



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 982**

51 Int. Cl.:  
**C08G 65/20** (2006.01)  
**C08G 65/30** (2006.01)  
**C08G 65/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01919942 .1**  
96 Fecha de presentación : **16.04.2001**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1361243**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2003**

54 Título: **Copolímero de oxitetrametilenglicol y procedimiento para su producción.**

30 Prioridad: **11.01.2001 JP 2001-3810**  
**11.01.2001 JP 2001-3899**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.04.2011**

73 Titular/es: **ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA**  
**2-6, Dojimahama 1-chome**  
**Kita-ku, Osaka-shi, Osaka 530-8205, JP**

72 Inventor/es: **Kodama, Tamotsu;**  
**Minoura, Haruyuki;**  
**Tsunematsu, Yoshiyuki;**  
**Fukuzono, Toshihiko y**  
**Furubeppu, Satoshi**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 356 982 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**

Copolímero de oxitetrametilenglicol y procedimiento para su producción.

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un copolímero de oxitetrametilenglicol y un método para producirlo. Más particularmente, la presente invención se refiere a un copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido por copolimerización de tetrahidrofurano y neopentilglicol, en donde el copolímero de oxitetrametilenglicol tiene un peso molecular promedio en número específico, una distribución de peso molecular específica y una relación de copolimerización de neopentilglicol específica. La presente invención también se refiere a un método para producir dicho copolímero de oxitetrametilenglicol. El copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención exhibe propiedades a bajas temperaturas mejoradas debido a, por ejemplo, un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea baja. En virtud de estas propiedades mejoradas, el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención puede utilizarse ventajosamente como materia prima para una fibra elástica y productos similares.

**Técnica anterior**

Recientemente se han investigado un copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido por copolimerización de tetrahidrofurano (THF) y un diol (tal como un neopentilglicol) y un copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido por copolimerización de THF y 3-metiltetrahidrofurano. Un copolímero de oxitetrametilenglicol tiene un punto de fusión más bajo que un homopolímero de oxitetrametilenglicol (es decir, polioxitetrametilenglicol (PTMG)), y un producto elástico producido utilizando un copolímero de oxitetrametilenglicol como materia prima exhibe una elongación, pérdida de histéresis y propiedades a bajas temperaturas extremadamente mejoradas en comparación con aquellas de un producto elástico utilizando PTMG como materia prima. Por ejemplo, a una temperatura por debajo del punto de fusión del hielo, una fibra elástica de urea de poliuretano convencional producida utilizando PTMG no exhibe recuperación elástica instantánea, pero una fibra elástica de urea de poliuretano producida utilizando un copolímero de oxitetrametilenglicol exhibe una recuperación elástica instantánea que es básicamente la misma que se observa a temperatura ambiente.

Un copolímero de oxitetrametilenglicol puede sintetizarse fácilmente utilizando un heteropoliácido como catalizador de polimerización. Por ejemplo, la memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Sho 60-203633 (que corresponde a la Publicación de Patente Europea No. 158.229B), la memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Sho 61-120830 (que corresponde a la Publicación de Patente Europea No. 158.229B) y la memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Sho 61-123630 divulgan cada una un copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido mediante la copolimerización de un diol y THF en presencia de un heteropoliácido en forma discontinua o continua. En la técnica de cada uno de los documentos de patente mencionados anteriormente se incorporan moléculas de diol en las cadenas de copolímero de oxitetrametilenglicol, principalmente como un terminador para la polimerización catiónica viva de THF. Por lo tanto, la mayoría de las moléculas de diol que se incorporan en las cadenas de polímeros están presentes en las terminales de las cadenas de polímeros y la relación de copolimerización de diol promedio es de aproximadamente una molécula. De acuerdo con los modos de reacción divulgados en los documentos de patente antemencionados, el número promedio de moléculas de diol que pueden incorporarse en una molécula de copolímero (es decir, la relación de copolimerización de diol promedio) es de aproximadamente 1 molécula y, de ese modo, existe una limitación en el efecto de disminución del punto de fusión de la copolimerización de un diol (efecto de copolimerización). Además, en los documentos de patente antemencionados, la eliminación de agua durante la reacción de copolimerización se divulga como un método para aumentar la relación de copolimerización de un diol (específicamente, para lograr una relación de copolimerización de aproximadamente 10 a 35 moles). En este método, cuando se lleva a cabo una etapa de eliminación de agua además de la etapa de copolimerización estándar, existe la limitación de que el número de moléculas de agua coordinadas con un heteropoliácido utilizado como catalizador de polimerización debe estar en el rango de 0,1 a 15. Especialmente cuando se lleva a cabo una reacción de copolimerización utilizando un heteropoliácido que tiene un número de coordinación de agua de 6 a 15, la velocidad de reacción disminuye notablemente. Como consecuencia, el tiempo de polimerización se hace muy largo y solamente puede producirse un copolímero de oxitetrametilenglicol que tenga una distribución de peso molecular amplia utilizando un heteropoliácido. Un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene una distribución amplia de peso molecular tiene el problema de que la temperatura de transición vítrea es alta.

Asimismo, los ejemplos de trabajo de memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar Nos. Hei 6-87951, Hei 9-291147, Hei 10-87811, Hei 10-87812, Hei 10-87813 y similares divulgan métodos para incorporar 1 a 5 moles de neopentilglicol (NPG) en 1 molécula de un copolímero de oxitetrametilenglicol. Específicamente, cada uno de estos documentos de patente divulga un método que comprende la polimerización de NPG y THF en presencia de un catalizador de heteropoliácido en forma discontinua, en donde la reacción de polimerización se lleva a cabo mientras se elimina el agua derivada del sistema de reacción mediante destilación. En una reacción discontinua, aun cuando la concentración de NPG es alta en la etapa inicial de reacción, la concentración de NPG del sistema de reacción disminuye notablemente en la primera etapa de la reacción de polimerización. Por lo tanto, los copolímeros de peso molecular bajo que tienen una relación de copolimerización de NPG alta pueden producirse en

## ES 2 356 982 T3

la etapa inicial de la reacción de polimerización. Los copolímeros de peso molecular bajo producidos de ese modo que tienen una relación de copolimerización de NPG alta pueden polimerizarse y madurar en copolímeros de peso molecular alto, produciendo así un copolímero de peso molecular alto que tiene una relación de copolimerización relativamente alta. Debido a la presencia de dicho copolímero de peso molecular alto que tiene una relación de copolimerización alta, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros en su totalidad se hace alta, dificultando así la producción de un copolímero de oxitetrametilenglicol que tenga una temperatura de transición vítrea baja.

Como se mencionó anteriormente, un copolímero de oxitetrametilenglicol se produce mediante la reacción de copolimerización de THF y un diol en presencia de un heteropoliácido como catalizador de polimerización. Generalmente permanecen en la mezcla de reacción obtenida después de la reacción de copolimerización desde varios cientos de ppm hasta un gran porcentaje de un diol sin reaccionar y cuando un producto elástico (por ejemplo, una fibra elástica, tal como uretano urea) se produce utilizando un copolímero de oxitetrametilenglicol que contiene diol residual sin reaccionar, el producto elástico es incapaz de exhibir las propiedades pretendidas porque el diol residual (tal como NPG sin reaccionar) no funciona como segmento blando. Para resolver este problema, se intentó realizar la reacción de copolimerización en condiciones que permiten un consumo completo del diol o, alternativamente, eliminar el diol sin reaccionar del copolímero que contiene el diol sin reaccionar.

Para lograr el consumo completo del diol durante la reacción de copolimerización, es necesario llevar a cabo la reacción de copolimerización de forma discontinua a una temperatura de reacción alta mientras se elimina el agua de condensación derivada de todo el sistema de reacción con el fin de cambiar el equilibrio de la reacción. Cuando la cantidad residual del diol sin reaccionar se reduce por medio de este método hasta menos de 100 ppm, es probable que ocurran reacciones secundarias adversas, tales como la liberación de grupos hidroxilo terminales del diol y del copolímero de oxitetrametilenglicol, debido a la acción del calor, provocando así la decoloración y disminución de calidad del copolímero de oxitetrametilenglicol. Además, este método es aplicable únicamente a una reacción discontinua y, por lo tanto, como se mencionó anteriormente, un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene una temperatura de transición vítrea baja no puede producirse por medio de este método.

Otros métodos para eliminar un diol del copolímero que contiene un diol sin reaccionar que pueden mencionarse son un método en el cual un diol se elimina selectivamente por adsorción por medio de un adsorbente (memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Hei 9-291147), un método en el cual un diol se elimina por medio de extracción (memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Hei 10-87813) y un método en el cual un diol se elimina por medio de destilación al vacío (memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Hei 1-92221 (que corresponde a la memoria descriptiva de la Patente Europea No. 305.853B)).

