

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 729**

51 Int. Cl.:

C08G 64/40 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.01.2020 PCT/US2020/012339**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2020 WO20159669**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2020 E 20703587 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2024 EP 3917988**

54 Título: **Proceso de purificación de poliéteres de carbonato poliol**

30 Prioridad:

31.01.2019 US 201962799172 P

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

21.11.2024

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**BIGI, MARINUS A. y
NIKBIN, NIMA**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 988 729 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 de purificación de poliéteres de carbonato poliol

5 Esta invención se refiere a un proceso de purificación de poliéteres de carbonato poliol.

En algunos casos resulta necesario eliminar las impurezas de carbonato de alquileo cíclico de los poliéteres de carbonato poliol.

10 Se pueden preparar poliéteres de carbonato poliol copolimerizando dióxido de carbono y un oxirano en presencia de un iniciador con funcionalidad hidroxilo y determinados catalizadores. Este proceso produce un subproducto de carbonato de alquileo cíclico que es soluble en el producto. La presencia de este carbonato de alquileo en cantidades significativas es indeseable, por lo que se han desarrollado procesos para eliminarlo en parte o en su totalidad. Esto generalmente se hace vaporizando el carbonato de alquileo o extrayéndolo del poliol a presión reducida, como se describe, por ejemplo, en el documento US-8.324.419 y la solicitud de patente publicada US-2017-0152345. Esos procesos requieren mucho capital y, por lo tanto, son costosos; además, exponen los poliéter-carbonatos a temperaturas elevadas a las que puede producirse una degradación térmica.

20 Se han sugerido resinas de intercambio iónico y diversos absorbentes para eliminar impurezas específicas de los poliéter polioles. El documento US-4.355.188 describe, por ejemplo, un proceso en el que los residuos de catalizador de cianuro bimetálico se tratan con una base fuerte para convertir los residuos de catalizador en especies iónicas, que a continuación pueden eliminarse usando una resina de intercambio iónico. El documento US-5.144.093 describe un proceso similar en el que los residuos del catalizador se oxidan para formar sólidos que pueden eliminarse mediante absorción y/o haciendo pasar el poliol a través de un lecho de resina de intercambio iónico. Los documentos US-4.985.551 y 5.254.227 describen métodos para eliminar impurezas metálicas "fuertemente iónicas" de un poliol haciendo pasar el poliol a través de un medio de intercambio iónico mientras se aplica una corriente eléctrica a través del medio de intercambio iónico.

25 El documento US-8.354.559 describe la eliminación de residuos de catalizador de cianuro bimetálico de un poliéter mediante tratamiento con un sólido inorgánico en partículas finas. El documento US-9.527.958 describe la purificación de policarbonato polioles mediante tratamiento con tierra de diatomeas para eliminar residuos de catalizador de cianuro bimetálico. El documento US-9.815.965 describe la eliminación de residuos de catalizador de un poliéter carbonato realizando una etapa de adsorción, aglomeración, coagulación y/o floculación para producir residuos sólidos que luego se separan. La adsorción se realiza utilizando arcillas activadas, tierras decolorantes, silicatos sintéticos, carbón activado, sílice activada o tierra de diatomeas.

30 El documento US-2015/315337 describe un proceso para la producción de un poliéter carbonato poliol de alta pureza en donde se añade tierra de diatomeas para formar una suspensión que luego se filtra.

35 Esta invención es un proceso para eliminar un carbonato de alquileo cíclico de un poliéter carbonato, que comprende poner en contacto un poliéter carbonato inicial que contiene al menos 0,25 % en peso, basado en el peso del poliéter carbonato inicial, de uno o más carbonatos de alquileo cíclicos, con un absorbente sólido que contiene poros que tienen un tamaño de poro promedio de al menos 1 nm hasta 100 nm medido por métodos de absorción de gases, a una temperatura de 30 a 150 °C y a cuya temperatura el poliéter-carbonato de partida es un líquido.

40 El proceso elimina eficazmente carbonatos de alquileo cíclicos de los poliéteres de carbonato poliol de una manera económica y rápida, utilizando equipos simples. El proceso requiere solo temperaturas moderadamente elevadas a las que se minimiza la degradación térmica de los polioles.

