lo tanto, no es adecuado para su uso como monómero para la preparación de polímeros de uso general. El dímero (carbonato de tetrametileno) y el dímero (carbonato de hexametileno) no se distribuyen en el mercado y se producen mediante procedimientos complicados de aislamiento y purificación mediante el uso de enzimas. En consecuencia, el uso de los dímeros es inapropiado para la producción en masa de policarbonatos alifáticos a escala comercial.

35 Es más conocido de Wenxiang Zhu y otros, "High-molecular-weight aliphatic polycarbonates by melt polycondensation of dimethyl carbonate and aliphatic diols: synthesis and characterization", *POLYMER INTERNATIONAL*, vol. 60, núm. 7, págs. 1060-1067, 2011, que los policarbonatos alifáticos sintetizados por policondensación de carbonatos de dialquilo y dioles alifáticos se usan frecuentemente como precursores para la preparación de nuevos poliuretanos. Se sintetizaron tres tipos de policarbonatos alifáticos de peso molecular bastante alto ($M_w \geq 166.000 \text{ g mol}^{-1}$) con dispersión estrecha dentro de esa publicación a través de una policondensación sucesiva en dos etapas de carbonato de dimetilo y dioles, mediante el uso de un nuevo catalizador a base de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$. Además, de acuerdo con el documento CN101643542 se enseñan un policarbonato alifático con alto peso molecular y un procedimiento para su preparación. El procedimiento comprende las siguientes etapas: en atmósfera inerte, calentar gradualmente alcohol divalente y éster carbónico en presencia de la acción de un catalizador para completar una reacción de intercambio de éster, y eliminar completamente el alcohol metílico generado en el proceso de la reacción para obtener un prepolímero del policarbonato alifático; y añadir un catalizador de policondensación al sistema de reacción, y llevar a cabo una reacción de policondensación al vacío para obtener un producto.

El procedimiento más apropiado para la producción en masa de policarbonatos alifáticos cuyos enlazadores de carbonato tienen cada uno tres o más átomos de carbono está asociado con la condensación de carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo y varios dioles (Reacción 3). El carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo son compuestos económicos producidos a partir del fosgeno. Se realizan intentos para desarrollar procedimientos para la producción de carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo mediante el uso de monóxido de carbono o dióxido de carbono en lugar de fosgeno tóxico. El uso de dióxido de carbono ecológico es más ventajoso. El carbonato de dimetilo y el carbonato de dietilo producidos por estos procedimientos se usan actualmente en la práctica.

Existen muchos informes en la bibliografía sobre la preparación de policarbonatos alifáticos a través de la reacción de condensación mostrada en la Reacción 3. Sin embargo, la Reacción 3 para la preparación de policarbonatos alifáticos es lenta y tiene una limitación para aumentar el peso molecular de los polímeros finales. Debido a las dificultades en la preparación de polímeros de alto peso molecular, los macrodioles oligoméricos cuyo peso molecular es de varios miles y ambos extremos están cubiertos con grupos -OH actualmente se producen y se usan para la producción de poliuretano. Se informó que los macrodioles que tienen un peso molecular no superior a 2.000 pueden producirse por condensación de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol con carbonato de dimetilo (DMC) mediante el uso de un catalizador de calcio (J. Appl. Polym. Sci. 2009, 111, 217-227). Sin embargo, el tiempo de reacción global es de hasta 36 horas. Después de la reacción, los macrodioles de bajo peso molecular se disuelven en acetona y el componente catalizador sólido se filtra. De acuerdo con un informe reciente, pueden producirse macrodioles con un bajo peso molecular del orden de 1.000 mediante una reacción de condensación entre 1,6-hexanodiol y DMC mediante el uso de hidrotalcitas de MgAl calcinadas como bases sólidas (Ind. Eng. Chem Res. 2008, 47, 2140-2145). Los polímeros de bajo peso molecular se obtienen en forma de aceites y los catalizadores residuales se eliminan por filtración. También en este caso, el tiempo de reacción es muy largo (≥ 12 horas). También se encuentran otros informes en la bibliografía sobre la síntesis de macrodioles con un peso molecular del orden de varios miles y la producción de poliuretano mediante el uso de los macrodioles (publicación de patente de los Estados Unidos núm. 2010/0292497; documento EP 302712; documento EP 1874846). La síntesis de los macrodioles generalmente requiere un tiempo de reacción largo de al menos 10 horas y el uso de un catalizador fuertemente básico. Cuando se usa un alcóxido de sodio como catalizador, el polímero resultante se disuelve en un disolvente orgánico después de la reacción y se lava con agua para eliminar el catalizador. En cambio, cuando el catalizador es un alcóxido de titanio, no se describe ningún procedimiento para la eliminación del catalizador.

También se realizan intentos para preparar policarbonatos alifáticos de alto peso molecular. Sivaram y otros informaron la preparación de policarbonatos alifáticos que tienen pesos moleculares promedio en peso de 6.000 a 25.000 por condensación de DMC con varios dioles (*por ejemplo*, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano) mediante el uso de 1,3-difenoxitetra-n-butildistanoxano como catalizador (Polymer 1995, 36, 4851-4854). El tiempo de reacción global es de 11 horas y la temperatura de reacción se eleva a 220 °C. La reacción se lleva a cabo a través de un procedimiento de dos etapas para aumentar el peso molecular de los polímeros. Después de la etapa 1, cada producto de reacción se disuelve en cloruro de metileno y se lava con agua para eliminar el compuesto diol sin reaccionar. Es decir, como una estrategia para aumentar los pesos moleculares de los polímeros, los oligómeros insolubles en agua cubiertos en sus extremos con carbonato de metilo se someten a una reacción de condensación mientras se elimina el DMC en la etapa 2. Sin embargo, en el informe no se encuentra ningún intento para eliminar el catalizador. La patente de los Estados Unidos núm. 5,171,830 divulga un procedimiento para la preparación de policarbonatos alifáticos que incluye condensar el DMC con diversos dioles mediante el uso de una sal de amina terciaria o alquilamonio como catalizador. De acuerdo con un ejemplo representativo de esta patente, el 1,4-butanodiol reacciona con un exceso de DMC a 150 °C durante 8 horas para preparar ésteres mono o bis(carbonato de metilo) de 1,4-butanodiol y se induce una reacción de condensación de ésteres mono o bis(carbonato de metilo) mientras se eliminan los volátiles en presencia de vacío o presión reducida a una temperatura elevada de hasta 200 °C para aumentar el peso molecular del polímero. Sin embargo, los pesos moleculares de los polímeros preparados por este procedimiento son solo del orden de 2.400 y los grupos terminales de los polímeros están cubiertos con carbonato de metilo. Para la eliminación del catalizador, los polímeros se disuelven en cloroformo y se depositan en un disolvente alcohólico para obtener precipitados. De acuerdo con un informe reciente, se ha intentado sintetizar policarbonatos alifáticos por condensación de varios dioles y DMC mediante el uso de 1-n-butil-3-metilimidazolio-2-carboxilato (1 % en moles) como catalizador. Sin embargo, los policarbonatos alifáticos tienen pesos moleculares promedio en número no superiores a 6.700 y sus grupos terminales están cubiertos con carbonato de metilo. Para la eliminación del catalizador, los polímeros se disuelven en THF y se depositan en un disolvente alcohólico para obtener precipitados (Polym. Chem 2012, 3, 1475). Recientemente, Chuncheng Li y otros informaron la preparación de un policarbonato alifático de alto peso molecular promedio en peso por condensación de DMC y 1,4-butanodiol mediante el uso de una mezcla de TiO₂/SiO₂/poli(vinilpirrolidona) como un catalizador sólido (Zhu y otros más arriba, Polym. Int. 2011, 60, 1060-1067; Journal of Macromolecular Science, Parte A: Pure and Applied Chemistry 2011, 48, 583-594). El tiempo total de reacción es de aproximadamente 10 horas. Ellos adoptaron una estrategia para aumentar los pesos moleculares de los polímeros al preparar un oligómero cubierto en su extremo con carbonato de metilo en la etapa 1 e inducir una reacción de condensación del oligómero mientras se elimina el DMC en la etapa 2. Se requiere la creación de vacío o presión reducida a una temperatura alta de 200 °C para aumentar el peso molecular del polímero. Sin embargo, en estas condiciones de temperatura y presión, se forma una pequeña cantidad de tetrahidrofurano (THF) como subproducto. Se obtiene una resina térmicamente estable al disolver el polímero en cloroformo y precipitar el polímero en metanol (Polymer Degradation and Stability 2012, 97, 1589-1599).

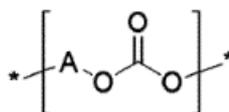
Descripción detallada de la invención**Problemas a solucionar por la invención**

La presente invención proporciona un policarbonato alifático de alto peso molecular con estabilidad térmica mejorada que se prepara mediante el uso de un catalizador base, como se define en la reivindicación independiente 1. La presente invención también proporciona un procedimiento para preparar el policarbonato alifático, como se define en las reivindicaciones independientes 3 y 6. Las realizaciones preferentes se definen por las reivindicaciones adicionales dependientes respectivamente.

Medios para solucionar los problemas

La presente divulgación se refiere a un policarbonato alifático en el que se dispersa una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión que tiene un pKa no mayor que 3, el policarbonato alifático que incluye unidades repetidas de la Fórmula 1:

[Fórmula 1]



en donde A es un alquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, o un heteroalquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido y las unidades O-A-O en una cadena de polímero pueden ser idénticas o diferentes entre sí.

El término "alquilo" usado en la presente memoria pretende incluir radicales hidrocarbonados de cadena lineal, ramificada y cíclica. El término "alquileo" se refiere a un radical divalente derivado de alquilo. Por ejemplo, el alquileo incluye metileno, etileno, isobutileno, ciclohexileno, ciclopentileno, 2-profenileno, 3-butileno. El término "heteroalquilo," por sí mismo o en combinación con otro término, significa, a menos que se indique lo contrario, una cadena lineal o ramificada estable, o radical hidrocarburo cíclico, o sus combinaciones, que consiste en uno o más átomos de carbono y uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en O, N, P, Si y S, y en el que los átomos de nitrógeno, fósforo y azufre opcionalmente pueden estar oxidados y el heteroátomo de nitrógeno opcionalmente puede estar en estado cuaternario. De manera similar, el término "heteroalquileo" se refiere a un radical divalente derivado de heteroalquilo.

El término "sustituido" en la expresión de "sustituido o no sustituido" descrito en la presente memoria significa que uno o más átomos de hidrógeno en el hidrocarburo están cada uno independientemente reemplazados por el mismo o diferentes sustituyentes.