En el método en el cual un diol se elimina por medio de un adsorbente, la relación de eliminación adsorbente y tiempo de ruptura varían dependiendo del tipo de adsorbente utilizado, el tipo y cantidad de diol que se adsorbe y similares. Por lo tanto, el tipo y cantidad del adsorbente deben cambiarse de acuerdo con el cambio en las condiciones empleadas para producir un copolímero de oxitetrametilenglicol. Además, no solamente se adsorbe en el adsorbente el diol sin reaccionar, sino también una gran cantidad de copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo, y la pérdida de los copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo se hace grande. Asimismo, para reciclar el diol sin reaccionar adsorbido, el diol debe desorberse del adsorbente utilizando un disolvente, tal como THF. En este caso, la relación de desorción también varía dependiendo del tipo y la cantidad de diol adsorbido en el adsorbente, y la cantidad de disolvente necesario para la desorción varía bruscamente. La desorción de los copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo adsorbidos también está acompañada por la variación drástica en la cantidad de los copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo desorbidos. Después de la desorción de los copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo mediante un disolvente, tal como THF, es necesaria una etapa adicional para determinar la cantidad de copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo contenida en el desorbato y ajustar específicamente la concentración de copolímero de los mismos antes de utilizar los copolímeros desorbidos de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo. Por lo tanto, este método tiene varios problemas para su uso en un proceso industrial. Además, se sabe que los problemas que acompañan la desorción de los copolímeros de oxitetrametilenglicol de peso molecular bajo se hacen más difíciles cuando la cantidad del diol residual contenida en el copolímero de oxitetrametilenglicol disminuye.

Con respecto a un método en el cual el diol se elimina por extracción, la memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Hei 10-87813 divulga un método en el cual un diol se elimina por extracción con agua. En este método, la cantidad del agente de extracción (agua) varía dependiendo del tipo y cantidad de diol que permanece en el copolímero. Además, es probable que se produzca una pérdida de polímero debido a que se produce un copolímero de oxitetrametilenglicol simultáneamente con la eliminación por extracción de un diol. En este método, mediante el uso de una gran cantidad de agente de extracción, la cantidad del diol residual en el copolímero de oxitetrametilenglicol puede reducirse hasta un nivel que no sea más que un valor predeterminado, pero la pérdida de polímero que acompaña la extracción aumenta. Para reciclar el diol extraído por este método, el agua utilizada como el agente de extracción debe eliminarse por destilación. Como resultado, el proceso de purificación se vuelve desventajosamente complicado para una producción a escala comercial de un copolímero de oxitetrametilenglicol.

La memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar No. Hei 1-92221 divulga un método para eliminar un diol por destilación al vacío. Específicamente, un diol se elimina en condiciones en las que la presión no es más de 0,3 mbar y la temperatura es de 200 a 260°C. En dichas condiciones de destilación, un copolímero

de oxitetrametilenglicol se deteriora. Además, dado que este método es un método para separar componentes de peso molecular bajo de PTMG, cuando se utiliza este método para eliminar un diol que generalmente se solidifica a temperatura ambiente, el diol eliminado por destilación del aparato de destilación se solidifica durante el proceso de enfriamiento posterior, causando así la obstrucción de un tubo de condensación, un conducto y otros componentes que se disponen en las proximidades de una bomba de vacío. Por lo tanto, este método es básicamente inaplicable a un proceso en el cual un diol se elimina continuamente por filtración.

### Compendio de la invención

En esta situación, los inventores de la presente han realizado estudios intensivos y exhaustivos para desarrollar un copolímero de oxitetrametilenglicol nuevo que tenga excelentes propiedades a bajas temperaturas. Como resultado, se ha encontrado que cuando un copolímero de oxitetrametilenglicol producido por copolimerización de THF y NPG es un copolímero de peso molecular relativamente bajo que tiene un peso molecular de 2000 o menos, la temperatura de transición vítrea se vuelve mínima a una relación de copolimerización de NPG de aproximadamente 10%mol, y cuando el copolímero de oxitetrametilenglicol producido es un copolímero de peso relativamente alto que tiene un peso molecular de más de 2000, la temperatura de transición vítrea se vuelve mínima a una relación de copolimerización de NPG de 5%mol o menos. Este hallazgo implica que, aun con respecto a determinado copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene el mismo peso molecular promedio que el del copolímero de oxitetrametilenglicol convencional, si la relación de copolimerización de NPG de las cadenas de copolímero se ajusta específicamente dependiendo del peso molecular de cierto copolímero, sería posible obtener un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene excelentes propiedades a bajas temperaturas debido a, por ejemplo, un punto de fusión bajo y una baja temperatura de transición vítrea, propiedades que nunca pudieron obtenerse en la técnica. Además, los inventores de la presente han encontrado que el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención puede producirse fácilmente sometiendo tetrahidrofurano y neopentilglicol a una reacción de copolimerización en presencia de un catalizador de heteropoliácido, mientras se elimina continuamente del sistema de reacción agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización, de modo que la cantidad de agua se ajusta hasta un nivel en el cual se forma un sistema de reacción de dos fases que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahidrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso, en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso que comprende una solución de un catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2.3. La presente invención se ha completado en base a los hallazgos anteriores.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención que exhibe propiedades a bajas temperaturas mejoradas debido a, por ejemplo, un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea baja.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol antemencionado que exhibe propiedades a bajas temperaturas mejoradas.

Los anteriores y otros objetos, características y ventajas de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas interpretadas con respecto a los dibujos adjuntos.

### Breve descripción de los dibujos

En los dibujos:

la Fig. 1 muestra un ejemplo de un cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención que ilustra la distribución de peso molecular del copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde el lado izquierdo es el lado del peso molecular alto y el lado derecho es el lado del peso molecular bajo, y la porción sombreada muestra la fracción del 15% en peso del lado de peso molecular alto del copolímero de oxitetrametilenglicol, correspondiendo dicha fracción al área de una parte de un pico entero que representa la distribución de peso molecular, en donde la parte se toma sobre el lado del peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es 15%, en base al área del pico entero;

la Fig. 2 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo del sistema de producción continuo utilizado para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención;

la Fig. 3 es un diagrama esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de producción continuo utilizado para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención;

la Fig. 4 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo del sistema de purificación continuo para realizar el método de purificación en una etapa que se utiliza para purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención; y

la Fig. 5 es un diagrama esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de purificación continua para realizar el método de purificación en dos etapas que se utiliza para purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención.

## ES 2 356 982 T3

### Descripción de los números de referencia

	1, 28:	tanque de materia prima
5	2:	reactor
	3:	recipiente de separación de catalizador
	4:	refrigerador
10	5:	recipiente receptor de fase orgánica
	6:	tanque de THF
15	7, 21, 27:	medios de condensación
	8:	tanque receptor de THF/agua
	9:	tanque de almacenamiento de THF/agua
20	10-12, 14-15, 17, 24-25, 30, 34:	bomba
	13:	recipiente de evaporación
25	16:	tanque de mezcla de reacción
	18:	mezclador
	19, 32:	aparato de destilación molecular centrífuga
30	20, 26:	columna de destilación
	22:	decantador
35	23:	tanque de almacenamiento de octano
	29:	tanque de THF nuevo
	31:	medios de calentamiento
40	33:	tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol.

### Descripción detallada de la invención

45 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero de oxitetrametilenglicol, obtenido por medio de un método que comprende:

50 someter tetrahidrofurano y neopentilglicol a una reacción de copolimerización en presencia de un catalizador de heteropoliácido, llevándose a cabo la reacción de copolimerización continuamente en presencia de agua en un reactor de copolimerización continuo mientras se alimenta continuamente el tetrahidrofurano y neopentilglicol a un reactor de copolimerización continuo y mientras se elimina continuamente el agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización, de modo que la cantidad de agua se ajusta hasta un nivel en el cual se forma un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahidrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso, en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso que comprende una solución de un catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3,

60 en donde la reacción de copolimerización continua continúa mientras se mantiene el sistema de reacción de dos fases, para así formar una mezcla de reacción de copolimerización que comprende una fase orgánica, formada por la reacción, que contiene un copolímero de oximetilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000 y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso formada por la reacción;

65 separar la fase orgánica formada por la reacción que contiene el copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha mezcla de reacción de copolimerización; y

## ES 2 356 982 T3

separar y purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la fase orgánica formada por la reacción, obteniendo así un copolímero de oximetilenglicol que tiene las siguientes características (1) a (4):

(1) un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 800 a 5.000;

(2) una característica en donde el peso molecular promedio en peso  $M_w$  y el peso molecular promedio en número  $M_n$  cumplen con el siguiente punto (i) o con el siguiente punto (ii):