45 El poliéter-carbonato contiene enlaces éter y carbonato. Se prepara por comodidad de uso polimerizando uno o más óxidos de alquileo junto con un precursor de carbonato, particularmente dióxido de carbono. El óxido de alquileo puede ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butano, óxido de 2-metil-1,2-butano, óxido de 2,3-butano, tetrahidrofurano, epiclorhidrina, óxido de hexano, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno u otro oxirano polimerizable, o una mezcla de dos o más de los mismos.

50 Se han descrito anteriormente varios procesos de fabricación de poliéter-carbonato. El poliéter-carbonato se puede preparar, por ejemplo, en un proceso como se describe en las patentes US-6.762.278, US-7.977.501 y US-9.062.156, en el que se polimerizan dióxido de carbono y un oxirano usando un complejo catalizador de cianuro bimetálico tal como un complejo de hexacianocobaltato de cinc. Alternativamente, el poliéter-carbonato se puede polimerizar en presencia de determinados catalizadores de coordinación como se describe en los documentos WO 2010/028362, WO 2010/071505 y WO 2012/071505 o en presencia de catalizadores de coordinación bimetálicos como se describe en los documentos US-9.006.347, WO 2014/184578 y WO 2016/012786. El poliéter-carbonato se puede preparar en un proceso semicontinuo en presencia de un complejo catalizador de cianuro bimetálico como se describe en el documento WO 2018/089568.

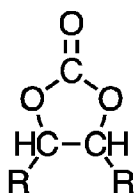
55 El poliéter-policarbonato puede tener un contenido de carbonato de, por ejemplo, al menos 0,5 % en peso, al menos 5 % en peso, al menos 10 % en peso, al menos 20 % en peso o al menos 30 % en peso, basado en el peso del

polímero. El contenido de carbonato puede ser de hasta aproximadamente el 40 % en peso. El contenido de carbonato se mide convenientemente usando un método de RMN tal como se describe en la patente US-9.062.156.

El poliéter-carbonato puede tener o no grupos hidroxilo terminales. Si el poliéter-carbonato tiene grupos hidroxilo terminales, puede tener, por ejemplo, de 1 a 8, de 1 a 4 o de 2 a 4 grupos hidroxilo terminales. El poliéter-carbonato puede tener un peso molecular promedio en número (medido mediante cromatografía de permeación en gel) de, por ejemplo, 250 a 12.000, 500 a 8.000, 1.000 a 8.000 o 1.000 a 6.000 g/mol. Cuando el poliéter-carbonato tiene grupos hidroxilo, puede tener un peso equivalente de hidroxilo de al menos 125, al menos 250, al menos 400, al menos 500, al menos 700 o al menos 900, y hasta 6.000, hasta 3.000, hasta 2.500 o hasta 2.000 gramos/equivalente.

El poliéter-carbonato es un líquido a la temperatura del proceso como se describe a continuación y preferiblemente también es un líquido a 22 °C.

El carbonato de alquileo cíclico es un compuesto (o una mezcla de dos o más de los mismos), que en algunas realizaciones tiene la estructura:



en donde cada R es independientemente hidrógeno, alquilo (tal como alquilo C₁-C₄) o alquilo sustituido con halógeno (que tiene preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono), con la condición de que los dos grupos R puedan formar juntos un grupo divalente que forma un anillo que incluye los átomos de carbono a los que están unidos los grupos R en la estructura anterior. El carbonato de alquileo en algunas realizaciones es carbonato de etileno, carbonato de propileno o una mezcla de los mismos.

El poliéter-carbonato puede contener, por ejemplo, de 0,25 a 25 % en peso de carbonato de alquileo, basado en el peso combinado del poliéter-carbonato y el carbonato de alquileo. En realizaciones específicas, este contenido puede ser al menos 0,5 %, al menos 1 % o al menos 2 % y puede ser de hasta 15 %, hasta 10 %, hasta 7,5 % o hasta 5 %. El carbonato de alquileo puede ser una impureza formada durante la producción del poliéter-carbonato. Por ejemplo, se forman a menudo subproductos de carbonato de alquileo cuando se copolimeriza dióxido de carbono con un óxido de alquileo tal como óxido de etileno u óxido de propileno (para formar carbonato de etileno o carbonato de propileno, respectivamente).