Los sustituyentes adecuados incluyen, pero no se limitan a, -R^a, -halo, -O⁻, =O, -OR^b, -SR^b, -S⁻, =S, -NR^cR^c, =NR^b, =N-OR^b, trihalometilo, -CF₃, -CN, -OCN, -SCN, -NO, -NO₂, =N₂, -N₃, -S(O)₂R^b, -S(O)₂NR^b, -S(O)₂O⁻, -S(O)₂OR^b, -OS(O)₂R^b, -OS(O)₂O⁻, -OS(O)₂OR^b, -P(O)(O⁻)₂, -P(O)(OR^b)(O⁻), -P(O)(OR^b)(OR^b), -C(O)R^b, -C(NR^b)R^b, -C(O)O⁻, -C(O)OR^b, -C(S)OR^b, -C(O)NR^cR^c, -C(NR^b)NR^cR^c, -OC(O)R^b, -OC(S)R^b, -OC(O)O⁻, -OC(O)OR^b, -OC(S)O^b, -NR^bC(O)R^b, -NR^bC(S)R^b, -NR^bC(O)O⁻, -NR^bC(O)OR^b, -NR^bC(S)OR^b, -NR^bC(O)NR^cR^c, -NR^bC(NR^b)R^b, y -NR^bC(NR^b)NR^cR^c, donde R^a se selecciona del grupo que consiste de grupos alquilo, cicloalquilo, heteroalquilo, cicloheteroalquilo, arilo, arilalquilo, heteroarilo, y heteroarilalquilo; cada R^b es independientemente hidrógeno o R^a; cada R^c es independientemente R^b, con la condición de que los dos grupos R^c juntos con el átomo de nitrógeno al que están unidos, pueden formar un cicloheteroalquilo de 4, 5, 6, o 7 miembros y puede incluir opcionalmente 1 a 4 heteroátomos adicionales idénticos o diferentes seleccionados del grupo que consiste de O, N y S. Como un ejemplo específico, -NR^cR^c está destinado a incluir -NH₂, -NH-alquilo, N-pirrolidinilo y N-morfolinilo. Como otro ejemplo, el alquilo sustituido está destinado a incluir -alquileo-O-alquilo, -alquileo-heteroarilo, -alquileo-cicloheteroalquilo, -alquileo-C(O)OR^b, -alquileo-C(O)NR^bR^b, y -CH₂-CH₂-C(O)-CH₃. El uno o más sustituyentes, junto con los átomos a los que están unidos, pueden formar opcionalmente anillos cíclicos que incluyen cicloalquilo y cicloheteroalquilo.

El catión metálico pretende incluir cationes de metales alcalinos, cationes de metales alcalinotérreos, cationes de aluminio, cationes de zinc y otros cationes metálicos. El catión onio incluye los definidos por la IUPAC en un sentido amplio y ejemplos representativos del mismo son los cationes tetraalquilamonio, imidazolio y tetraalquilo(o aril)fosfonio.

El policarbonato alifático de la presente invención se prepara mediante el uso de un catalizador base que consiste en un catión metálico u onio. Un catión metálico o un catión onio como componente catalítico puede incluirse en un polímero final porque los catalizadores de condensación generales no son fáciles de separar y eliminar del polímero final después de su uso. Generalmente, cuando un componente catalítico de un catalizador base permanece sin eliminar después de una reacción de condensación, una resina final pierde su estabilidad térmica. Por consiguiente, el catalizador se elimina al disolver el producto de condensación en un disolvente inmiscible con agua, como cloruro de metileno, y al lavar la solución con agua o al disolver el producto de condensación en un disolvente orgánico y

colocando la solución en un disolvente alcohólico para precipitar el polímero, como se describe en los antecedentes de la técnica. Los presentes inventores estaban conscientes que cuando el policarbonato alifático de alto peso molecular de la presente invención se disuelve en cloruro de metileno y se lava con agua, el agua se suspende o dispersa en forma de una emulsión en la capa de cloruro de metileno, lo que dificulta la eliminación del catalizador base por lavados. Además, estos lavados provocan un costo adicional, lo que crea una carga económica cuando se pretende preparar el policarbonato alifático a gran escala. Por lo tanto, sería conveniente usar una resina que incluya el componente catalizador sin eliminar después de la condensación.

El catalizador añadido en la fase inicial de la reacción es una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión alcoxi que se forma por desprotonación de HO-A-OH y se disuelve/dispersa en el compuesto diol como medio de reacción inicial, que se describirá en el procedimiento de preparación y en la sección de Ejemplos que sigue. La cadena de polímero crece a partir del anión alcoxi del diol durante la condensación en las etapas 1 y 2, y como resultado, el componente catalítico se convierte en un anión alcoxi terminal del polímero. El policarbonato alifático de la presente invención se prepara por condensación mediante el uso de una solución del catalizador base alcoxi en el monómero diol polar. El policarbonato alifático tiene el anión alcoxi en su posición terminal. Como consecuencia, el catión metálico u onio se dispersa en el medio polimérico.

El anión alcoxi terminal del policarbonato alifático es altamente reactivo. Cuando la resina se usa en un estado en el que el anión se dispersa, su pobre estabilidad térmica puede causar un problema durante el procedimiento o en términos de durabilidad (ver el Ejemplo Comparativo 3 y la Figura 2). La pobre estabilidad térmica de las resinas causada por componentes catalíticos no eliminados es un problema serio en la preparación de poli(carbonato de propileno) a escala comercial (Polymer Degradation and Stability 2010, 95 (6), 1039-1044). También Chencheng Li realizó una investigación sobre la estabilidad térmica del poli(carbonato de 1,4-butileno) después que el polímero se disolviera en cloroformo y precipitara en metanol para eliminar completamente un componente catalítico (Polymer Degradation and Stability 2012, 97, 1589-1595). Chencheng Li confirmó mediante su investigación que el catalizador no eliminado deteriora la estabilidad térmica de una resina (Ejemplo Comparativo 4). Como solución al problema de la pobre estabilidad térmica causada por el anión alcoxi, la presente invención propone una reacción de neutralización en la etapa 3, que se describirá a más abajo. En el policarbonato alifático final, se dispersa una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión que tiene un pKa no mayor que 3.

En el producto que incluye el anión alcoxi terminal obtenido después de las etapas 1 y 2, el anión alcoxi se dispersa en el medio polimérico altamente viscoso. En consecuencia, la sal formada por una reacción de neutralización en la etapa 3 también se dispersa en el polímero. El término "disperso" usado en la presente memoria significa que el componente catalítico se distribuye sustancialmente por toda la matriz de policarbonato alifático sin estar separado a un nivel macroscópico. El policarbonato alifático tiene baja polaridad y la sal que consiste en un catión metálico u onio como componente catalítico tiene alta polaridad. Debido a sus diferentes polaridades, el componente catalítico de la sal no se dispersa fácilmente en el polímero mediante procedimientos de mezcla generales. Por consiguiente, el policarbonato alifático en el que se dispersa la sal es una mezcla característica que puede obtenerse por el procedimiento de la presente invención, que se describirá más abajo.

Dado que la reacción de condensación entre el DMC y un diol es típicamente lenta, se requiere la adición de una gran cantidad de catalizador para aumentar la velocidad de reacción. El documento EP0302712B1 describe la preparación de un macrodiol de bajo peso molecular al reaccionar el DMC con un diol mediante el uso de un alcóxido de sodio como catalizador base durante un total de 10 horas, el cual se describe en los antecedentes de la técnica. El catalizador base se usa en una cantidad de 1 % en moles, en base a los moles del diol. Para evitar los problemas causados por la considerable cantidad de catalizador, el producto se disuelve en cloruro de metileno y se lava con una solución acuosa diluida de ácido para neutralizar el catalizador.

En cambio, de acuerdo con el procedimiento de la presente invención, el policarbonato alifático de alto peso molecular puede prepararse mediante el uso de una pequeña cantidad del catalizador base. Particularmente, dado que el catalizador se usa en una cantidad de 0,01 % en moles a 0,5 % en moles, en base a los moles de un monómero diol, la cantidad de sal dispersa en el polímero es insignificante. Además, la cantidad insignificante de la sal se dispersa uniformemente por toda la resina y su influencia en las propiedades físicas macroscópicas de la resina es, por lo tanto, poco significativa. El procedimiento de la presente invención permite la preparación del policarbonato alifático de alto peso molecular a pesar del uso del catalizador base en una cantidad tan pequeña como 0,01 % en moles a 0,5 % en moles, que se distingue de los procedimientos conocidos en la técnica.

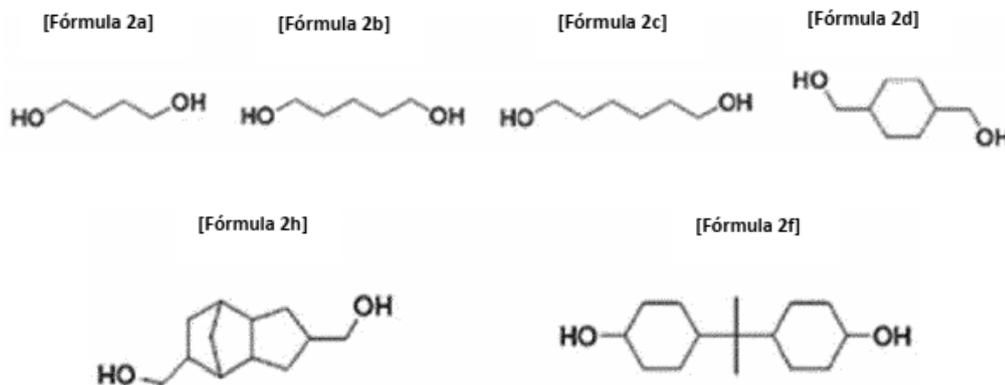
El agua como impureza se elimina del monómero diol antes de su uso. Esto mejora en gran medida la velocidad de reacción, de esta manera permite la preparación del policarbonato alifático de alto peso molecular a pesar del uso de una pequeña cantidad del catalizador base durante un tiempo de reacción corto (ver el Ejemplo Comparativo 3). Es probable que los dioles generales contengan agua como impureza en cierta medida debido a su alta afinidad por el agua. Los dioles tienden a absorber el agua presente en el aire. Debido a esta tendencia, la cantidad de impurezas en los dioles varía en función de la medida en que los dioles están expuestos al aire. Los presentes inventores han descubierto que el uso del diol libre de agua mejora considerablemente la velocidad de reacción y hace que la reacción sea reproducible. No hay restricción en el límite superior del número de moles del catalizador añadido. Sin embargo, la adición del catalizador en una cantidad superior al 0,5 % en moles es económicamente indeseable y puede tener un efecto adverso sobre el aumento del peso molecular del polímero (ver el Ejemplo 7 en la Tabla 1). Si el catalizador

se añade en una cantidad superior al 0,5 % en moles, el anión alcoxi se disuelve de forma incompleta para dar un precipitado a medida que avanza la reacción, lo que hace que el polímero se vuelva opaco y turbio. Mientras tanto, si el catalizador se añade en una cantidad inferior al 0,01 % en moles, la velocidad de reacción es tan baja que no es fácil preparar un polímero de alto peso molecular. Por estas razones, la cantidad de catalizador se ajusta preferiblemente a 0,01 % en moles hasta 0,5 % en moles. Dado que una gran parte del HO-A-OH añadido se incorpora a la cadena del polímero y el catalizador permanece sin eliminar, la relación molar de la sal dispersa a las unidades repetitivas puede mantenerse cerca de la de la sal al diol añadido originalmente.