(i) una distribución de peso molecular de 1,8 o menos en términos de la relación  $M_w/M_n$ , o

(ii) una distribución de peso molecular de más de 1,8 en términos de la relación de  $M_w/M_n$ , en donde  $M_w$  y  $M_n$  cumplen con la relación definida por la siguiente fórmula (I):

$$\frac{10^{12} \times (M_w/M_n - 1,8)^{5,95}}{\exp (M_n \times 1,2/100)} \leq 1,100 \quad (I);$$

(3) una razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  de 6 a 30%mol, en donde la razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero, en base a la cantidad en moles total de las unidades de monómero de tetrahydrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero; y

(4) una característica en donde el peso molecular promedio en número  $M_n$ , la razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  (%mol) del copolímero de oxitetrametilenglicol, y la relación parcial de copolimerización de neopentilglicol  $N_h$  (%mol) del copolímero de oxitetrametilenglicol, y la relación parcial de copolimerización de neopentilglicol  $N_h$  (%mol) de una fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto del copolímero de oxitetrametilenglicol cumplen con la relación definida por la siguiente fórmula (II):

$$(N_h / N_w^{1,11}) / M_n^{0,3} < 0,0560 \quad (II),$$

en donde  $N_h$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en la fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto, en base a la cantidad en moles total de unidades de monómero de tetrahydrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en la fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto, en donde la fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto es una fracción del copolímero de oxitetrametilenglicol, correspondiendo dicha fracción al área de una parte de un pico entero que representa la distribución de peso molecular en todo el rango de peso molecular bajo hasta un peso molecular alto en un cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde la parte se toma sobre el lado del peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es 15%, en base al área del pico entero.

En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol del punto 1 anterior, que comprende:

someter tetrahydrofurano y neopentilglicol a una reacción de copolimerización en presencia de un catalizador de heteropoliácido,

llevándose a cabo la reacción de copolimerización continuamente en presencia de agua en un reactor de copolimerización continua mientras se alimenta continuamente el tetrahydrofurano y neopentilglicol al reactor de copolimerización continua y mientras se elimina continuamente el agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización, de modo que el agua se ajusta hasta un nivel en donde se forma un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahydrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso, en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahydrofurano/heteropoliácido acuoso que comprende una solución de catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahydrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3,

en donde la reacción de copolimerización continua continúa mientras se mantiene un sistema de reacción de dos fases, para formar así una mezcla de reacción de copolimerización que comprende una fase orgánica, formada por la reacción, que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000 y una fase de tetrahydrofurano/heteropoliácido acuoso formada por la reacción;

## ES 2 356 982 T3

separar la fase orgánica formada por la reacción que contiene el copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha mezcla de reacción de copolimerización; y

separar y purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la fase orgánica formada por la reacción.

A continuación la presente invención se describirá en más detalle.

El copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención es un copolímero de oxitetrametilenglicol, que se obtiene copolimerizando tetrahidrofurano y neopentilglicol y que tiene las siguientes características (1) a (4):

(1) un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 800 a 5.000;

(2) una característica en donde el peso molecular promedio en peso  $M_w$  y el peso molecular promedio en número  $M_n$  cumplen con el siguiente punto (i) o el siguiente punto (ii):

(i) una distribución de peso molecular de 1,8 o menos en términos de la relación  $M_w/M_n$ , o

(ii) una distribución de peso molecular de más de 1,8 en términos de la relación  $M_w/M_n$ , en donde  $M_w$  y  $M_n$  cumplen con la relación definida por la siguiente fórmula (I):

$$\frac{10^{12} \times (M_w/M_n - 1,8)^{5,95}}{\exp (M_n \times 1,2/100)} \leq 1,100 \quad (I);$$

(3) Una razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  de 6 a 30%mol, en donde la razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero, en base a la cantidad en moles total de las unidades de monómero de tetrahidrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero; y

(4) una característica en donde el peso molecular promedio en número  $M_n$ , la razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  (%mol) del copolímero de oxitetrametilenglicol, y la relación parcial de copolimerización de neopentilglicol  $N_h$  (%mol) de una fracción del 15% en peso del lado del peso molecular alto del copolímero de oxitetrametilenglicol cumplen con la relación definida por la siguiente fórmula (II):

$$(N_h / N_w^{1,11}) / M_n^{0,3} < 0,0560 \quad (II),$$

en donde  $N_h$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en la fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto, en base a la cantidad en moles total de unidades de monómero de tetrahidrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en la fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto, en donde la fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto es una fracción del copolímero de oxitetrametilenglicol, correspondiendo dicha fracción al área de una parte de un pico entero que representa la distribución de peso molecular en todo el rango de peso molecular bajo hasta un peso molecular alto en un cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde la parte se toma sobre el lado del peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es 15%, en base al área del pico entero.

El copolímero de la presente invención está compuesto por THF y NPG y contiene enlaces de éter de tetrametileno. Dicho copolímero se obtiene mediante un modo de reacción complicado que implica una ocurrencia simultánea de múltiples reacciones, tales como una polimerización catiónica viva de THF, una reacción de terminación de la polimerización catiónica viva por medio del grupo hidroxilo de NPG, y una reacción de copolimerización que comprende una condensación de deshidratación entre un grupo hidroxilo de una unidad de THF terminal y un grupo hidroxilo de una unidad de NPG terminal o monómero de NPG. Específicamente, en el copolímero de oxitetrametilenglicol final, es probable que una cadena de polímero de peso molecular alto contenga una región de homopolímero de THF larga y es probable que una cadena de polímero de peso molecular medio hasta bajo contenga una región de homopolímero de THF corta. Por lo tanto, la distribución de peso molecular de todas las cadenas de polímero del copolímero de oxitetrametilenglicol entero refleja el largo de la región de homopolímero de THF. Por consiguiente, aun cuando el peso molecular de una cadena de copolímero determinada es dos veces más larga que la de otro, la cantidad en moles de unidades de monómero de NPG contenida en la cadena de copolímero es inferior a dos veces la cantidad en moles.

## ES 2 356 982 T3

El peso molecular promedio en número  $M_n$  del copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención es de 800 a 5.000, preferiblemente de 900 a 3.000. Cuando el peso molecular promedio en número del copolímero es menor de 800, dicho copolímero exhibe propiedades a bajas temperaturas mejoradas debido a, por ejemplo, un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea baja. Sin embargo, un producto elástico que tiene las excelentes propiedades deseadas no puede obtenerse utilizando un copolímero de oxitetrametilenglicol con un peso molecular promedio en número tan bajo como materia prima. Además, cuando el peso molecular promedio en número del copolímero es más de 5.000, para obtener un copolímero que tiene un punto de fusión que sea menor que la temperatura ambiente, la relación de copolimerización de neopentilglicol (NPG) del copolímero de oxitetrametilenglicol entero debe ser mayor a 30%mol. Sin embargo, como se explica a continuación, cuando la relación de copolimerización de NPG de un copolímero excede 30%mol, el efecto obtenido ajustando la relación de copolimerización de NPG dependiendo del rango de peso molecular se hace más pequeño.

Además, el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención incluye tanto una molécula de copolímero que tiene una distribución de peso molecular de 1,8 o menos en términos de la relación  $M_w/M_n$  y una molécula de copolímero que tiene una distribución de peso molecular de más de 1,8 en términos de la relación  $M_w/M_n$ , en donde  $M_w$  representa el peso molecular promedio en peso del copolímero y  $M_n$  representa el peso molecular promedio en número del copolímero. Con respecto a la molécula de copolímero que tiene una distribución de peso molecular de 1,8 o menos, se prefiere que la distribución de peso molecular sea lo más estrecha posible. Específicamente, se prefiere que la distribución de peso molecular sea 1,7 o menos en el caso del copolímero que tiene una distribución de peso molecular de menos de 1,8. Dicha distribución de peso molecular estrecha resulta en una disminución de la cantidad de cadenas de polímero de peso molecular alto que tienen peso molecular muy alto en comparación con el peso molecular promedio. La presencia de cadenas de polímero de peso molecular alto afecta de manera adversa las propiedades a bajas temperaturas del copolímero y, de ese modo, la disminución en la cantidad de cadenas de polímero de peso molecular alto provoca una mejora en las propiedades a bajas temperaturas del copolímero entero.