Los ejemplos de absorbentes sólidos útiles (en las condiciones de la etapa de contacto) incluyen alúmina, silicato de magnesio, tamices moleculares (incluidos diversos materiales de aluminosilicato como zeolitas naturales y sintéticas), gel de sílice, diversas arcillas (como caolín, montmorillonita y bentonita) y polímeros orgánicos, particularmente polímeros porosos reticulados. Dichos absorbentes se usan por comodidad de uso en forma de sólidos en partículas.

El absorbente es preferiblemente un material poroso. Un absorbente poroso puede tener poros que tienen un tamaño de poro promedio de, por ejemplo, al menos 2 nm, al menos 5 nm, al menos 10 nm o al menos 20 nm, hasta 50 nm o hasta 30 nm, medido usando métodos de absorción de gases. El volumen de poros de un absorbente poroso puede ser, por ejemplo, de 0,25 a 2 ml/g. Un absorbente poroso puede tener un área superficial BET de nitrógeno de, por ejemplo, 10 a 1.250 m²/g.

El absorbente es estable a la temperatura del proceso, lo que significa que no se degrada ni se descompone, ni sufre una transición de fase (tal como fusión o transición de un estado vítreo a gomoso) tras calentarse desde 20 °C hasta la temperatura del proceso. Cuando el absorbente es poroso, el absorbente conserva su estructura porosa a la temperatura del proceso.

Los absorbentes particularmente útiles incluyen perlas de polímero reticuladas que incluyen perlas de copolímero de estireno-divinilbenceno, poliolefinas reticuladas o perlas de monómero acrílico reticuladas. Las perlas de polímero pueden ser, por ejemplo, perlas de resina de tipo "gel" ligeramente reticuladas como se describe en las patentes US-4.419.245, US-4.564.644 y US-5.231.115, las denominadas perlas de polímero "mesoporosas" que pueden tener un tamaño de poro promedio de aproximadamente 2 nm a 50 nm, o perlas de resina "macroporosas" altamente reticuladas como se describe, por ejemplo, en las patentes US-4.221.871, US-4.224.415, US-4.256.840, US-4.501.826 y US-6.323.249 y la solicitud de patente publicada US-2005-0261384. Las perlas de resina macroporosa pueden tener un tamaño de poro promedio de, por ejemplo, 20 nm a 100 nm. Las perlas de polímero pueden no estar funcionalizadas y, por tanto, carecer de capacidad de intercambio iónico. Pueden tener diámetros de partículas dentro del intervalo de, por ejemplo, 0,05 a 2,5 mm, especialmente de 250 a 1.250 μm. DuPont de Nemours, Inc. (DuPont, Wilmington, Delaware, EE. UU.) vende absorbentes de perlas de polímero adecuados con los nombres comerciales Amberlyst™ y Dowex™.

En realizaciones especialmente preferidas, el absorbente es una o más resinas de intercambio iónico o membranas de intercambio iónico. Las resinas de intercambio iónico incluyen perlas poliméricas reticuladas como se describe en el párrafo anterior, que están funcionalizadas con grupos funcionales ácidos o básicos que proporcionan capacidad de intercambio catiónico y aniónico, respectivamente. Las resinas de intercambio catiónico útiles incluyen los denominados tipos de ácidos fuertes que incluyen grupos funcionales de ácidos fuertes tales como ácido sulfónico o grupos de ácido fosfónico, que generalmente están asociados (antes de su uso) con un contraión (un catión) tal como hidrógeno, sodio o potasio. Otras resinas de intercambio catiónico útiles son las denominadas resinas de ácidos débiles que contienen grupos funcionales de ácidos débiles tales como grupos de ácido carboxílico, que nuevamente pueden asociarse antes de su uso con un contraión. Las resinas de intercambio aniónico útiles incluyen los tipos denominados de base fuerte y de base débil. Los grupos funcionales de los tipos de bases fuertes son típicamente grupos de amonio cuaternario o fosfonio cuaternario (asociados con un contraión tal como hidróxido o haluro), mientras que los grupos funcionales de los tipos de bases débiles son típicamente grupos amino o fosfina primarios, secundarios o terciarios no cuaternarios. La resina de intercambio iónico puede ser de tipo gel, pero preferiblemente es porosa como se ha descrito anteriormente. Por tanto, se prefieren los tipos mesoporosos y/o macroporosos. La resina de intercambio iónico puede tener una capacidad de intercambio iónico de, por ejemplo, 0,5 a 5 eq/l. Ejemplos de resinas de intercambio iónico disponibles comercialmente útiles incluyen las comercializadas por Dow-DuPont con los nombres comerciales Amberlyst™, Amberlite™ y Dowex™, así como las comercializadas por Purolite Americas con el nombre comercial Purolite®.