El anión alcoxi terminal de la cadena de polímero formado mediante las etapas 1 y 2, que se describirá más abajo, puede convertirse en un anión con un pKa no mayor que 3 por una reacción de neutralización con un compuesto apropiado en la etapa 3, que también se describirá más abajo. El anión con un pKa no mayor que 3 es insignificamente reactivo, lo que asegura una buena estabilidad térmica de una resina final. Como referencia, cuando el anión alcoxi tiene un pKa de aproximadamente 15 y permanece disperso en una resina, la estabilidad térmica de la resina se deteriora (Ejemplo Comparativo 4). Incluso cuando el anión alcoxi se convierte en un anión carboxilato después de la neutralización con un ácido carboxílico, la estabilidad térmica de la resina se deteriora, lo que se confirmó empíricamente en el Ejemplo Comparativo 5. El pKa del anión carboxilato está típicamente en un nivel de 4 a 5. En vista de lo anterior, se prefiere que el anión formado después de la reacción de neutralización tenga un pKa no mayor que 3. Los aniones que tienen un pKa no mayor que 3 formados por reacción con el anión alcoxi se muestran en el Ejemplo 13.

Se conocen numerosos aniones que tienen un pKa de 3 o menos. Particularmente preferidos son los aniones seleccionados del grupo que consiste en aniones haluro, fosfato, fosfato de alquilo, fosfato de arilo, fosfato de dialquilo, fosfato de diarilo, fosfonato de alquilo, fosfonato de arilo, fosfinato de dialquilo y fosfinato de diarilo que se forman fácilmente mediante las reacciones de neutralización con aniones alcoxi (ver Ejemplo 13). Cuando el catalizador base consiste en un catión de litio, sodio o potasio y se usa un anión alcoxi, se obtiene el polímero de alto peso molecular con alto rendimiento. Estas bases metálicas están disponibles preferiblemente a precios razonables (ver los Ejemplos 1 a 10 y 12 en la Tabla 1).

El HO-A-OH como materia prima para el policarbonato alifático de la Fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2a a 2d, o el HO-A-OH es una mezcla del compuesto de la Fórmula 2a y un compuesto diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h:



Estos compuestos son adecuados en términos de disponibilidad porque actualmente se producen a gran escala.

El uso de los compuestos diol de las Fórmulas 2a a 2d como monómeros permite la preparación de polímeros con pesos moleculares promedio en peso muy altos de 80.000 a 250.000, lo que se confirmó en los Ejemplos 1 a 11 en la Tabla 1 y los Ejemplos 35 y 36 en la Tabla 3.

En particular, el 1,4-butanodiol de la Fórmula 2a se produce en gran escala a bajo costo y puede usarse para preparar el poli(carbonato de butileno) biodegradable, el cual es responsable de su alta disponibilidad. El poli(carbonato de butileno) es un polímero cristalino con un T_m de 62 °C. Son posibles diversos grados de poli(carbonato de butileno) al diversificar el T_m , grado de cristalización y velocidad de cristalización del polímero. Esto ayuda a la explotación del mercado de los polímeros. En este aspecto, es útil un copolímero alifático de poli(carbonato de alquileno) preparado a partir de una mezcla de 1,4-butanodiol de la Fórmula 2a y un diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h. Particularmente, cuando se usa un exceso de 1,4-butanodiol y una pequeña cantidad de un diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h, por ejemplo, en una relación molar de 100:1-10, puede prepararse un copolímero de poli(carbonato de alquileno) alifático económicamente conveniente. Por ejemplo, puede prepararse un polímero con un peso molecular promedio en peso muy alto de 80.000 a 250.000 mediante el uso de una mezcla de 1,4-butanodiol de la Fórmula 2a y un diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h, que pueden confirmarse en la Tabla 2.

Como se describe en los antecedentes de la técnica, existe una limitación en el aumento del peso molecular de los policarbonatos alifáticos convencionales. Es decir, se sabe poco acerca de la preparación de policarbonatos alifáticos con un peso molecular promedio en peso de 80.000 o más por condensación de dioles y carbonatos de dialquilo. Sivaram y *otros* informaron que el peso molecular promedio en número de un policarbonato alifático preparado por condensación de 1,6-hexanodiol y DMC mediante el uso de 1,3-difenoxitetra-n-butildistanoxano como catalizador de estaño alcanzó un máximo de 9.550 (Polymer vol. 36 1995, 4851-4854), que también se describen en los antecedentes de la técnica. En los últimos años, Chuncheng Li y *otros* informaron la preparación de un polímero con un peso molecular promedio en peso máximo de 170.000 por condensación de DMC y 1,4-butanodiol mediante el uso de una mezcla compleja de TiO₂/SiO₂/poli(vinilpirrolidona) como catalizador sólido (Polym Int 2011, 60, 1060-1067). Sin embargo, dado que el catalizador es muy diferente del catalizador base usado en la presente invención que consiste en un catión metálico u onio, el polímero es irrelevante para el policarbonato alifático de la presente invención en el que se dispersa una sal que consiste en un catión metálico u onio. Los presentes inventores no pudieron reproducir el experimento realizado por Chuncheng Li y *otros*. Chuncheng Li y *otros* informó en la patente China núm. 101643542 que un polímero con un peso molecular promedio en número de 55.400 puede prepararse por condensación de 1,4-butanodiol y DMC, a lo que se hizo referencia en su artículo que informa la preparación del polímero con un peso molecular de 170.000. Ellos usaron dos tipos de catalizadores K₂CO₃ y LiCO₃. La cantidad de LiCO₃ usada (0,67 % en moles) es mayor que la del catalizador usado en la presente invención. La reacción se realiza a una temperatura de 240 °C, que es mucho más alta que esa (190 °C) en la presente invención. Es decir, de acuerdo con la presente invención, se usa una cantidad más pequeña del catalizador y se aplica una temperatura de reacción más baja para obtener un peso molecular promedio en número superior a 55.400 (Tabla 1). Particularmente, la resina preparada por Li y *otros* incluye un alcóxido o anión carbonato porque no se neutraliza después de la condensación. Los valores de pKa de los aniones alcoxi y carbonato son mayores que 3, que está fuera del intervalo de pKa definido en la presente invención.

Los presentes inventores han tenido éxito en el desarrollo de un procedimiento de dos etapas para preparar un policarbonato alifático de alto peso molecular de manera eficaz. De acuerdo con este procedimiento, en la etapa 1, una mezcla de HO-A-OH y carbonato de dimetilo se calienta hasta o por encima del punto de ebullición del carbonato de dimetilo en presencia de un catalizador base. El HO-A-OH es preferiblemente anhídrido. El HO-A-OH anhídrido significa que el HO-A-OH está sustancialmente libre de agua, por ejemplo, el HO-A-OH contiene ≤ 100 ppm de agua. Se deja que continúe la reacción de condensación mientras se elimina un subproducto de alcohol. En la siguiente etapa 2, el producto de reacción de la etapa 1 se deja reaccionar mientras se destilan los volátiles en presencia de presión reducida a alta temperatura para maximizar la velocidad de conversión de la reacción.

Para una velocidad de conversión máxima de la reacción, la relación molar de los grupos metoxi a los grupos hidroxilo en el producto de reacción de la etapa 1 se controla en el intervalo de 1:0,9-1,5, que es la característica más importante de la presente invención. Cuando la relación molar de los grupos hidroxilo a los grupos metoxi se mantiene cerca de 1:1 en la reacción de la etapa 2, el polímero final tiene un peso molecular promedio en peso elevado. En la presente memoria, **A** es un alquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, o un heteroalquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, el catalizador base es una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión alcoxi formado por desprotonación del HO-A-OH, y el producto de condensación final tiene unidades repetidas de -[OC(O)O-A]-. Las unidades de O-A-O en una cadena de polímero pueden ser idénticas o diferentes entre sí. En el producto de condensación final, se dispersa una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión alcoxi formado por desprotonación del grupo hidroxilo terminal del policarbonato alifático.

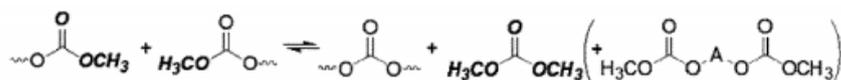
El catalizador base es un compuesto de sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión alcoxi formado por desprotonación del HO-A-OH. El compuesto de sal puede prepararse fácilmente mediante la adición de una base, es decir un compuesto hidroxilo, alcoxi, amida, hidruro, alquilo o arilo del catión metálico u onio, al HO-A-OH (ver Tabla 1).

El peso molecular del producto de condensación del diol alifático y DMC puede aumentarse mediante la Reacción 1a en la que se forma metanol como subproducto, la Reacción 1b en la que se forma DMC y la Reacción 1c en la que se forma un diol.

[Reacción 1a]

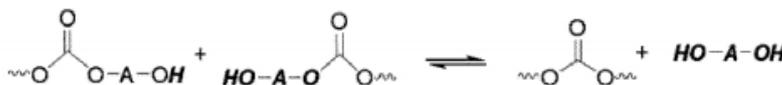


[Reacción 1b]



50

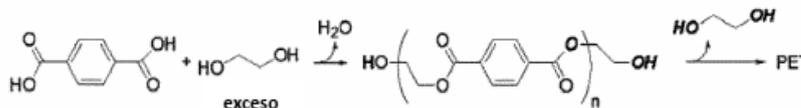
[Reacción 1c]



Las tres reacciones son todas reversibles y el peso molecular del producto de condensación aumenta cuando se eliminan los subproductos. El metanol y el DMC son fáciles de eliminar debido a sus bajos puntos de ebullición (65 °C y 90 °C, respectivamente) y el peso molecular del producto de condensación puede aumentarse mediante las Reacciones 1a y 1b. Cuando el diol con un peso molecular bajo se elimina en presencia de vacío o presión reducida, el peso molecular del producto de condensación puede aumentarse mediante la Reacción 1c.

El peso molecular del producto de condensación se determina por el grado de polimerización (DP) del mismo. El DP del producto de condensación viene dado por la ecuación de Carothers: $DP = (1+r)/(1-r-2rp)$ (donde r es la relación de los dos grupos funcionales que reaccionan entre sí y p es la velocidad de conversión). Se obtiene un mayor grado de polimerización cuando se maximiza la velocidad de conversión y la relación molar de los dos grupos funcionales se aproxima a 1:1. Es decir, cuando ambos r y p están muy cerca de 1, se obtiene un mayor valor de DP, lo que indica un mayor peso molecular del polímero final. Puede lograrse una velocidad de conversión alta cuando aumenta el tiempo de reacción o la temperatura. Sin embargo, no es fácil controlar la relación molar 1:1 de los dos grupos funcionales. Esto frecuentemente sirve como un factor limitante en la preparación de un polímero de mayor peso molecular mediante una reacción de condensación. En la ecuación, cuando r es 0,98 ligeramente más pequeño que 1, DP se limita a 99, que no es un valor muy grande, aunque la velocidad de conversión es del 100 %. Incluso cuando se añaden cantidades controladas con precisión de los dos monómeros, los monómeros pueden descomponerse parcialmente durante la reacción, pueden adherirse a la pared del reactor y no participar en la reacción, o pueden reducirse ligeramente sus purzas. En este caso, r puede estar distante de 1. Por esta razón, en lugar de preparar tereftalato de polietileno (PET) por condensación de cantidades equimolares de ácido tereftálico y etilenglicol, el PET con un peso molecular más alto se prepara mediante dos etapas, como se muestra en el Esquema de la Reacción 2:

[Reacción 2]



Específicamente, se deja reaccionar el exceso de etilenglicol con ácido tereftálico para obtener un oligómero cuyos dos grupos terminales están cubiertos con grupos alcohol (etapa 1) y condensar el oligómero mientras se elimina el etilenglicol por destilación en presencia de presión reducida y alta temperatura para aumentar el peso molecular del polímero final (etapa 2).