Sin embargo, aun cuando la distribución de peso molecular del copolímero sea mayor a 1,8, un copolímero que cumpla con la relación definida por la siguiente fórmula (I) queda dentro del alcance de la presente invención:

$$\frac{10^{12} \times (M_w/M_n - 1,8)^{5,95}}{\exp(M_n \times 1,2/100)} \leq 1,100 \quad (I);$$

El índice representado por la fórmula (I) anterior (en adelante denominado "índice  $\alpha$ ") muestra la relación entre el peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso, e implica que la distribución de peso molecular puede hacerse levemente más amplia cuando el peso molecular promedio en número del copolímero sea alto. Esto es debido a que el efecto de la distribución de peso molecular estrecha tras la mejora de las propiedades a bajas temperaturas se hace más pequeño en el caso de un copolímero que tiene un peso molecular promedio en número relativamente grande. En otras palabras, una fracción de copolímero que tiene un peso molecular promedio en número relativamente pequeño ejerce un alto nivel de la mejora mencionada anteriormente en las propiedades a bajas temperaturas, lo cual se logra por medio de una distribución de peso molecular estrecha (es decir, la presencia de moléculas de peso molecular alto en una pequeña cantidad), pero la fracción de peso molecular alto ejerce solamente un bajo nivel de la mejora en las propiedades a bajas temperaturas en comparación con la de la fracción de peso molecular bajo.

En la presente invención, el índice  $\alpha$  no es más de 1,100, preferiblemente no más de 0,800, más preferiblemente no más de 0,500. Cuando un copolímero tiene una distribución de peso molecular amplia, dicho índice  $\alpha$  excede 1,100, y dicho polímero contiene cadenas de polímero que tienen un peso molecular muy alto. En este caso, aun cuando el peso molecular promedio en número es alto, las propiedades a bajas temperaturas del copolímero disminuyen por los efectos adversos de las cadenas de polímero que tienen un peso molecular muy alto.

La razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  del copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención es de 6 a 30%mol, preferiblemente de 9 a 25%mol. La razón entera de copolimerización de neopentilglicol (razón entera de copolimerización de NPG)  $N_w$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero, en base a la cantidad en moles total de unidades de monómero de tetrahydrofurano y las unidades de neopentilglicol en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero. En la presente invención,  $N_w$  se mide por medio de  $^1\text{H-NMR}$ . Específicamente, el valor de  $N_w$  se calcula a partir del valor integral de los protones de metileno de grupos de metileno de una cadena de THF que tiene grupos metileno en ambos terminales del mismo y el valor integral de los protones de metilo de NPG.

Cuando la razón entera de copolimerización de NPG es menor de 6%mol, el efecto de copolimerización se hace más bajo, y un copolímero que tiene un peso molecular promedio en número de 2.000 o más toma una forma sólida a temperatura ambiente. En otras palabras, el punto de fusión de dicho copolímero se hace más alto que la temperatura ambiente (20°C). La expresión "efecto de copolimerización" utilizada en la presente invención se define como la disminución del punto de fusión que se logra por medio de la copolimerización de THF con un comonómero, en donde no solamente se elimina la regularidad de la cadena de homopolímero de THF, sino que también se provoca una



disminución en la interacción intermolecular de las cadenas de polímero. Por otro lado, cuando una razón entera de copolimerización de NPG es más de 30%mol, dicho copolímero ya no exhibe el efecto de copolimerización antemencionado obtenido ajustando la relación de copolimerización de NPG dependiendo de cada rango de peso molecular.

5 El punto de fusión de un copolímero de oxitetrametilenglicol puede bajarse aumentando la razón entera de copolimerización de NPG, y un copolímero que tiene una razón entera de copolimerización de NPG de 20%mol o más ya no exhibe un punto de fusión. Cuando la razón entera de copolimerización de NPG es menos de 20%mol, el punto de fusión de un copolímero de oxitetrametilenglicol se eleva de acuerdo con un aumento de peso molecular. Además, la temperatura de transición vítrea se vuelve mínima en un punto en las proximidades de 3 a 20%mol en términos de razón entera de copolimerización de NPG.

Este punto de minimización varía dependiendo del peso molecular del copolímero, y el punto de minimización se baja de acuerdo con el aumento del peso molecular. En vista de estas propiedades, para bajar el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de un copolímero de oxitetrametilenglicol, la razón entera de copolimerización de NPG del copolímero de oxitetrametilenglicol debe ser 6%mol o más.

Además, el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención no solo tiene una razón entera de copolimerización de NPG dentro del rango mencionado anteriormente, sino también diferentes relaciones de copolimerización de NPG en la fracción del lado de peso molecular bajo y en la fracción del lado de peso molecular alto. Los inventores de la presente han realizado un estudio exhaustivo e intensivo para producir un copolímero de oxitetrametilenglicol que tenga propiedades a bajas temperaturas mejoradas y han encontrado que, con respecto a aquellos copolímeros de peso molecular relativamente bajo que tienen un peso molecular de 2.000 o menos, la temperatura de transición vítrea se vuelve mínima en una relación de copolimerización de NPG de aproximadamente 10%mol, y con respecto a aquellos copolímeros de peso molecular relativamente alto que tienen un peso molecular de más de 2.000, la temperatura de transición vítrea se vuelve mínima en un punto dentro del rango de 5%mol o menos en términos de una relación de copolimerización de NPG. Este hallazgo implica que, aun con respecto a un determinado copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene el mismo peso molecular promedio que el del copolímero de oxitetrametilenglicol convencional, si la relación de copolimerización de NPG de cada fracción de peso molecular se ajusta específicamente, sería posible producir un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea baja lo cual nunca se han logrado en la técnica. Como resultado del ajuste específico de la relación de copolimerización de NPG de cada fracción de peso molecular, el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención tiene una característica en donde el peso molecular promedio en número  $M_n$ , la razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  (%mol) del copolímero de oxitetrametilenglicol y la relación parcial de copolimerización de neopentilglicol  $N_h$  (%mol) de una fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto del copolímero de oxitetrametilenglicol cumplen con la relación definida en la siguiente fórmula (II):

$$(N_h / N_w^{1.11}) / M_n^{0.3} < 0.0560 \quad (II),$$

en donde  $N_h$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto, en base a la cantidad en moles total de las unidades de monómero de tetrahidrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto. En la presente invención, la "fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto" es una fracción del copolímero de oxitetrametilenglicol, correspondiendo dicha fracción al área de una parte de un pico entero que representa la distribución de peso molecular en todo el rango de un peso molecular bajo a un peso molecular alto en un cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde la parte se toma sobre el lado del peso molecular alto, incluido el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es 15%, en base al área del pico entero. La fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto se obtiene empíricamente por medio de cromatografía de permeación en gel preparativa (GPC). Específicamente, el fraccionamiento del peso molecular de las moléculas de copolímero se realiza utilizando la diferencia en tiempo de retención, y la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto se obtiene recuperando una fracción que corresponde a una parte de un pico entero en un cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde la parte se toma sobre el lado del peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es 15%, en base al área del pico entero. Un ejemplo de cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención se muestra en la Fig. 1. En la Fig. 1, el lado izquierdo es el lado del peso molecular alto y el lado derecho es el lado del peso molecular bajo, y la porción sombreada muestra la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto. El método para obtener el cromatograma de permeación en gel no está particularmente limitado. Sin embargo, se llevó a cabo en la presente invención una cromatografía de permeación en gel preparativa. Las condiciones empleadas en la presente invención para realizar una GPC preparativa se muestran a continuación.

Aparato: LC-908 (fabricado y comercializado por Japan Analytical Industry Co., Ltd., Japón);

Columnas: Se utilizan Shodex H2001 y H2002 cuando el peso molecular promedio en número es menos de 3.000, y se utilizan Shodex H2001, H2002 y H2002.5 cuando el peso molecular promedio en número es 3.000 o más (cada una fabricada y comercializado por Showa Denko K. K., Japón);

## ES 2 356 982 T3

Detector: Refractómetro diferencial (RI);

Temperatura: 40°C;

5 Eluyente: cloroformo;

Velocidad de flujo del eluyente: 3 ml/min;

Muestra: Solución de cloroformo que contiene 3% en peso de un copolímero;

10 Cantidad de la muestra inyectada: 3 ml;

Número de muestras por fracciones: 5; e

15 Intervalo de muestras por fracciones: 10 seg.

Después de obtener un cromatograma por GPC en las condiciones mencionadas anteriormente, las fracciones sobre el lado de peso molecular alto se recolectan de forma tal que el área total de las fracciones corresponde al 15% del área del pico entero que representa la distribución de peso molecular en todo el rango de un peso molecular bajo a un peso molecular alto. El cloroformo se elimina por destilación de la fracción recolectada a 60°C bajo 5 Torr para así obtener una fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto, y la relación de copolimerización de NPG de la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto obtenido se analiza mediante <sup>1</sup>H-NMR del mismo modo que se mencionó anteriormente.