Además, las resinas quelantes son perlas poliméricas reticuladas que tienen, por ejemplo, grupos funcionales aminofosfónico, amidoxima, aminodiacético, bispicolilamina, tiourea o isotiuronio. Estos pueden tener tamaños de partículas y capacidades de intercambio iónico como se ha descrito anteriormente con respecto a las resinas de intercambio iónico, y pueden tener porosidades como se ha descrito anteriormente. Los productos adecuados se comercializan con los nombres comerciales Amberlite™, Dowex™ y Purolite™.

Las membranas de intercambio iónico son películas poliméricas funcionalizadas con uno o más ácidos fuertes, ácidos débiles, bases fuertes, bases débiles y/o grupos quelantes como se ha descrito anteriormente. Estas pueden tener capacidades de intercambio iónico similares a las descritas anteriormente con respecto a las resinas de intercambio iónico y porosidades como se ha descrito anteriormente.

Entre los tamices moleculares útiles se encuentran diversos materiales de aluminosilicato que tienen tamaños de poro promedio de 2 nm o mayores, tales como los comúnmente designados como tamices moleculares 3A (que tienen una fórmula química aproximada: $2/3 K_2O \cdot 1/3 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 9/2 H_2O$); tamices moleculares 4A (que tienen una fórmula química aproximada $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 9/2 H_2O$); tamices moleculares 5A que tienen una fórmula química aproximada: $0,7 CaO \cdot 0,30 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2,0 SiO_2 \cdot 4,5 H_2O$); tamices moleculares 5A (aluminosilicato de calcio con un diámetro de poro efectivo de 0,5 nm); tamices moleculares 10X (que tienen una fórmula química aproximada $4/5 CaO \cdot 1/5 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2,8 \pm 0,2) SiO_2 \cdot (6-7) H_2O$), tamices moleculares 13X que tienen una fórmula química aproximada $Na_{88}[(AlO_2)_{88}(SiO_2)_{106}] \cdot nH_2O$ donde n es un número positivo); tamices moleculares 13X-AS y tamices moleculares Cu-13X.

Los carbonatos de alquileo se eliminan del poliéter-carbonato poniendo en contacto el poliéter-carbonato que contiene uno o varios carbonatos de alquileo con el absorbente sólido a una temperatura de 30 a 150 °C. La temperatura puede ser de al menos 45 °C, al menos 50 °C o al menos 60 °C, y es preferiblemente no mayor que 100 °C, no mayor que 90 °C o no mayor que 85 °C. Una temperatura especialmente preferida es de 60 a 85 °C. A estas temperaturas, los carbonatos de alquileo se eliminan eficazmente dentro de tiempos de contacto razonables y con una degradación mínima, si es que hay alguna, del poliéter-carbonato y del absorbente. Dentro de los intervalos anteriores, la temperatura se selecciona de manera que el poliéter-carbonato sea un líquido.

El contacto se realiza preferiblemente mezclando, por ejemplo, agitando una mezcla del absorbente con el poliéter-carbonato y/o haciendo fluir el poliéter-carbonato pasando y en contacto con el absorbente. Se puede proporcionar un lecho de absorbente y el poliéter-carbonato se puede hacer fluir a través del lecho una o más veces para establecer contacto con el absorbente. Alternativamente, el absorbente se puede dispersar en el poliéter-carbonato y la dispersión agitarse mecánicamente (por ejemplo, agitando o sacudiendo, o haciendo pasar la dispersión a través de una mezcla estática), ultrasónicamente o de otro modo.