También se adoptó una estrategia similar en un intento de preparar un policarbonato alifático de alto peso molecular. Específicamente, primero, se deja reaccionar un diol con un exceso de DMC para preparar un oligómero cuyos dos grupos terminales están cubiertos con grupos carbonato de metilo y condensar el oligómero mientras se elimina el DMC formado por la Reacción 1b, para lograr un mayor peso molecular del polímero final. Una ventaja de esta estrategia es que el DMC es fácil de eliminar debido a su bajo punto de ebullición (90 °C). Sivaram y *otros* separaron el oligómero con grupos terminales cubiertos con carbonato de metilo después de la etapa 1, seguido de la reacción posterior del oligómero (Polymer vol. 36 1995, págs. 4851-4854). En la patente de los Estados Unidos núm. 5,962,622, se adoptó una estrategia para convertir un diol a bis(carbonato de metilo) y aislar y purificar el bis(carbonato de metilo) para aumentar el peso molecular de un polímero final mediante la Reacción 1b. La patente de los Estados Unidos núm. 5,171,830 también intentó preparar mono- o bis-(carbonato de metilo) de 1,4-butanodiol, seguido por condensación en la etapa 2 para aumentar el peso molecular de un polímero final. Chuncheng Li y *otros* afirman en su artículo que llevaron a cabo una estrategia para aumentar el peso molecular de un polímero final mediante la Reacción 1b. La mayoría de los intentos en base a esta estrategia no lograron preparar policarbonatos alifáticos con un peso molecular promedio en peso de 50.000 o más. Chuncheng Li y *otros* informaron la preparación exitosa de un polímero con un peso molecular promedio en peso de 170.000. Sin embargo, ellos usaron un sistema catalítico complejo compuesto de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /polipirrolidona, a diferencia de la presente invención, y realizó una reacción a una temperatura alta de 200 °C, lo que dio como resultado la formación de subproductos, tal como el THF (ver los antecedentes de la técnica). Por otro lado, los presentes inventores prepararon el catalizador usado en el experimento realizado por Chuncheng Li y *otros* y realizó el experimento en las mismas condiciones, pero no pudo reproducir sus resultados.

Los presentes inventores estaban conscientes que cuando la reacción se desarrolla en una magnitud considerable, los grupos -OH desaparecen, solo una parte de los grupos -OCH₃ permanecen sin reaccionar y, como resultado, la velocidad de la Reacción 1b es muy baja en presencia de un catalizador base, lo que dificulta el aumento del peso molecular de un polímero final a 60.000 o más (ver el Ejemplo Comparativo 2). Por lo tanto, los presentes inventores

adoptaron la estrategia descrita anteriormente, que se distingue de los procedimientos convencionales para la preparación de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular.

De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, se deja continuar la reacción de condensación mediante el uso de un catalizador base mientras se elimina el metanol formado mediante la Reacción 1a por destilación a presión ambiental (etapa 1). En esta etapa, el metanol forma una mezcla azeotrópica con el DMC, y como resultado, el DMC junto con una parte del metanol se destila. La cantidad de DMC que se elimina junto con el metanol se ve afectada por el reactor, tales como la altura de una columna de destilación, y las condiciones de reacción, tal como la temperatura de reacción. Por lo tanto, es imposible ajustar con precisión la relación molar entre los dos grupos funcionales que resultan de la relación molar entre el HO-**A**-OH y el DMC añadido en la fase inicial de la reacción, lo que dificulta obtener un alto peso molecular del policarbonato alifático mediante el uso de DMC. En cambio, en el caso de que se prepare un policarbonato aromático mediante el uso de DPC, tales problemas no se encuentran debido al alto punto de ebullición de DPC y, como resultado, la relación molar entre los dos grupos funcionales puede controlarse mediante la adición de DPC y un aridiol en la fase inicial de la reacción, lo que facilita obtener un alto peso molecular del polímero después de la condensación.

La presente invención presenta que el HO-**A**-OH y el DMC se someten a una reacción de condensación en presencia de calentamiento a 90 °C o más a presión ambiental en presencia de un catalizador base mientras se destila el metanol de subproducto y una parte del DMC, para obtener una mezcla en la que los grupos funcionales -OH y los grupos funcionales -OCH₃ están en una relación molar de 1:0,9-1,5 (etapa 1), y la mezcla se calienta a presión reducida (etapa 2). La velocidad de reacción del DMC y el diol en presencia de un catalizador base es muy lenta a baja temperatura. Aunque una temperatura más alta es más ventajosa para la reacción, no es fácil elevar la temperatura de reacción inicial a 90 °C o más porque el punto de ebullición de DMC es 90 °C. Se prefiere que los reactivos se calienten a reflujo a 90 °C en la fase inicial de la reacción mientras se elimina el metanol resultante por destilación fraccionada. A medida que avanza la reacción, la temperatura de ebullición de la solución aumenta gradualmente, lo que conduce a un aumento en la velocidad de reacción.

Después de la etapa 1, se muestrea la solución de reacción para medir la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃. Es decir, antes de que la solución de reacción se caliente en presencia de presión reducida en la etapa 2, una parte del DMC que permanece sin reaccionar y el subproducto de metanol se eliminan de la muestra de la solución de reacción en presencia de presión reducida a alta temperatura, y después, la relación molar puede determinarse mediante espectroscopía ¹H de NMR. La relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ puede ajustarse empíricamente a 1:0,9-1,5 mediante la variación del tiempo de reacción y la relación molar inicial de DMC/HO-**A**-OH en función de las condiciones del reactor, el tipo y la cantidad del catalizador base, y la cantidad de diol añadido. Por ejemplo, la relación molar entre el DMC y HO-**A**-OH puede ajustarse a 1:0,9-1,5 mediante el siguiente procedimiento. Primero, se añaden a un reactor el DMC y HO-**A**-OH en una relación molar de 2,0:1 y se añade una cantidad predeterminada de catalizador al mismo. El reactor se sumerge en un baño de aceite a 120 °C. Después de que la reacción se realizara durante 1 hora, se eliminan el metanol como subproducto y el DMC sin reaccionar. La relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ en la mezcla restante se analizan por NMR. Si se observa que la relación molar es 1:>1,5, el tiempo de reacción se acorta o la relación molar inicial de DMC/HO-**A**-OH se ajusta a un valor más bajo. El procedimiento anterior se repite hasta que la relación molar alcance 1: ≤ 1,5, finalmente 1:0,9-1,5. Estas condiciones determinadas empíricamente pueden aplicarse de forma continua al reactor.

Otra característica importante de la presente invención es eliminar el agua como impureza presente en el diol antes de su uso. Esta eliminación de agua aumenta considerablemente la velocidad de reacción de la etapa 1 y, como resultado, la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ pueden ajustarse para que caigan dentro del intervalo de 1:0,9-1,5 en un corto tiempo de 1 hora mediante el uso de una pequeña cantidad de DMC. Cuando la etapa 1 se realiza en las mismas condiciones, excepto que el diol que contiene agua como impureza se usa sin purificación, la relación [OCH₃]/[OH] es 0,46, que es mucho más bajo que 1, y la conversión de los grupos alcohol a los grupos carbonato es 54 %, que es mucho más bajo que eso (79 %) obtenido cuando se usa el diol anhidro. Estos resultados pueden encontrarse en el Ejemplo Comparativo 1. Cuando se usa 1,4-butanodiol sin purificación, la relación de [OCH₃]/[OH] y la conversión de los grupos alcohol en los grupos de carbonato pueden variar en función del contenido de agua del 1,4-butanodiol, lo que causa inconvenientes porque las condiciones de reacción ya establecidas no pueden aplicarse más. Es probable que los dioles generales contengan agua como impureza en cierta medida debido a su alta afinidad por el agua. Los dioles tienden a absorber el agua presente en el aire. Debido a esta tendencia, la cantidad de impurezas en los dioles varía en función de la medida en que los dioles están expuestos al aire. Los presentes inventores han descubierto que el uso del diol libre de agua mejora considerablemente la velocidad de reacción y hace que la reacción sea reproducible. En general, no es fácil predecir que el agua puede afectar en gran medida una reacción en la que un compuesto polar prótico, tal como un diol, sirve tanto como un disolvente y como un reactivo.

Después de la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ se establece que sean cercanos a 1:1 mediante la reacción en la etapa 1, una reacción de condensación de la mezcla de reacción se deja proceder en presencia de calor y presión reducida en la etapa 2 a través de la Reacción 1a en lugar de a través de las Reacciones 1b y 1c. Como resultado, *r* en la ecuación de Carothers puede fijarse en 1. En este momento, cuando la velocidad de conversión se incrementa suficientemente, puede lograrse un DP del polímero suficientemente alto. En la fase inicial de la etapa 2, la presión y la temperatura del reactor se mantienen a niveles relativamente bajos. En presencia de

estas condiciones, el compuesto diol permanece sin eliminar en el sistema de reacción, de manera que puede evitarse la Reacción 1c. Sin embargo, la Reacción 1b no puede evitarse en un estado en el que cantidades considerables de grupos metoxi y alcohol están presentes en la fase inicial de la etapa 2. Es decir, el DMC, junto con metanol, se elimina debido a su bajo punto de ebullición (90 °C), lo que resulta en una reducción en el número de grupos metoxi. Por esta razón, se prefiere que la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ se establezca en un valor ligeramente mayor que 1:1 en la etapa 1.

Para una velocidad de conversión máxima de la reacción, es ventajoso que la temperatura se mantenga lo más alta posible en presencia de alto vacío en la fase tardía de la etapa 2. Los presentes inventores estaban conscientes que las velocidades de las Reacciones 1b y 1c son mucho más lentas que la velocidad de la Reacción 1a en la etapa final (Ejemplos Comparativos 2 y 3). Cuando ambos grupos funcionales -OH y -OCH₃ permanecen en la fase tardía de la etapa 2, la velocidad de conversión de la reacción puede aumentarse mediante la Reacción 1a, lo que da como resultado un aumento en el peso molecular. En cambio, si la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ se establece en 1:<0,9 en la etapa 1, solo permanecen los grupos funcionales -OH y los grupos funcionales -OCH₃ se agotan en la etapa 2. En este caso, sin embargo, es difícil aumentar eficazmente el peso molecular del polímero final, lo que se explica por la menor velocidad de la Reacción 1c que la de la Reacción 1a (ver Ejemplo 3). Si la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ se establece en 1:>1,5 en la etapa 1, solo los grupos funcionales -OH se agotan y los grupos funcionales -OCH₃ permanecen en la etapa 2. También en este caso, es difícil aumentar eficazmente el peso molecular del polímero final, lo que se explica por la menor velocidad de la Reacción 1b que la de la Reacción 1a (ver Ejemplo Comparativo 2). Es decir, la característica de la presente invención en la que la relación [OCH₃]/[OH] se ajusta para que sea cercana a 1:1 en la reacción de la etapa 1, seguida por una reacción de condensación en la etapa 2, es muy eficaz en la preparación de un policarbonato alifático de alto peso molecular y es el primer enfoque que no se ha intentado previamente.