25 La abscisa de un cromatograma obtenido por GPC preparativa, tal como se mencionó anteriormente, indica el tiempo de retención, en donde cabe destacar que la abscisa de un cromatograma obtenido por una GPC analítica indica un logaritmo del peso molecular. La comparación de estos dos tipos de cromatogramas puede revelar la ausencia de linealidad entre el tiempo de retención y el logaritmo del peso molecular en el lado de peso molecular alto de los cromatogramas. Como resultado, la abscisa de un cromatograma de GPC común que muestra la distribución de peso molecular a veces se extiende sobre el lado del peso molecular alto del mismo. Asimismo, se observa una diferencia en la distribución de peso molecular debido a la diferencia en la precisión de las columnas utilizadas para GPC. Sin embargo, el resultado de la medición de una GPC preparativa y el resultado de la medición de una GPC analítica es básicamente el mismo cuando se emplean columnas de alto rendimiento, tales como las que se utilizan en la presente invención. Por lo tanto, a pesar de que la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto se recupera por medio de GPC preparativa en la presente invención, se considera que la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto recuperada es básicamente la misma que una fracción del copolímero de oxitetrametilenglicol obtenida por GPC analítica, correspondiendo dicha fracción al área de una parte de un pico entero que representa la distribución de peso molecular en todo el rango de un peso molecular bajo a un peso molecular alto en un cromatograma de permeación en gel del copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde la parte se toma sobre el lado del peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es 15%, en base al área del pico entero. En la presente invención, la GPC preparativa se realizó utilizando LG-908 (fabricado y comercializado por Japan Analytical Industry Co., Ltd., Japón) como un aparato de GPC y Sho-dex H2001, H2002 y H2002.5 (cada uno fabricado y comercializado por Showa Denko K. K., Japón) como columnas, y la GPC analítica se realizó utilizando HLC-8220 GPC (fabricado y comercializado por Tosoh Corporation, Japón) como el aparato de GPC y TSKgel SuperH3000, TSKgel SuperH2000 y TSKgel SuperH1000 (fabricados y comercializados por Tosoh Corporation, Japón) como columnas.

50 En la fórmula (II) anterior,  $N_h$  que es el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto tiene una gran influencia sobre la temperatura de transición vítrea del copolímero entero. En las cadenas de polímeros que tienen pesos moleculares altos, la temperatura de transición vítrea pasa a ser mínima cuando la relación de copolimerización de NPG se hace relativamente baja. Por lo tanto, la temperatura de transición vítrea del copolímero entero puede bajarse disminuyendo la relación de copolimerización de NPG de las cadenas de copolímero de peso molecular alto.

55 El índice representado por la fórmula (II) anterior (al que se hace referencia frecuentemente en adelante como "índice  $\beta$ ") es una fórmula empírica obtenida por los inventores de la presente, y se prefiere que el índice  $\beta$  sea lo más bajo posible.

60 Sin embargo, en la práctica es técnicamente difícil producir un copolímero que tenga un valor  $\beta$  de menos de 0,035.

El copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención que tiene todas las características mencionadas anteriormente (1) a (4) exhibe propiedades a bajas temperaturas mejoradas y puede utilizarse ventajosamente para producir productos elásticos que tienen excelentes propiedades.

65 El método para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención que tiene propiedades a bajas temperaturas mejoradas se explica detalladamente a continuación.

## ES 2 356 982 T3

El método para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención comprende:

someter tetrahidrofurano y neopentilglicol a una reacción de copolimerización de un catalizador de heteropoliácido, llevándose a cabo la reacción de copolimerización continuamente en presencia de agua en un reactor de copolimerización continuo mientras se alimenta continuamente el tetrahidrofurano y neopentilglicol a un reactor de copolimerización continuo y mientras se elimina completamente el agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización, de modo que la cantidad de agua se ajusta hasta un nivel en el cual se forma un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahidrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso, en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso que comprende una solución de un catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3,

en donde la reacción de copolimerización continua continúa mientras se mantiene un sistema de reacción de dos fases, para formar así una mezcla de reacción de copolimerización que comprende una fase orgánica, formada por la reacción, que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000 y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso formada por la reacción;

separar la fase orgánica formada por la reacción que contiene el copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha mezcla de reacción de copolimerización; y

separar y purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la fase orgánica formada por la reacción.

El tetrahidrofurano (THF) y el neopentilglicol (NPG) son materias primas para el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención. El copolímero de la presente invención está compuesto por estos dos monómeros, pero puede contener una pequeña cantidad de otros comonómeros de tipo éter. Ejemplos de otros comonómeros incluyen 3-metiltetrahidrofurano, óxido de 1,2-propileno, 3-metiloxetano y similares. En dicho copolímero de oxitetrametilenglicol, la relación de copolimerización de un comonómero distinto de NPG es la misma que la de NPG, a saber 6 a 30%mol.

El heteropoliácido utilizado como catalizador de polimerización en la presente invención es un ácido obtenido por la condensación de un óxido de al menos una especie de metal seleccionada del grupo que consiste en molibdeno (Mo), tungsteno (W) y vanadio (V), y un oxiácido de otros elementos, tales como fósforo (P), silicio (Si), arsénico (As), germanio (Ge), boro (B), titanio (Ti), cerio (Ce) y cobalto (Co). La relación atómica de las especies de metal (uno o más de los metales seleccionados del grupo que consiste en Mo, W y V) contenidas en el heteropoliácido con otros elementos en el heteropoliácido es de 2,5 a 12.

El heteropoliácido puede estar en forma de un ácido de Brønsted o una sal del mismo. Ejemplos específicos de heteropoliácidos y sales de los mismos incluyen ácido fosfomolibdico, ácido fosfotungstico, ácido fosfomolibdotungstico, ácido fosfomolibdovanádico, ácido fosfomolibdotungsto-vanádico, ácido fosfotungstovanádico, ácido fosfomolibdóniobico, ácido silicotungstico, ácido silicomolibdico, ácido silicomolibdotungstico, ácido silicomolibdotungsto-vanádico, ácido germanotungstico, ácido borotungstico, ácido boromolibdico, ácido boromolibdotungstico, ácido boromolibdovanádico, ácido boromolibdotungstovanádico, ácido cobaltmolibdico, ácido cobaltungstico, ácido arsenomolibdico, ácido arsenotungstico, ácido titanomolibdico y ácido ceromolibdico y sales metálicas de los mismos. Un heteropoliácido es un oxiácido obtenido por condensación de un óxido de al menos una especie de metal seleccionada del grupo que consiste en Mo y W, y un oxiácido de al menos un elemento seleccionado de P y Si.

En la presente invención, la reacción de copolimerización se realiza continuamente en presencia de agua en una reacción de copolimerización continua mientras que se alimenta continuamente tetrahidrofurano y neopentilglicol en el reactor de copolimerización continua y mientras se elimina continuamente el agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización de forma tal que la cantidad de agua se ajuste hasta un nivel en donde se forma un sistema de reacción de dos fases. El sistema de reacción de dos fases comprende una fase orgánica que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahidrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso (en adelante, frecuentemente denominada simplemente "fase catalizadora") que comprende una solución de un catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3.

En general, un heteropoliácido anhidro es moderadamente soluble en un THF anhidro, pero muy soluble es un disolvente mixto preparado agregando una pequeña cantidad de agua a THF. Puede mezclarse agua, THF y un heteropoliácido mientras se ajustan las cantidades de agua, THF y heteropoliácido hasta valores dentro de los respectivos rangos en donde la mezcla resultante se convierte en una solución de heteropoliácido, para obtener así una fase catalizadora que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3. La razón por la cual el sistema de reacción utilizado en la presente invención se separa en dos fases, a saber una fase orgánica y una fase catalizadora, no está completamente dilucidada, pero se considera que una pequeña cantidad de agua se coordina con el heteropoliácido.

Cuando el peso específico de la fase catalizadora es menos de 1,8, la velocidad de polimerización es notoriamente más baja y el tiempo de retención en el reactor de polimerización se vuelve notoriamente largo. Como resultado, el copolímero de oxitetrametilenglicol producido tiene una amplia distribución de peso molecular y exhibe una tempe-

ratura de transición vítrea alta. Por consiguiente, se prefiere que la fase catalizadora tenga un peso específico alta, especialmente un peso específico de 1,9 o más. Sin embargo, cuando el peso específico de la fase catalizadora excede 2,3, una parte del catalizador de heteropoliácido contenido en la fase catalizadora se precipita y la fase catalizadora se convierte en una suspensión. El catalizador de heteropoliácido precipitado (solidificado) se mueve rápidamente entre la fase catalizadora y la fase orgánica, elevando así la actividad catalítica en la fase orgánica. Como resultado, se vuelve difícil producir un copolímero que tenga una distribución de peso molecular estrecha que se obtiene mediante el uso de un catalizador en el estado líquido. Además, dado que solamente los grupos ácidos en la superficie del heteropoliácido sólido exhiben actividad catalítica, la precipitación de una gran cantidad de heteropoliácido disminuye el número efectivo de grupos ácidos, provocando una disminución de la velocidad de reacción.