La cantidad de absorbente puede ser al menos 1 %, al menos 2,5 % o al menos 4 % en peso, basado en el peso de la mezcla inicial de carbonato de alquileo cíclico y el poliéter-carbonato. Se puede usar cualquier cantidad mayor, pero generalmente es ventajoso que la cantidad de absorbente no sea más del 100 %, no más del 50 %, no más del 25 %, no más del 15 % o no más del 12 %, sobre la base anterior. En realizaciones particulares, la cantidad de absorbente es del 4 al 12 % sobre la base anterior. Cantidades mayores de absorbente generalmente eliminan mayores cantidades de carbonato de alquileo por unidad de tiempo, a una temperatura de funcionamiento equivalente.

La etapa de contacto se puede realizar en una atmósfera inerte tal como nitrógeno, helio o argón, para evitar la oxidación del poliéter-carbonato.

El tiempo durante el cual se ponen en contacto el absorbente y el poliéter-carbonato puede ser, por ejemplo, de 15 minutos a 72 horas. En general, se eliminan mayores cantidades de carbonato de alquileno con mayores tiempos de contacto. En algunas realizaciones, el tiempo de contacto es al menos una hora, al menos 2 horas o al menos 4 horas y hasta 48 horas o hasta 24 horas.

El tiempo de contacto se selecciona generalmente dentro de los intervalos anteriores para lograr una reducción deseada de carbonatos de alquileno en el poliéter-carbonato. Generalmente es preferible eliminar al menos el 10 %, al menos el 20 %, al menos el 30 % o al menos el 40 % en peso de los carbonatos de alquileno. Se puede eliminar hasta el 100 % de los carbonatos de alquileno, aunque en realizaciones específicas se elimina hasta el 90 %, hasta el 85 % o hasta el 80 % de los mismos.

El poliéter-carbonato obtenido en el proceso anterior es útil de la misma manera y para las mismas aplicaciones que el poliéter-carbonato sin tratar. Es útil como o como componente de un fluido térmico, fluido hidráulico de frenos u otro fluido hidráulico, y como materia prima para fabricar una variedad de polímeros termoplásticos y termoendurecibles, particularmente poliuretanos que pueden formarse haciendo reaccionar un poliéter-carbonato que contiene hidroxilo con un poliisocianato. Entre los productos de poliuretano que se pueden preparar usando un poliéter-carbonato obtenido en el proceso anterior se encuentran espumas en bloque, espumas moldeadas, espumas flexibles, espumas viscoelásticas, espumas modificadas por combustión, espumas rígidas, elastómeros, adhesivos, selladores y/o recubrimientos. Los productos de poliuretano pueden ser útiles en una variedad de aplicaciones de envasado, aplicaciones de comodidad (tales como colchones, sobrecolchones, almohadas, muebles, cojines de asiento, etc.), aplicaciones de amortiguación (tales como almohadillas de parachoques, equipos deportivos y médicos, revestimientos de casco, etc.), aplicaciones de aislamiento térmico, envasado antiestático de bienes electrónicos, y aplicaciones de ruido y/o amortiguación de vibraciones (tales como tapones para los oídos, paneles de automóviles, etc.), así como muchas otras.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-2

El poliéter-carbonato usado en estos y los siguientes ejemplos es un triol de peso molecular promedio en número nominal de 3500 elaborado polimerizando una composición alimentaria que contiene 2,63 % en peso de glicerina, 11,00 % en peso de óxido de etileno, 2,90 % en peso de dióxido de carbono y 83,47 % en peso de óxido de propileno. Contiene principalmente grupos hidroxilo secundarios y contiene carbonato de propileno y carbonato de etileno residuales.

Para el Ejemplo 1, se introduce una muestra de poliéter-carbonato en un vial de centelleo de 20 ml a temperatura ambiente. Se retiran 0,1 g de la mezcla, se disuelven en 0,5 g de metanol y se analizan mediante cromatografía de gases para determinar la concentración inicial de carbonato de alquileno mediante comparación con una curva de calibración generada usando estándares de concentraciones conocidas de carbonato de propileno en un poliéter poliol. La concentración inicial de carbonato de alquileno es de aproximadamente 3,5 % en peso.