El procedimiento es ventajoso desde un punto de vista económico porque el peso molecular promedio en peso del polímero puede alcanzar 80.000 o más en un tiempo de reacción corto (7 horas).

Generalmente, la eliminación de un catalizador de un polímero después de una reacción de condensación no es fácil, produce una gran cantidad de aguas residuales e incurre en un costo adicional considerable. Por lo tanto, se recomienda usar el polímero sin eliminar el catalizador. En el policarbonato preparado en las etapas 1 y 2, se dispersan un catión metálico u onio y un anión alcoxi terminal. El uso del polímero que contiene el anión alcoxi altamente reactivo conduce a una pobre estabilidad térmica de una resina, lo que causa problemas en términos de procesabilidad y durabilidad (Ejemplo Comparativo 4). Para lograr una estabilidad térmica mejorada, el procedimiento de la presente invención incluye además neutralizar el anión alcoxi (etapa 3). En la etapa 3, el catalizador base se neutraliza mediante la adición de una sal de amonio, un ácido o un compuesto orgánico capaz de reaccionar con el anión alcoxi para producir un anión con un pKa no mayor que 3. La sal de amonio, el ácido y el compuesto orgánico pueden seleccionarse de sales de amonio primarias a terciarias con un pKa no mayor que 3, ácidos en los que un protón se une a un anión con un pKa no mayor que 3, y compuestos orgánicos en los que un catión alquilo, acilo o sulfonilo se une a un anión con un pKa no mayor que 3, respectivamente. La resina obtenida después de la neutralización tiene un estado en el que una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión con un pKa no mayor que 3 se dispersa en el producto de condensación final. La baja reactividad del anión con un pKa no mayor que 3 asegura una buena estabilidad térmica de la resina final (Ejemplo 13).

Las resinas en las que se dispersa un anión con un pKa superior a 3, por ejemplo, una resina en la que se dispersa un anión alcoxi después de las etapas 1 y 2 y antes de la neutralización y una resina en la que se dispersa un anión carboxilato mediante la neutralización con un ácido carboxílico, se descomponen fácilmente a alta temperatura debido a su pobre estabilidad térmica, que puede confirmarse en los Ejemplos Comparativos 4 y 5. En cambio, una resina en la que se dispersa un anión con un pKa no mayor que 3 después de la neutralización ha mejorado notablemente la estabilidad térmica, lo que puede confirmarse en el Ejemplo 13.

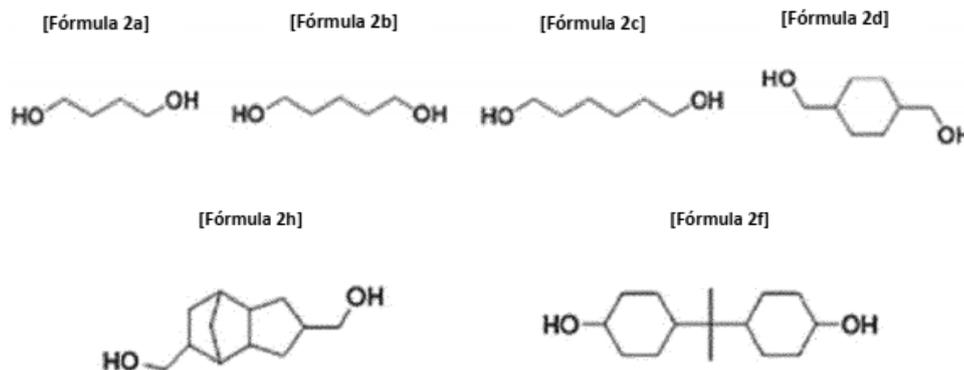
Son posibles tres reacciones con aniones alcoxi que pueden formar aniones con un pKa no mayor que 3. El anión alcoxi puede convertirse en un anión con un pKa no mayor que 3 por la reacción con una sal de amonio primaria, secundaria o terciaria de un anión con un pKa no mayor que 3. En este momento, el anión alcoxi se convierte en el alcohol correspondiente y forma una amina como subproducto. Alternativamente, el anión alcoxi puede convertirse en un anión con un pKa no mayor que 3 por una reacción ácido-base con un ácido en el que un protón se une a un anión con un pKa no mayor que 3. En este momento, el anión alcoxi se convierte en el alcohol correspondiente. Alternativamente, el anión alcoxi puede convertirse en un anión con un pKa no mayor que 3 mediante la sustitución nucleofílica con un compuesto orgánico en el que un catión alquilo, acilo o sulfonilo se une a un anión con un pKa no mayor que 3. En este momento, el anión alcoxi se convierte en un grupo éter, éster o sulfonéster.

Específicamente, la sal de amonio primaria, secundaria o terciaria de un anión con un pKa no mayor que 3, el ácido en el que se une un protón a un anión con un pKa no mayor que 3 o el compuesto orgánico en el que un catión alquilo, acilo o sulfonilo se une a un anión con un pKa no mayor que 3 puede seleccionarse del grupo que consiste en fosfatos de melamina, haluros de acilo, haluros de alquilsulfonilo, haluros de arilsulfonilo, ácido fosfórico, ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilsulfónicos, ácidos dialquilsulfónicos, ácidos diarilsulfónicos, trialquilsulfatos, ácidos alquilsulfónicos, ácidos arilsulfónicos, ácidos dialquilsulfónicos, ácidos diarilsulfónicos y sus mezclas.

El catalizador base se añade preferiblemente en una cantidad que varía de 0,01 % en moles a 0,5 % en moles, en base a los moles de HO-A-OH. Dentro de este intervalo, puede obtenerse un alto peso molecular del polímero y la cantidad de sal dispersa en la resina final no afecta significativamente las propiedades físicas de la resina.

- 5 Cuando el catalizador base consiste en un catión de litio, sodio o potasio y se usa un anión alcoxi, se obtiene el polímero de alto peso molecular con alto rendimiento. Estas bases metálicas están disponibles preferiblemente a precios razonables (ver los Ejemplos 1 a 10 y 12 en la Tabla 1).

El HO-A-OH se selecciona del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2a a 2d, o el HO-A-OH es una mezcla del compuesto de la Fórmula 2a y un compuesto diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h:



Estos compuestos son adecuados en términos de disponibilidad porque actualmente se producen a gran escala.

El uso de los compuestos diol de las Fórmulas 2a a 2d como monómeros permite la preparación de polímeros con pesos moleculares promedio en peso muy altos de 80.000 a 250.000.

- 15 Particularmente, el poli(carbonato de butileno) preparado mediante el uso del 1,4-butanodiol es un polímero cristalino con un T_m de 62 °C. Son posibles diversos grados de poli(carbonato de butileno) al diversificar el T_m , el grado de cristalización y la velocidad de cristalización del polímero. Esto ayuda a la explotación del mercado de los polímeros. En este aspecto, es útil un copolímero alifático de poli(carbonato de alquileno) preparado a partir de una mezcla de 1,4-butanodiol y un diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h.
- 20 Particularmente, cuando se usa un exceso de 1,4-butanodiol y una pequeña cantidad de un diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h, por ejemplo, en una relación molar de 100:1-10, puede prepararse un copolímero de poli(carbonato de alquileno) alifático económicamente conveniente.

Efectos de la invención

- 25 Diversas realizaciones de la presente invención proporcionan un nuevo procedimiento para preparar un policarbonato alifático con un peso molecular promedio en peso de 80.000 a 250.000 por condensación de un carbonato de dimetilo y un diol alifático mediante el uso de un catalizador base que consiste en un catión metálico u onio. En el polímero preparado por el procedimiento, se dispersa una sal que consiste en un anión alcoxi terminal. Cuando el polímero se usa directamente, la estabilidad térmica de una resina se deteriora. En cambio, el procedimiento de la presente invención incluye neutralizar el anión alcoxi para asegurar una buena estabilidad térmica de la resina. En el
- 30 policarbonato alifático de alto peso molecular, se dispersa una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión con un pKa no mayor que 3.

- Los policarbonatos alifáticos son biodegradables y el carbonato de dimetilo usado para la preparación de policarbonatos alifáticos puede producirse mediante el uso de dióxido de carbono como materia prima. En consecuencia, tales policarbonatos alifáticos se consideran ecológicos. Algunos policarbonatos alifáticos cristalinos son muy atractivos para lograr las propiedades físicas deseadas. Hasta ahora, sin embargo, se han encontrado muchos problemas en la preparación de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular. En presencia de tales circunstancias, se usan dioles de policarbonato alifáticos de bajo peso molecular para la producción de poliuretano. La presente invención allana el camino para la preparación de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular ecológicos que pueden comercializarse mediante sus diversos desarrollos de aplicación.

40 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un espectro ^1H de NMR de un copolímero que tiene un peso molecular promedio en peso de 162.000, que se preparó por condensación de 1,4-butanodiol y carbonato de dimetilo (Ejemplo 4).

La Figura 2 es un espectro ^1H de NMR de una resina que no ha experimentado la neutralización en la etapa 3 (Ejemplo Comparativo 4). Para la medición del espectro, la resina se sumergió en un baño termostático a $200\text{ }^\circ\text{C}$ y se disolvió en CDCl_3 . El espectro revela la formación de THF.

Modalidad para llevar a cabo la invención

5 Los efectos de la presente invención se explicarán en detalle con referencia a los siguientes ejemplos, que incluyen ejemplos comparativos. Sin embargo, los siguientes ejemplos se proporcionan sólo con fines ilustrativos y no están destinados a limitar el ámbito de la invención. Se hizo reaccionar sodio y se disolvió en 1,4-butanodiol, y luego se añadió cloruro de ftaloilo al mismo. El cloruro de ftaloilo se usó en una cantidad de 0,25 equivalentes por equivalente de sodio. Después de agitar a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante toda la noche, la mezcla se destiló al vacío de 0,15 mmHg a $20\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener 1,4-butanodiol anhidro.