Hay una correlación entre el peso específico de la fase catalizadora en el sistema de reacción y la cantidad de agua coordinada con el heteropoliácido. Cuando la fase catalizadora se produce utilizando un heteropoliácido en el cual la cantidad de agua coordinada con el mismo es de 6 moles por mol del heteropoliácido, el peso específico de la fase catalizadora a temperatura ambiente se vuelve de 1,6 a 1,7. Por lo tanto, con el fin de obtener una fase catalizadora que tenga un peso específico de 1,8 o más, la cantidad de agua coordinada con el heteropoliácido debe ser de menos de 6 moles por mol del heteropoliácido. Cabe destacar que el peso específico de la fase catalizadora no se determina únicamente por la cantidad de agua coordinada con el heteropoliácido y que el peso específico de la fase catalizadora también está influenciada por la cantidad de NPG contenido en el sistema de reacción y la temperatura del sistema de reacción. En cualquier caso, en las condiciones de polimerización empleadas en la presente invención, para obtener una fase catalizadora que tenga un peso específico de 1,8 o más, la cantidad de agua coordinada con el heteropoliácido debe ser menos de 6 moles por mol del heteropoliácido.

En la presente invención, la concentración de NPG de la fase orgánica se mantiene a 0,05 a 3,5% en peso. Más adelante en la presente se explican detalladamente los efectos de mantener la concentración de NPG de la fase orgánica en un valor constante.

En la reacción de polimerización de la presente invención, los polímeros se elongan por medio de una reacción complicada que implica una ocurrencia simultánea de múltiples reacciones, tales como una polimerización catiónica viva de THF, una reacción de terminación de la polimerización catiónica viva por medio del grupo hidroxilo de NPG y una reacción de copolimerización que comprende una condensación de deshidratación entre un grupo hidroxilo de una unidad de THF terminal y un grupo hidroxilo de una unidad de NPG terminal o monómero de NPG. Cuando la reacción de polimerización se realiza en condiciones en donde una cadena de polímero que consiste en THF (es decir, la región en el copolímero que consiste en THF (región de homopolímero de THF)), que se produce por medio de una polimerización catiónica viva, tiene una distribución de peso molecular amplia, el copolímero de oxitetrametilenglicol final contiene una cadena de polímero de peso molecular alto que tiene una región de homopolímero de THF larga y una cadena de polímero de peso molecular medio a bajo que tiene una región corta de homopolímero de THF. Por lo tanto, la distribución de peso molecular del copolímero de oxitetrametilenglicol entero refleja el largo de la región de homopolímero de THF, y las cadenas de polímero que tienen pesos moleculares diferentes contendrán básicamente la misma cantidad en moles de NPG.

Para producir un copolímero que tiene la composición antemencionada, es necesario realizar selectivamente la polimerización catiónica viva de THF. Específicamente, el copolímero mencionado anteriormente se obtiene solamente manteniendo la concentración de NPG de la fase orgánica a un valor constante en el rango de 0,05 a 3,5% en peso. Se considera que una cantidad apropiada de NPG funciona como un surfactante para el homopolímero de THF en la fase catalizadora, y esto permite que un homopolímero de THF resida en la fase catalizadora.

La concentración de NPG de la fase orgánica debe mantenerse dentro del rango de 0,05 a 3,5% en peso, y se prefiere que la concentración de NPG sea de 0,1 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso. Cuando la concentración de NPG se mantiene dentro del rango antemencionado, hay una reducción relativa en la relación de copolimerización de NPG de las cadenas de polímero de peso molecular alto. Cuando la concentración de NPG de la fase orgánica es menos de 0,05% en peso, es imposible producir un copolímero de oxitetrametilenglicol que tenga una relación de copolimerización de NPG de 6% en peso o más y, de ese modo, el copolímero de oxitetrametilenglicol exhibe un punto de fusión alto y temperatura de transición vítrea alta.

Por otro lado, cuando la concentración de NPG de la fase orgánica es 3,5% en peso o más, NPG provoca básicamente la terminación de la polimerización catiónica viva de THF, y solo se producen cadenas de polímero que tienen una región de polímero de THF muy corta. Como resultado, la distribución de peso molecular de la región de homopolímero de THF se hace muy estrecha, y la relación de copolimerización de NPG de las cadenas de polímero de peso molecular alto en la distribución de peso molecular del copolímero de oxitetrametilenglicol se vuelve relativamente alta. Como se explica anteriormente, en las cadenas de polímero de peso molecular alto, la temperatura de transición vítrea pasa ser mínima cuando la relación de copolimerización de NPG es relativamente baja, y la temperatura de transición vítrea del copolímero de oxitetrametilenglicol entero puede bajarse reduciendo la relación de copolimerización de las cadenas de polímero de peso molecular alto.

En el método de la presente invención, el agua que es derivada durante la reacción de copolimerización se elimina del reactor de copolimerización continua. En una reacción continua, cuando el agua derivada no es eliminada del sistema de reacción, la cantidad de agua contenida en el sistema de reacción aumenta y disminuye el peso específico de la fase catalizadora, haciendo así que la fase orgánica y la fase catalizadora se vuelvan uniformes (es decir, el

## ES 2 356 982 T3

sistema de reacción forma un sistema de reacción de fase única en vez de un sistema de reacción de dos fases). Por lo tanto, el agua derivada durante la reacción de copolimerización debe eliminarse del sistema de reacción con el fin de mantener el peso específico de la fase catalizadora en un valor constante.

5 A continuación se realiza una explicación de un método para eliminar el agua derivada durante la reacción de copolimerización.

Dado que el método de la presente invención comprende una reacción de copolimerización continua, el agua derivada debe eliminarse continuamente del sistema de reacción. El método empleado en la presente invención para  
10 eliminar el agua del sistema de reacción es un método en el cual el agua y el THF se eliminan por destilación azeotrópicamente del sistema de reacción y el THF se devuelve a la mezcla de reacción en una cantidad que es equivalente a la cantidad de THF eliminado por destilación azeotrópica. En este caso, la destilación azeotrópica de agua y THF puede realizarse utilizando el sistema que se muestra en la Fig. 2, en donde la fase gaseosa que contiene el vapor azeotrópico se quita del sistema de reacción o alternativamente utilizando el sistema que se muestra en la Fig. 3, en donde  
15 el sistema de reacción se separa en la fase orgánica y la fase catalizadora, seguida del retiro del vapor azeotrópico de agua y THF.

En el método en el cual el agua y el THF se eliminan por destilación azeotrópica de un sistema de reacción que contiene la fase orgánica y la fase catalizadora, dado que la fracción en moles de agua en la fase catalizadora es mayor  
20 que la fracción en moles de agua en la fase orgánica, la fracción en moles de agua en el total de la fase orgánica y la fase catalizadora es mayor que la fracción en moles de la fase orgánica. Por lo tanto, se considera que este método exhibe una eficiencia de eliminación de agua más alta que un método en el cual una fase orgánica se separa de una fase catalizadora y el agua se elimina de la fase orgánica separada. Además, en este método, una disminución de la presión interna del reactor para reducir el punto de ebullición del agua es efectiva para mejorar la velocidad de retiro  
25 del agua. Sin embargo, cuando el agua en el sistema de reacción que comprende la fase orgánica y la fase catalizadora se elimina con THF por destilación azeotrópica, puede hacerse difícil un control preciso de la temperatura de reacción cuando la eliminación de agua se lleva a cabo a una velocidad de reacción alta de forma tal que el calor latente de vaporización necesario para la destilación azeotrópica afecta adversamente la temperatura de reacción.

30 Para eliminar el agua manteniéndose al mismo tiempo las condiciones de reacción de polimerización estable, es preferible que el sistema de reacción se separe en la fase orgánica y la fase catalizadora y, entonces, la mezcla azeotrópica de agua y THF se quita de la fase orgánica. En este método, se prefiere que una parte de la fase orgánica que se quita del sistema de reacción se devuelva al sistema de reacción para lograr un tiempo de retención predeterminado.

35 En la presente invención, la reacción de copolimerización se desarrolla en un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica y una fase catalizadora, y la mayor parte de la reacción de copolimerización se desarrolla en la fase catalizadora. Para aumentar la velocidad de la reacción, es necesario aumentar la eficiencia de contacto entre la fase orgánica que contiene THF y NPG que son los monómeros de materia prima y la fase catalizadora que es el sitio de reacción de polimerización. En la presente invención, la velocidad de reacción se aumenta controlando  
40 apropiadamente la forma del reactor y la eficiencia de agitación para mejorar la eficiencia de contacto.