Se añaden 0,25 g de perlas de resina de intercambio iónico de copolímero de estireno-divinilbenceno, macroporosas, de tipo ácido fuerte, que tienen grupos de ácido sulfónico en forma ácida y un tamaño de poro promedio de 22 nm (Amberlyst 70, de DuPont) y la suspensión resultante se agita a 50 °C durante 48 horas. Se toman muestras del poliéter-carbonato sobrenadante a las 4, 24 y 48 horas y se analizan como anteriormente para determinar la concentración de carbonato de alquileno.

El Ejemplo 2 se lleva a cabo usando el mismo método general, excepto que la temperatura es de 70 °C en todo momento. Las cantidades de absorbente y de la mezcla inicial de poliéter-carbonato/carbonato de alquileno y los resultados obtenidos son los indicados en la Tabla 1.

Tabla 1: Eliminación de carbonato de alquileno con resina de intercambio iónico de ácido fuerte

Ej.	Poliéter inicial, g	Absorbente, g	Temp, °C	Concentración de carbonato de alquileno, % en peso			
				0 h	4 h	24 h	48 h
1	9	0,4	50	2,17	1,91	1,69	1,51
2	11	0,5	70	1,95	1,63	0,91	0,50

La resina de intercambio iónico de ácido fuerte es un absorbente eficaz en todas las temperaturas probadas. Sin embargo, se observa un mejor rendimiento a temperaturas más altas, es decir, a 70 °C, como se ve al comparar los resultados del Ejemplo 1 con los del Ejemplo 2.

Ejemplos 3-6

Los Ejemplos 3 y 4 se llevan a cabo repitiendo los Ejemplos 1 y 2, reemplazando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte con tamiz molecular 13X, una zeolita sintética en forma de sodio. Este material tiene una fórmula empírica aproximada de $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (siendo n variable), un tamaño de poro nominal de aproximadamente 10 Angstrom (1 nm), y se proporciona en la forma de gránulos de 1,4 mm de diámetro. Los resultados son como se indican en la Tabla 2.

Tabla 2 - Eliminación de carbonato de alquileo con tamiz molecular 13X

Ej.	Poliéter inicial, g	Absorbente, g	Temp, °C	Concentración de carbonato de alquileo, % en peso			
				0 h	4 h	24 h	48 h
3	11	0,6	50	2,17	1,89	1,53	1,42
4	10,1	0,5	70	1,95	1,60	1,11	0,92

Este absorbente de zeolita sintética también es eficaz, observándose de nuevo un mejor rendimiento a temperaturas más altas.

El efecto de la concentración de este absorbente se evalúa repitiendo el Ejemplo 4 usando dos niveles diferentes de absorbente, como se establece en la Tabla 3.

Tabla 3: Eliminación de carbonato de alquileo con cantidades variables de tamiz molecular 13X

Ej.	Poliéter inicial, g	Absorbente, g	Temp, °C	Concentración de carbonato de alquileo, % en peso			
				0 h	4 h	24 h	48 h
5	10,7	0,5	70	2,07	1,66	1,24	1,08
6	9,7	1,2	70	2,07	1,05	0,56	0,41

Estos resultados muestran que se obtiene una eliminación más rápida del carbonato de alquileo usando una mayor concentración de absorbente.

Ejemplos 7 y 8

Se repiten de nuevo los Ejemplos 1 y 2, reemplazando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte por una resina de intercambio iónico de base débil. La resina de base débil es un copolímero macroporoso de estireno-divinilbenceno funcionalizado con grupos amino terciarios en forma de base libre, y está disponible comercialmente en DuPont como resina Amberlite™ IRA96. Los resultados son como se indican en la Tabla 4.

Tabla 4: Eliminación de carbonato de alquileo con resina de intercambio iónico de base débil

Ej.	Poliéter inicial, g	Absorbente, g	Temp, °C	Concentración de carbonato de alquileo, % en peso			
				0 h	4 h	24 h	48 h
7	11	0,5	50	2,17	1,91	1,79	1,68
8	9,9	0,5	70	1,95	1,78	1,33	0,95

Se observan resultados similares a los anteriores, con un mejor rendimiento a mayor temperatura.