Ejemplos 1-12: Reacción de condensación de 1,4-butanodiol y carbonato de dimetilo

15 Etapa 1: Cada una de las bases mostradas en la Tabla 1 se añadió al 1,4-butanodiol anhidro (10,0 g, 111 mmol) en un matraz de 3 cuellos para formar $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}^-\text{M}^+$, y después se añadió a esto carbonato de dimetilo (DMC) (15,7 g, 174 mmol). Las cantidades de las bases usadas se muestran en la Tabla 1. Se conectó un agitador mecánico a un cuello del matraz, se unió un colector con una línea de vacío y una línea de nitrógeno a otro cuello del matraz, y se conectó una unidad de destilación al cuello restante del matraz. Después se sumergió el matraz de reacción en un baño termostático a $120\text{ }^\circ\text{C}$, la reacción se realizó durante 1 hora mientras se destilaba el metanol formado y una parte del DMC a presión ambiental. Se tomó una pequeña muestra de la mezcla de reacción. Después de eliminar el metanol y el DMC sin reaccionar de la muestra a temperatura ambiente, la relación molar entre los grupos funcionales $-\text{OH}$ y $-\text{OCH}_3$ se determinó mediante el análisis ^1H de NMR.

25 Etapa 2: La reacción continuó durante un total de 3,5 h mientras se eliminaban los volátiles a una temperatura elevada de $190\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión reducida de 570 mmHg durante 0,5 h, 380 mmHg durante 1 h, y 190 mmHg durante 2 h. Posteriormente, la reacción continuó a $190\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h adicionales mientras se eliminaban los volátiles en presencia de un alto vacío de 0,3 mmHg, que se mantuvo mediante el uso de una bomba de vacío. El THF no se formó a $190\text{ }^\circ\text{C}$ pero se observó a $200\text{ }^\circ\text{C}$. Durante la reacción, se condensaron porciones del oligómero formado y los compuestos cíclicos como sólidos en el extremo superior del reactor o en la superficie de la pared de la unidad de destilación. En la fase final de la reacción, los compuestos sólidos depositados en el extremo superior del reactor se calentaron y evaporaron mediante el uso de una pistola de calor y se condensaron en la superficie de la pared de la unidad de destilación.

30 Etapa 3: Después de enfriar a $100\text{ }^\circ\text{C}$, se añadió al matraz una solución de cloruro de ftaloilo en 1 ml de THF. El cloruro de ftaloilo se usó en una cantidad correspondiente a la mitad de los equivalentes de la base. Para la neutralización, la mezcla resultante se agitó a presión ambiental y $160\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. El compuesto polimérico formado en el matraz se disolvió en cloruro de metileno y se transfirió a un matraz de un cuello. Después de la eliminación del cloruro de metileno a presión reducida, el producto se secó en un horno a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h. Se midió el rendimiento del producto. El análisis ^1H de NMR reveló dos señales fuertes con una relación de intensidad 1:1 a 4,15 ppm y 1,77 ppm. Las señales correspondientes a los grupos funcionales terminales $-\text{CH}_2\text{OH}$ y $-\text{OH}$ casi no se observaron. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 1: Reacción de condensación del 1,4-butanodiol bruto y el carbonato de dimetilo

40 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se usó el 1,4-butanodiol bruto en la etapa 1. El análisis ^1H de NMR reveló que las intensidades integradas de las señales correspondientes a $\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})$, OCH_3 y CH_2OH fueron 2,35, 1,45 y 2,00, respectivamente, lo que indica que la relación $[\text{OCH}_3]/[\text{OH}]$ fue de 0,46 y no alcanzó 1 y la conversión de los grupos alcohol a los grupos carbonato fue tan baja como 54 %. Cuando se usó 1,4-butanodiol anhidro, la relación $[\text{OCH}_3]/[\text{OH}]$ alcanzó 1,10 y la conversión de los grupos alcohol a los grupos carbonato fue tan alta como 79 % (ver los resultados del Ejemplo 4). Cuando se usó 1,4-butanodiol bruto, la relación $[\text{OCH}_3]/[\text{OH}]$ y la conversión de los grupos alcohol en los grupos carbonato variaron en función del contenido de agua del 1,4-butanodiol. Es decir, cuando se compró el 1,4-butanodiol y usó como se recibió, la relación $[\text{OCH}_3]/[\text{OH}]$ y la conversión fueron las mismas que las descritas anteriormente. A partir de entonces, el 1,4-butanodiol absorbió el agua presente en el aire durante el uso repetido, lo que dio como resultado un aumento gradual en el contenido de agua. Como resultado, la relación $[\text{OCH}_3]/[\text{OH}]$ y la conversión se reducen por debajo de los descritos anteriormente.

50 **Ejemplo Comparativo 2: Reacción de condensación de 1,4-butanodiol y carbonato de dimetilo (después de la etapa 1, la relación molar entre los grupos funcionales $-\text{OH}$ y $-\text{OCH}_3$ fue $1:>1,5$)**

55 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se añadió DMC en una cantidad de 25,0 g (278 mmol). Como se puede ver a partir de los resultados de la Tabla 1, cuando la relación $[\text{OCH}_3]/[\text{OH}]$ después de la etapa 1 fue tan alto como 5,70, el peso molecular promedio en peso del polímero obtenido después de la etapa 2 fue tan bajo como 61.000. El polímero se caracterizó por análisis ^1H de NMR. Suponiendo que la intensidad integrada de la señal correspondiente a los grupos $-\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_2-$ en la cadena polimérica se definió como 100, la intensidad de la señal correspondiente a los grupos terminales $-\text{OCH}_3$ observada a 3,79 ppm fue 1,35 y no se observó señal correspondiente a los grupos terminales $-\text{CH}_2\text{OH}$. En otro experimento, la reacción continuó en presencia de vacío lo más alto posible

a 190 °C durante 1 h adicional. Como resultado, la intensidad integrada de la señal correspondiente a los grupos terminales -OCH₃ se redujo ligeramente de 1,35 a 0,93. Posteriormente, la reacción continuó durante 1 h adicional. La intensidad integrada se mantuvo sustancialmente constante (0,91), lo que sugiere que había una limitación en el aumento del peso molecular del polímero.

5 **Ejemplo Comparativo 3: Reacción de condensación de 1,4-butanodiol y carbonato de dimetilo (después de la etapa 1, la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ fue 1:≤0,9**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se añadió DMC en una cantidad de 10,0 g (111 mmol). El polímero obtenido se caracterizó por análisis¹H de NMR. Suponiendo que la intensidad integrada de la señal correspondiente a los grupos -OC(O)OCH₂- en la cadena polimérica se definió como 100, no se observó señal correspondiente al grupo terminal -OCH₃ y la intensidad de la señal correspondiente a los grupos terminales -CH₂OH observados a 3,66 ppm fue 7,32. Se encontró que el polímero tenía un bajo peso molecular, lo que indica su baja viscosidad. La reacción continuó en presencia de alto vacío a 190 °C durante 2, 4, 6 y 8 h adicionales. En cada punto de tiempo, se tomó una muestra de la mezcla de reacción. La reacción se siguió mediante ¹H de NMR o GPC. Se observó que las intensidades integradas de las señales correspondientes a los grupos -CH₂OH terminales eran 2,10, 1,46, 1,21 y 1,11 en los puntos de tiempo respectivos. En los puntos de tiempo de 4, 6 y 8 h, se observó que el polímero tenía pesos moleculares promedio en peso de 32.000 (M_w/M_n = 1,61, bimodal), 42.000 (M_w/M_n = 1,54) y 53.000 (M_w/M_n = 1,64), respectivamente, medido por GPC. Estos resultados sugieren que hubo una limitación en el aumento del peso molecular del polímero.

<TABLA 1: Resultados de las reacciones de condensación entre 1,4-butanodiol y carbonato de dimetilo>

	Base/cantidad (% en moles en relación con BD)	[OCH ₃]/[OH] ^a	Rendimiento ^b (%)	M _w ^c x 10 ⁻³	M _w /M _n ^c
Ejemplo 1	NaH/0,02	1,15	85	107	1,57
Ejemplo 2	NaH/0,05	1,09	90	124	1,65
Ejemplo 3	NaH/0,10	1,09	93	135	1,66
Ejemplo 4	NaH/0,20	1,10	90	162	1,65
Ejemplo 5 ^d	NaH/0,20	1,10	86	248	1,65
Ejemplo 6	NaH/0,50	1,10	86	145	1,60
Ejemplo 7	NaH/1,0	1,08	87	87	1,65
Ejemplo 8	NaOH/0,20	1,24	91	91	1,72
Ejemplo 9	nBuLi/0,20	1,08	88	139	1,71
Ejemplo 10	KH/0,20	1,14	87	133	1,74
Ejemplo 11	[Bu ₄ N] ⁺ OH ⁻ /0,20	1,01	90	128	1,62
Ejemplo 12	Bromuro de isobutil magnesio/0,20	1,02	66 ^e	53	1,60
Ejemplo Comparativo 1	NaH/0,20	0,46			
Ejemplo Comparativo 2	NaH/0,20	5,70	89	61	1,64
Ejemplo Comparativo 3	NaH/0,20	0,48	37	31	1,62

^a Relación molar entre los grupos funcionales -OCH₃/-OH después de la etapa 1, que se midió por análisis ¹H de NMR. ^b Valor calculado a partir de la masa del polímero obtenido en relación con la del 1,4-butanodiol añadido. ^c Valor medido en base al estándar de poliestireno en THF a 40 °C por GPC. ^d Resultados obtenidos cuando se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que la reacción se realizó a 190 °C durante 8 h mientras se eliminaban los volátiles en presencia de alto vacío de 0,3 mmHg, que se mantuvo mediante el uso de una bomba de vacío. ^e Formación de una gran cantidad de THF.

20 **Ejemplo 13: Confirmación de la estabilidad térmica de la resina obtenida por reacción de neutralización en la etapa 3**

La resina obtenida por neutralización con cloruro de ftaloilo (etapa 3) en el Ejemplo 4 se colocó en una celda de NMR, se sumergió en un baño termostático a 200 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante 2 h, y se disolvió en CDCl₃ para la medición por NMR. No hubo cambio en el espectro ¹H de NMR (Figura 2). Se repitió el procedimiento del

25

Ejemplo 4, excepto que se añadió cloruro de sebacoilo, ácido dibutilfosfórico, ácido fenilfosfínico y sal de fosfato de melamina en lugar de cloruro de ftaloilo en la etapa 3. La resina obtenida por neutralización se colocó en una celda de NMR, se sumergió en un baño termostático a 200 °C en presencia de atmósfera de nitrógeno durante 2 h, y se disolvió en CDCl_3 para la medición por NMR. También en este caso, no se observó ningún cambio en el espectro ^1H de NMR.

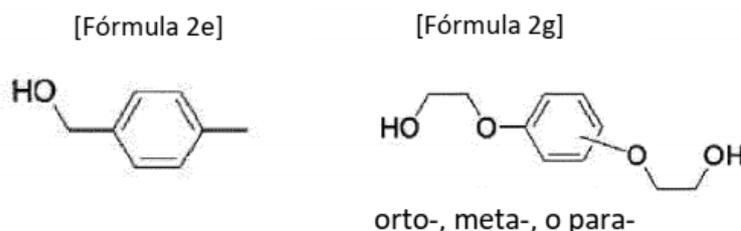
5 **Ejemplo Comparativo 4: Confirmación de la pobre estabilidad térmica de la resina que no ha experimentado neutralización**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que la neutralización no se realizó en la etapa 3. La resina que no ha experimentado neutralización se colocó en una celda de NMR, se sumergió en un baño termostático a 200 °C en presencia de una atmósfera de nitrógeno durante 2 h, y se disolvió en CDCl_3 para la medición por NMR. El espectro ^1H de NMR reveló la formación de una gran cantidad de THF (Figura 2).