A continuación se da una explicación con respecto a la forma del reactor de polimerización continuo y la eficiencia de agitación.

45 El reactor de polimerización continua utilizado en la presente invención puede estar equipado o no con una compuerta en la pared interior del reactor. Se prefiere que el reactor de polimerización esté equipado con una compuerta. Con respecto al contenido líquido en el reactor de polimerización, el valor  $L/D$  (en donde  $L$  representa la profundidad del contenido de líquido en el reactor de polimerización y  $D$  representa el diámetro del reactor de polimerización) está preferiblemente en el rango de 0,5 a 10, más preferiblemente de 1 a 3.

50 No hay limitación particular con respecto a la morfología del propulsor. Por ejemplo, el propulsor se selecciona de un propulsor de ancla, una turbina, un impulsor, una paleta de hoja plana, una paleta de hoja curvada, un propulsor tipo Pfaudler, y un propulsor tipo Bulmarzin, preferiblemente de un propulsor de ancla, una turbina, un impulsor y paletas. Los propulsores pueden tener una pala angulada o pala articulada. El ancho de las palas varía en gran medida dependiendo del tipo (morfología) del propulsor, y no está particularmente limitado. La cantidad de palas conectadas con el eje del propulsor generalmente es de 1 a 10, generalmente de 1 a 3.

Sin embargo, un propulsor que tiene más de diez palas y un propulsor que tiene solamente una pala puede utilizarse sin causar problemas. Con respecto al tamaño del propulsor, se prefiere que el valor  $d/D$  (en donde  $d$  representa el diámetro de la pala del propulsor, que es dos veces mayor que el largo de la pala del propulsor; y  $D$  representa el diámetro del reactor de polimerización) sea de 0,1 a 0,95, preferiblemente de 0,3 a 0,8. El rango preferido de la velocidad de revolución del agitador varía en gran medida dependiendo de la estructura del propulsor. Por lo tanto, la velocidad de revolución del agitador es controlada de acuerdo con las estructuras del reactor y propulsor para proporcionar una fuerza motriz ( $P$ ) dentro del rango deseado. Básicamente, se prefiere que el propulsor tenga una estructura de forma  
65 que se obtenga una fuerza motriz por una velocidad de revolución lenta.

Un método para mejorar la eficiencia de agitación del reactor de polimerización es aumentar la fuerza motriz. Una eficiencia de agitación excelente se logra cuando la fuerza motriz ( $P/V$ ) aplicada al líquido por volumen de unidad de

## ES 2 356 982 T3

la misma (en donde P representa la fuerza motriz (kW) aplicada al líquido en el reactor y V representa el volumen ( $m^3$ ), del líquido en el reactor) es 0,1 o más. Dado que un aumento del valor de P/V resulta en un aumento de la velocidad de la reacción, se prefiere que el valor de P/V sea lo más alto posible.

5 Sin embargo, no se logra una mejora adicional cuando el valor de P/V se hace mayor a 6.

Asimismo, para mejorar la eficiencia de agitación del sistema de reacción, se prefiere que la relación de volumen de la fase catalizadora con el volumen del líquido en el reactor (CV/V) (en donde CV representa el volumen de la fase catalizadora en el reactor y V representa el volumen de líquido en el reactor) es de 0,1 a 0,9. En la reacción de polimerización continua de la presente invención, cuando el valor CV/V es alto, puede lograrse una reacción de polimerización satisfactoria aun cuando el tiempo de retención (V/F) de los monómeros de materia prima (THF y NPG) en el reactor (en donde V representa el volumen ( $m^3$ ) del líquido en el reactor y F representa la velocidad ( $m^3$ /hora) de alimentación de materias primas al reactor) es corto.

15 En el método de la presente invención para producir un copolímero de oxitetrametilenglicol, la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reacción se suprime hasta un nivel lo más bajo posible para evitar la decoloración del copolímero de oxitetrametilenglicol que es causada por la presencia de oxígeno durante la reacción de polimerización. Específicamente, la concentración de oxígeno del sistema de reacción es de preferiblemente 1000 ppm o menos, y la baja concentración de oxígeno puede lograrse realizando una reacción de polimerización en una atmósfera de un gas inerte, tal como gas de nitrógeno, gas de helio, gas de argón y gas de neón.

Una mezcla de reacción de copolimerización obtenida de la manera antemencionada puede dejarse reposar hasta después de la terminación de la reacción de polimerización para efectuar así una separación de la mezcla de reacción en una fase orgánica formada por la reacción que contiene el copolímero de oxitetrametilenglicol y una fase catalizadora, y solamente la fase orgánica formada por la reacción puede recuperarse para eliminar así una gran parte del catalizador de polimerización contenido en la mezcla de reacción. Sin embargo, dado que la fase orgánica formada por la reacción contiene monómeros de materia prima sin reaccionar y una pequeña cantidad del catalizador, se prefiere que se realice una separación y purificación adicional del copolímero. No hay limitación particular al método para separar y purificar el copolímero y el copolímero puede purificarse por cualquier método convencional. Por ejemplo, puede hacerse uso del método de purificación empleado en la técnica anterior, tal como la memoria descriptiva en trámite de solicitud de Patente Japonesa sin examinar Nos. Sho 60-203633, Sho 61-120830, Sho 61-123630, Hei 6-87951, Hei 9-291147, Hei 10-87811, Hei 10-87812 y Hei 10-87813.

35 A continuación se explica un ejemplo de un proceso de purificación que puede realizarse después de producir un copolímero mediante el método de la presente invención.

La fase orgánica que se separa de la fase catalizadora se somete a destilación para eliminar así una porción de THF restante en la fase orgánica. Se prefiere que la temperatura para eliminar por destilación el THF se encuentre en el rango de 40 a 100°C. Dado que también se disuelve una pequeña cantidad del catalizador de polimerización en la fase orgánica, la exposición de la fase orgánica a altas temperaturas durante un largo tiempo puede causar problemas, tales como la despolimerización de una terminal de THF del copolímero de oxitetrametilenglicol, y la incorporación del NPG sin reaccionar en el copolímero de oxitetrametilenglicol por medio de la condensación de deshidratación entre una parte del NPG sin reaccionar y el copolímero de oxitetrametilenglicol. Por lo tanto, la destilación de THF preferiblemente se realiza a una temperatura relativamente baja que no es mayor a 70°C, más preferiblemente 50 a 60°C. Además, un rango óptimo de la presión de destilación puede variar levemente dependiendo del área de transferencia de calor y el tiempo de retención en el sistema de reacción, pero la presión de destilación está preferiblemente en el rango de 0,1 a 5 atm.

Además, se prefiere que el grado de vacío sea de 200 Torr o más para mantener la temperatura del medio de enfriamiento para enfriar y condensar el THF destilado a temperatura ambiente o superior, y el grado de vacío de 600 Torr o menos se prefiere para mejorar la velocidad de destilación. Por lo tanto, la destilación de THF preferiblemente se realiza a 200 o 600 Torr.

55 A continuación, un hidrocarburo saturado que tiene 6 a 10 átomos de carbono (hidrocarburo  $C_6$ - $C_{10}$  saturado) se agrega a la fase orgánica para eliminar así el catalizador residual. Preferiblemente, se utiliza un hidrocarburo  $C_6$ - $C_{10}$  saturado para eliminar el catalizador, y los ejemplos de dichos hidrocarburo saturados incluyen ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclónonano, ciclodecano, metilciclopentano, metilciclohexano, 2-etilhexano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano. Después de la adición del hidrocarburo saturado a la fase orgánica, la fase orgánica tiene la siguiente composición: 10 a 60% en peso de un copolímero de oxitetrametilenglicol, 1 a 30% en peso de THF y 10 a 89% en peso de un hidrocarburo saturado. Un hidrocarburo saturado se utiliza como un disolvente pobre para insolubilizar el catalizador de heteropoliácido en el copolímero de oxitetrametilenglicol.

65 Sin embargo, cuando el copolímero de oxitetrametilenglicol se mezcla solamente con un hidrocarburo saturado, el copolímero y el hidrocarburo saturado se separan en dos fases líquidas y el hidrocarburo saturado no puede exhibir un efecto satisfactorio como un disolvente pobre. Para resolver este problema, el THF que es un buen disolvente para el catalizador se utiliza en una cantidad tal que las funciones de THF como surfactante para evitar la separación de fases del copolímero de oxitetrametilenglicol y el hidrocarburo saturado. Por lo tanto, se prefiere que el THF residual esté contenido en la fase orgánica en una cantidad mínima que evite la separación de fases del hidrocarburo saturado

y el copolímero de oxitetrametilenglicol. El hidrocarburo saturado se utiliza en una cantidad que no es menos que el peso del copolímero de oxitetrametilenglicol de forma tal que el hidrocarburo saturado funcione efectivamente como disolvente pobre para el catalizador y la cantidad de hidrocarburo saturado sea suficiente para eliminar el catalizador.