Ejemplos 9 y 10

Se repiten de nuevo los Ejemplos 1 y 2, reemplazando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte por una resina de intercambio iónico de ácido débil. La resina de base débil es un copolímero de ácido metacrílico reticulado macroporoso que contiene grupos ácido carboxílico en forma ácida, y está disponible comercialmente en DuPont como resina Amberlite™ CG50. Los resultados son como se indican en la Tabla 5.

Tabla 5: Eliminación de carbonato de alquileo con resina de intercambio iónico de ácido débil

ES 2 988 729 T3

Ej.	Poliéter inicial, g	Absorbente, g	Temp, °C	Concentración de carbonato de alquileo, % en peso			
				0 h	4 h	24 h	48 h
9	11,2	0,6	50	2,17	2,09	1,87	1,75
10	9,6	0,5	70	1,95	1,85	1,54	1,29

Se observan resultados similares a los anteriores, y una vez más se observa un mejor rendimiento a temperatura más alta.

Ejemplos 11 y 12

El Ejemplo 2 se repite dos veces más, reemplazando la resina de intercambio iónico de ácido fuerte con perlas de copolímero de estireno-divinilbenceno macroporosas no funcionalizadas. Este producto tiene un tamaño de partícula nominal de 1 mm, tiene un tamaño medio de poro de 34 Angstrom (3,4 nm), un volumen de poro de 0,94 ml/g y un área superficial de 1.100 m²/g. Está disponible comercialmente en DuPont como resina Optipore™ V-503. Los resultados son como se indican en la Tabla 6.

Tabla 6 - Eliminación de carbonato de alquileo con perlas de copolímero macroporoso

Ej.	Poliéter inicial, g	Absorbente, g	Temp, °C	Concentración de carbonato de alquileo, % en peso			
				0 h	5 h	24 h	48 h
11	9,8	0,5	70	2,28	1,96	1,71	1,43
12	10,1	1,0	70	2,28	1,81	1,54	1,33

Las perlas de copolímero macroporoso también son eficaces para eliminar carbonato de alquileo del poliéter.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para eliminar un carbonato de alquileno de un poliéter carbonato, que comprende poner en contacto un poliéter carbonato inicial que contiene al menos 0,25 % en peso, basado en el peso del poliéter carbonato inicial, de uno o más carbonatos de alquileno, con un absorbente sólido que contiene poros que tienen un tamaño de poro promedio de al menos 1 nm hasta 100 nm medido por métodos de absorción de gases, a una temperatura de 30 a 150 °C y a cuya temperatura el poliéter-carbonato de partida es un líquido.
- 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el absorbente se selecciona entre uno o más de alúmina, silicato de magnesio, tamiz molecular, gel de sílice, arcilla y un polímero orgánico.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el absorbente tiene un volumen de poro de 0,25 a 2 ml/g.
- 15 4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el absorbente es un polímero poroso reticulado en forma de un sólido en forma de partículas.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el absorbente es un copolímero de estireno-divinilbenceno, una poliolefina reticulada o un monómero acrílico reticulado.
- 20 6. El proceso de la reivindicación 3 o 4, en donde el polímero poroso reticulado no está funcionalizado y carece de capacidad de intercambio iónico.
7. El proceso de la reivindicación 3 o 4, en donde el polímero poroso reticulado es una resina de intercambio aniónico.
- 25 8. El proceso de la reivindicación 3 o 4, en donde el polímero poroso reticulado es una resina de intercambio catiónico.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el absorbente es una zeolita.
- 30 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el poliéter-carbonato inicial contiene de 0,5 a 15 % en peso de carbonato de alquileno, basado en el peso combinado del poliéter carbonato y el carbonato de alquileno.
- 35 11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el carbonato de alquileno incluye carbonato de propileno, carbonato de etileno o tanto carbonato de propileno como carbonato de etileno.
- 40 12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se elimina del 40 al 100 % en peso del carbonato de alquileno.
- 45 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la temperatura es de 60 a 85 °C.

45

50

55

60

65