10 **Ejemplo Comparativo 5: Confirmación de la pobre estabilidad térmica de la resina obtenida por neutralización con ácido heptanoico (pKa ~4,5)**

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se añadió ácido heptanoico en lugar de cloruro de ftaloilo en la etapa 3. La resina obtenida por neutralización con el ácido heptanoico se colocó en una celda de NMR, se sumergió en un baño termostático a 200 °C en presencia de una atmósfera de nitrógeno durante 2 h, y se disolvió en CDCl_3 para la medición por NMR. El espectro ^1H de NMR reveló la formación de una gran cantidad de THF.

15 **Los ejemplos 14-34, que incluyen los Ejemplos de Referencia 18-21 y los Ejemplos de Referencia 27-30: Las reacciones de condensación de la mezcla de diol que consiste en 1,4-butanodiol (Fórmula 2a) y un diol seleccionado de los compuestos de las Fórmulas 2d-2h y carbonato de dimetilo, en el que los compuestos de las Fórmulas 2e y 2g de los Ejemplos de Referencia tienen la siguiente estructura:**



Etapa 1: El 1,4-butanodiol y uno de los compuestos diol de las fórmulas 2d-2h se colocaron en un matraz de tres cuellos. Los compuestos se usaron en la relación molar correspondiente que se muestra en la Tabla 2, de manera que la cantidad total fue de 110 mmol. Al matraz, se añadió NaH (5,3 mg, 0,2 % en moles) para formar alcóxidos de sodio y se añadió al mismo 15,0 g (167 mmol, Ejemplos 14-17 y 23-26) o 16,0 g (178 mmol, Ejemplos 18-22 y 27-34) de carbonato de dimetilo (DMC). Se conectó un agitador mecánico a un cuello del matraz, se unió un colector con una línea de vacío y una línea de nitrógeno a otro cuello del matraz, y se conectó una unidad de destilación al cuello restante del matraz. Después se sumergió el matraz de reacción en un baño termostático a 120 °C, la reacción se realizó durante 1 hora mientras se destilaba el metanol formado y una parte del DMC a presión ambiental. Se tomó una pequeña muestra de la mezcla de reacción. Después de eliminar el metanol y el DMC sin reaccionar de la muestra a temperatura ambiente, la relación molar entre los grupos funcionales -OH y -OCH₃ se determinó mediante el análisis ^1H de NMR.

Etapa 2: La reacción continuó durante 2 h mientras se eliminaban los volátiles a una temperatura elevada de 180 °C y una presión reducida de 380 mmHg. Posteriormente, la reacción continuó a 180 °C durante 2 h adicionales y a 190 °C durante 2 h adicionales mientras se eliminaban los volátiles en presencia de alto vacío de 0,3 mmHg, que se mantuvo mediante el uso de una bomba de vacío. El THF no se formó a 190 °C pero se observó a 200 °C.

Etapa 3: Se repitió el procedimiento de los Ejemplos 1-12. Los resultados de condensación se muestran en la Tabla 2.

40

<TABLA 2: Resultados de las reacciones de condensación entre la mezcla de diol que consiste en 1,4-butanodiol y un diol seleccionado de los compuestos de las Fórmulas 2d-2h y carbonato de dimetilo>

	Diol adicional	BD:éster	[OCH ₃]/[OH] ^a	Rendimiento ^b (%)	M _w ^c x 10 ⁻³	M _w /M _n ^c	T _m ^d (°C)	T _g ^d (°C)	ΔH (J/g) ^d
Ejemplo 14	Fórmula 2d	99:1,0	1,16	81	115	1,61	60	-32	32
Ejemplo 15	Fórmula 2d	98:2,0	0,94	71	170	1,58	54	-30	28
Ejemplo 16	Fórmula 2d	95:5,0	1,09	73	133	1,66		-28	
Ejemplo 17	Fórmula 2d	90:10	1,08	76	115	1,59		-22	
Ejemplo de Referencia 18	Fórmula 2e	99:1,0	1,28	84	162	1,54	58	-32	33
Ejemplo de Referencia 19	Fórmula 2e	98:2,0	1,27	80	156	1,61	57	-31	31
Ejemplo de Referencia 20	Fórmula 2e	95:5,0	1,15	82	158	1,94	54	-29	15
Ejemplo de Referencia 21	Fórmula 2e	90:10	1,13	84	93	1,96		-26	
Ejemplo 22 ^e	Fórmula 2e	98:2,0	1,16	84	230	1,83	62	-32	29
Ejemplo 23	Fórmula 2f	99:1,0	1,02	72	125	1,68	56	-29	31
Ejemplo 24	Fórmula 2f	98:2,0	1,03	77	125	1,67	52	-28	19
Ejemplo 25	Fórmula 2f	95:5,0	1,28	76	120	1,72		-19	
Ejemplo 26	Fórmula 2f	90:10	1,24	79	104	1,67		-4	
Ejemplo de Referencia 27	Fórmula 2g	99:1,0	1,17	86	115	1,60	57	-30	33
Ejemplo de Referencia 28	Fórmula 2g	98:2,0	1,19	83	131	1,58	57	-28	31
Ejemplo de Referencia 29	Fórmula 2g	95:5,0	1,25	83	123	1,53		-25	
Ejemplo de Referencia 30	Fórmula 2g	90:10	1,03	79	88	1,49		-19	
Ejemplo 31	Fórmula 2h	99:1,0	1,23	84	134	1,63	58	-32	33
Ejemplo 32	Fórmula 2h	98:2,0	1,20	80	113	1,60	51	-29	27
Ejemplo 33	Fórmula 2h	95:5,0	1,32	84	210	1,63	46	-25	1
Ejemplo 34	Fórmula 2h	90:10	1,37	83	163	1,68		-14	

^a Relación molar entre los grupos funcionales -OCH₃/-OH después de la etapa 1, que se midió por análisis ¹H de NMR. ^b Valor calculado a partir de la masa obtenida realmente del polímero en relación con la masa máxima del polímero que puede obtenerse a partir de 1,4-butanodiol y un diol adicional añadido. ^c Valor medido en base al estándar de poliestireno en THF a 40 °C por GPC. ^d Primer escaneo de datos medidos por DSC. Los espacios en blanco indican que los polímeros no eran cristalinos. ^e La reacción se realizó en presencia de alto vacío durante 6 h adicionales en la etapa 2.

Ejemplo 35: Reacción de condensación de la Fórmula 2c y carbonato de dimetilo

Etapa 1: Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se usaron 1,6-hexanodiol (10,0 g, 85 mmol), NaH (4,10 mg, 0,17 mmol) y DMC (12,0 g, 133 mmol).

5 Etapa 2: La reacción continuó durante 1 h mientras se eliminaban los volátiles a una temperatura elevada de 180 °C y una presión reducida de 380 mmHg. Posteriormente, la reacción continuó a 180 °C durante 2 h adicionales y a 200 °C durante 2 h adicionales (un total de 4 h) mientras se eliminaban los volátiles en presencia de alto vacío de 0,3 mmHg, que se mantuvo mediante el uso de una bomba de vacío.

Etapa 3: Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4. Los resultados de la condensación se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 36: Reacción de condensación de la Fórmula 2d y carbonato de dimetilo

10 Etapa 1: Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se usaron 1,4-ciclohexanodimetanol (10,0 g, 69 mmol), NaH (3,30 mg, 0,14 mmol) y DMC (10,3 g, 114 mmol).

15 Etapa 2: La reacción continuó durante 1 h mientras se eliminaban los volátiles a una temperatura elevada de 180 °C y una presión reducida de 380 mmHg. Posteriormente, la reacción continuó a 210 °C durante 1 h adicional y a 240 °C durante 3 h adicionales (un total de 4 h) mientras se eliminaban los volátiles en presencia de alto vacío de 0,3 mmHg, que se mantuvo mediante el uso de una bomba de vacío.

Etapa 3: Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4. Los resultados de la condensación se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 37: Reacción de condensación de la Fórmula 2h y carbonato de dimetilo

Etapa 1: Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4, excepto que se usaron triclodecandimetanol (10,0 g, 51 mmol), NaH (2,40 mg, 0,10 mmol) y DMC (8,26 g, 92 mmol).

20 Etapa 2: La reacción continuó durante 1 h mientras se eliminaban los volátiles a una temperatura elevada de 180 °C y una presión reducida de 380 mmHg. Posteriormente, la reacción continuó a 210 °C durante 1 h adicional y a 240 °C durante 3 h adicionales (un total de 4 h) mientras se eliminaban los volátiles en presencia de alto vacío de 0,3 mmHg, que se mantuvo mediante el uso de una bomba de vacío.

Etapa 3: Se repitió el procedimiento del Ejemplo 4. Los resultados de la condensación se resumen en la Tabla 3.

25 <TABLA 3: Resultados de la reacción de condensación entre cada una de las Fórmulas 2c, Fórmula 2d y Fórmula 2h y carbonato de dimetilo>

	Diol	[OCH ₃]/[OH] ^a	Rendimiento (%) ^b	M _w ^c x 10 ⁻³	M _w /M _n ^c
Ejemplo 35	Fórmula 2c	1,28	95	201	1,87
Ejemplo 36	Fórmula 2d	1,31	96	174	1,90
Ejemplo 37	Fórmula 2h	1,29	98	45	1,81

^a Relación molar entre los grupos funcionales -OCH₃/-OH después de la etapa 1, la cual se midió por análisis ¹H de NMR.

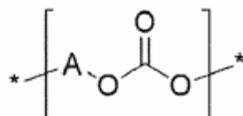
^b Valor calculado a partir de la masa del polímero obtenida realmente en relación con la masa máxima del polímero que puede obtenerse del diol añadido.

^c Valor medido en base al estándar de poliestireno en THF a 40 °C por GPC.

REIVINDICACIONES

1. Un policarbonato alifático en el que se dispersa una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión cuyo ácido correspondiente tiene un pKa no mayor que 3 está dispersado, comprendiendo el policarbonato alifático unidades repetitivas de la Fórmula 1:

[Fórmula 1]



5 en la que **A** es un alquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, o un heteroalquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido y las unidades O-**A**-O en una cadena de polímero son idénticas o diferentes entre sí, en la que se selecciona el HO-**A**-OH como materia prima para el policarbonato alifático de la Fórmula 1 del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2a a 2d, o en la que el HO-**A**-OH es una mezcla del compuesto de la Fórmula 2a y un compuesto diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h:

[Fórmula 2a]



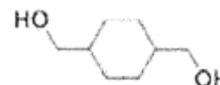
[Fórmula 2b]



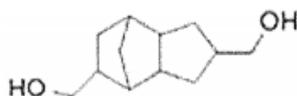
[Fórmula 2c]



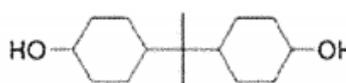
[Fórmula 2d]



[Fórmula 2h]



[Fórmula 2f]



15 en el que el policarbonato alifático tiene un peso molecular promedio en peso de 80.000 a 250.000, determinado por sustancia estándar de poliestireno con THF y 40 °C, mediante el uso de GPC (cromatografía de filtración en gel).

2. El policarbonato alifático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catión metálico u onio se selecciona del grupo que consiste en cationes de litio, sodio y potasio y el anión cuyo ácido correspondiente tiene un pKa no mayor que 3 se selecciona del grupo que consiste en haluro, fosfato, fosfato de alquilo, fosfato de arilo, fosfato de dialquilo, fosfato de diarilo, fosfonato de alquilo, fosfonato de arilo, fosfinato de dialquilo y aniones fosfinato de diarilo.

3. Un procedimiento de preparación de un policarbonato alifático, que comprende:

condensar una mezcla de HO-**A**-OH y carbonato de dimetilo en presencia de un catalizador base mientras se elimina un subproducto de alcohol calentando hasta o por encima del punto de ebullición del carbonato de dimetilo (etapa 1);

hacer reaccionar el producto de reacción de la etapa 1 mientras se destilan los volátiles por destilación a presión reducida a alta temperatura para maximizar la velocidad de conversión de la reacción (etapa 2); y

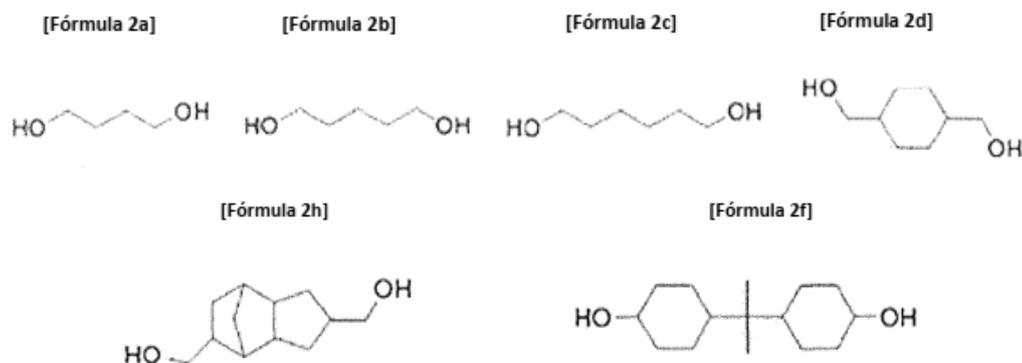
neutralizar el catalizador base en el producto de condensación formado en la etapa 2 con una sal de amonio primaria, secundaria o terciaria de un anión cuyo ácido correspondiente tiene un pKa no mayor que 3, un ácido en el que un protón se une a un anión cuyo ácido correspondiente tiene un pKa no mayor que 3 o un compuesto orgánico en el que un catión alquilo, acilo o sulfonilo se une a un anión cuyo ácido correspondiente tiene un pKa no mayor que 3 (etapa 3),

en el que la velocidad de conversión se maximiza para controlar la relación molar de los grupos alcoxi con respecto a los grupos hidroxilo en el producto de reacción de la etapa 1 a 1:0,9-1,5, y

en el que **A** es un alquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, o un heteroalquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, el catalizador base es una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión alcoxi formado por desprotonación del HO-**A**-OH, el producto de condensación final tiene unidades repetitivas con una estructura representada por $-\text{[OC(O)O-A]}-$, las unidades O-**A**-O en una cadena de polímero son idénticas o diferentes entre

sí, y una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión que tiene un pKa no mayor que 3 se dispersa en el producto de condensación final

- 5 en el que el HO-**A**-OH como materia prima para el policarbonato alifático de la Fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2a a 2d, o en el que el HO-**A**-OH es una mezcla del compuesto de la Fórmula 2a y un compuesto diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h en una relación molar de 100:1-10:



- 10 en el que el policarbonato alifático tiene un peso molecular promedio en peso de 80.000 a 250.000, determinado por sustancia estándar de poliestireno con THF y 40 °C, mediante el uso de GPC (cromatografía de filtración en gel).

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el HO-**A**-OH es anhidro.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el catalizador base consiste en un catión de litio, sodio o potasio y un anión alcoxi formado por desprotonación del HO-**A**-OH, y la sal de amonio, el ácido o el compuesto orgánico se selecciona del grupo que consiste en fosfatos de melamina, haluros de acilo, haluros de alquilsulfonilo, haluros de arilsulfonilo, ácido fosfórico, ácidos alquilfosfóricos, ácidos arilfosfóricos, ácidos dialquilfosfóricos, ácidos diarilfosfóricos, trialquilfosfatos, ácidos alquilfosfónicos, ácidos arilfosfónicos, ácidos dialquilfosfónicos, ácidos diarilfosfónicos y sus mezclas.
6. Un procedimiento de preparación de un policarbonato alifático, que comprende:
- 20 condensar una mezcla de HO-**A**-OH y carbonato de dimetilo en presencia de un catalizador base mientras se elimina un subproducto de alcohol calentando hasta o por encima del punto de ebullición del carbonato de dimetilo (etapa 1);
- hacer reaccionar el producto de reacción de la etapa 1 mientras se destilan los volátiles por destilación a presión reducida a alta temperatura para maximizar la velocidad de conversión de la reacción (etapa 2); y
- 25 neutralizar el catalizador base en el producto de condensación formado en la etapa 2 (etapa 3),
- en el que la velocidad de conversión se maximiza para controlar la relación molar de los grupos alcoxi con respecto a los grupos hidroxilo en el producto de reacción de la etapa 1 a 1:0,9-1,5 de manera que el polímero final tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 80.000, determinado por sustancia estándar de poliestireno con THF y 40 °C, mediante el uso de GPC (cromatografía de filtración en gel) y
- 30 en el que **A** es un alquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, o un heteroalquileo C₃-C₆₀ sustituido o no sustituido, el catalizador base es una sal que consiste en un catión metálico u onio y un anión alcoxi formado por desprotonación del HO-**A**-OH, el producto de condensación final tiene unidades repetitivas que tienen una estructura representada por $[-OC(O)O-**A**]-$, las unidades O-**A**-O en una cadena de polímero son idénticas o diferentes entre sí, y una sal se dispersa en el producto de condensación final
- 35 en el que el HO-**A**-OH como materia prima para el policarbonato alifático de la Fórmula 1 se selecciona del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2a a 2d, o en el que el HO-**A**-OH es una mezcla del compuesto de la Fórmula 2a y un compuesto diol seleccionado del grupo que consiste en los compuestos de las Fórmulas 2b a 2d, 2f y 2h:

[Fórmula 2a]



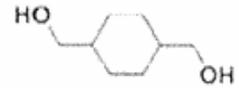
[Fórmula 2b]



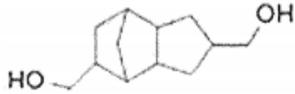
[Fórmula 2c]



[Fórmula 2d]



[Fórmula 2h]



[Fórmula 2f]



5

en el que el policarbonato alifático tiene un peso molecular promedio en peso de 80.000 a 250.000, determinado por sustancia estándar de poliestireno con THF y 40 °C, mediante el uso de GPC (cromatografía de filtración en gel).

Figura 1

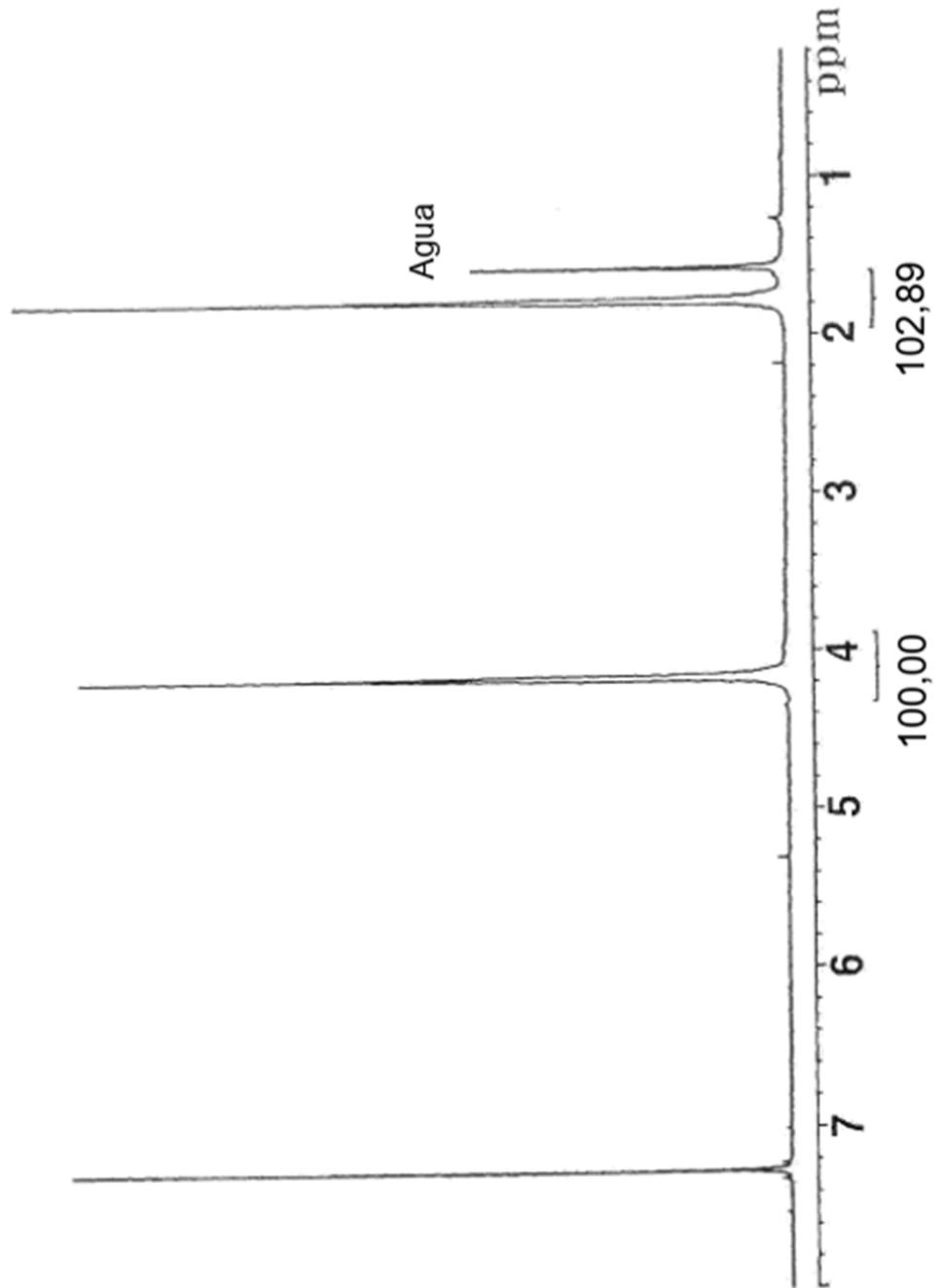


Figura 2