5 Solo una muy pequeña cantidad de fase catalizadora se separa de la fase orgánica por la adición del hidrocarburo saturado y, por lo tanto, una porción de la fase catalizadora separada se mezcla con la fase orgánica.

10 Por lo tanto, se prefiere que la fase orgánica se filtre a través de un filtro que tiene un diámetro de poro de  $1 \mu\text{m}$  o menos. Se utiliza un filtro que tiene un diámetro de poro de  $0,5 \mu\text{m}$  o menos para filtrar la fase catalizadora más eficientemente.

Después del proceso de filtración, la cantidad del catalizador que permanece en el copolímero de oxitetrametilenglicol se vuelve de 100 ppm o menos. Para reducir más el contenido de catalizador del copolímero de oxitetrametilenglicol, la fase orgánica puede ponerse en contacto con un adsorbente sólido, tal como un carbono activado, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de cerio, óxido de circonia, alúmina y alúmina de sílice. El tratamiento con el adsorbente se lleva a cabo a una temperatura en donde no ocurre ni solidificación ni ebullición de la fase orgánica. En general, el tratamiento con un adsorbente se lleva a cabo a  $-30$  a  $100^\circ\text{C}$ , preferiblemente a  $0$  a  $67^\circ\text{C}$ , más preferiblemente a  $15$  a  $50^\circ\text{C}$ . La cantidad de catalizador residual en el copolímero de oxitetrametilenglicol puede reducirse hasta 10 ppm o menos tratando la fase orgánica con un adsorbente sólido. Un carbono activado se utiliza preferiblemente como adsorbente sólido para eliminar el catalizador. La fase orgánica resultante que comprende el copolímero de oxitetrametilenglicol es una mezcla que contiene adicionalmente THF y NPG que son monómeros de materia prima y un hidrocarburo saturado utilizado para eliminar el catalizador. Dicha mezcla puede someterse al método de purificación mencionado a continuación para eliminar THF, NPG y el hidrocarburo saturado. Alternativamente, la mezcla puede someterse al método de purificación después de eliminar el THF por destilación. Cuando el THF se elimina por destilación de la mezcla, la mezcla resultante se separa en una fase de hidrocarburo saturado y una fase de copolímero de oxitetrametilenglicol, y la fase de hidrocarburo saturado puede eliminarse de la fase de copolímero de oxitetrametilenglicol. La fase de copolímero de oxitetrametilenglicol obtenida de ese modo es una solución que contiene 30 a 70% de un copolímero de oxitetrametilenglicol, 0,02 a 10% de NPG y 30 a 70% de un hidrocarburo saturado. El NPG y el hidrocarburo saturado contenidos en dicha solución pueden eliminarse no solamente mediante el método de purificación mencionado más adelante, sino también mediante los métodos de purificación convencionales, tal como un método descrito en la memoria descriptiva en trámite de la Solicitud de Patente Japonesa sin examinar Nos. Hei 9-291147, Hei 10-87813 y Hei 1-92221. Sin embargo, se prefiere que la purificación se lleve a cabo mediante el método de purificación que comprende someter la mezcla de reacción a destilación continua en presencia de tetrahydrofurano nuevo a una temperatura de  $80$  a  $160^\circ\text{C}$  bajo una presión de  $5$  a  $760$  Torr, agregándose el tetrahydrofurano en una cantidad que no es menos que el peso del diol sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción, para así eliminar por destilación el diol sin reaccionar de la mezcla de reacción junto con el tetrahydrofurano agregado. Mediante el uso de este método, es posible separar el NPG sin reaccionar sin causar la solidificación de NPG en un sistema de condensación y similar, y el NPG separado puede reciclarse en el sistema de copolimerización. Además, el copolímero de oxitetrametilenglicol es térmicamente estable debido a que contiene solamente una pequeña cantidad de componentes de peso molecular bajo que se descomponen fácilmente con calor.

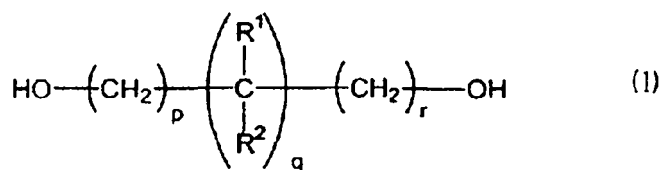
El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido por medio del método de la presente invención exhibe propiedades a bajas temperaturas ampliamente mejoradas debido a, por ejemplo, un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea baja. Por lo tanto, las fibras elásticas (por ejemplo, una fibra elástica de poliéster, una fibra elástica de poliuretano y similar), una resina de poliuretano, un elastómero de poliéster y similares que tienen excelentes propiedades a bajas temperaturas pueden producirse utilizando el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención.

50 Asimismo, se observa que por medio del método de la presente invención, pueden producirse otros copolímeros de oxitetrametilenglicol que tengan excelentes propiedades a bajas temperaturas substituyendo otro diol por NPG.

Se prefiere que el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención se purifique por medio del siguiente método para purificar un copolímero de oxitetrametilenglicol, obtenido copolimerizando el tetrahydrofurano y un diol representado por la siguiente fórmula (1):

55

60



65

en donde cada uno de  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  independientemente representan un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, y cada uno de  $p$ ,  $q$  y  $r$  independientemente representan un número entero de 0 a 6, con la condición de que la suma de  $p$ ,  $q$  y  $r$  no sea menos de 2, de la mezcla de reacción de copolimerización que comprende un copolímero de oxitetrametilenglicol y el diol sin reaccionar, que comprende someter la mezcla

## ES 2 356 982 T3

de reacción a destilación continua en presencia de tetrahidrofurano nuevo a una temperatura de 80 a 160°C bajo una presión de 5 a 760 Torr, agregándose el tetrahidrofurano nuevo en una cantidad que no es menos que el peso del diol sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción, para así eliminar por destilación del diol sin reacción de la mezcla de reacción junto con el tetrahidrofurano agregado.

5

Como se explicó anteriormente, la característica esencial del método de purificación para un copolímero de oxitetrametilenglicol reside en la eliminación de un diol sin reaccionar. Por medio del método de purificación mencionado anteriormente, es posible eliminar un diol de un copolímero de oxitetrametilenglicol la primera vez sin causar la obstrucción de un tubo de condensación y un conducto, aun cuando el diol se solidifica a aproximadamente temperatura ambiente. Asimismo, un diol que se separa por medio del método de purificación de la presente invención puede reciclarse fácilmente en el sistema de reacción de copolimerización.

10

El método de purificación preferido en la presente invención es un método para purificar un copolímero de oxitetrametilenglicol, obtenido copolimerizando el tetrahidrofurano y un diol representado por la fórmula (1) anterior, de una mezcla de reacción de copolimerización que comprende un copolímero de oxitetrametilenglicol y el diol sin reaccionar. La mezcla de reacción de copolimerización que puede someterse al método de purificación preferido en la presente invención es una mezcla de reacción obtenida sometiendo el tetrahidrofurano y un diol representado por la fórmula (1) anterior a una reacción de copolimerización utilizando un catalizador de ácido inorgánico, y el componente principal de la mezcla de reacción es un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 5.000.

15

20

La mezcla de reacción de copolimerización que puede someterse al método de purificación se explica más adelante.

25

Ejemplos específicos de un diol representado por la fórmula (1) anterior incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-metilbutano-1,4-diol, 1,7-heptanodiol y 1,8-octanodiol. El diol puede utilizarse individualmente o en combinación. Entre los dioles mencionados anteriormente, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, neopentilglicol, 2-metilbutano-1,4-diol, 1,6-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,4-hexanodiol, 1,3-hexanodiol y 1,2-hexanodiol que son dioles que tienen 2 a 6 átomos de carbono tienen un punto de ebullición relativamente bajo, de forma tal que estos dioles pueden recuperarse fácilmente por destilación.

30

No hay una limitación particular con respecto al ácido inorgánico utilizado para obtener la mezcla de reacción siempre que el ácido inorgánico exhiba las propiedades de un ácido de Brønsted o un ácido de Lewis. Un ácido inorgánico que es el más adecuado para el catalizador es un heteropoliácido. Un heteropoliácido es un ácido obtenido por la condensación de un óxido de al menos una especie de metal seleccionado del grupo que consiste en molibdeno (Mo), tungsteno (W) y vanadio (V) y un oxiácido de otros elementos, tales como fósforo (P), silicio (Si), arsénico (As), germanio (Ge), boro (B), titanio (Ti), cerio (Ce) y cobalto (Co). La relación atómica de las especies de metal (uno o más de los metales seleccionados del grupo que consiste en Mo, W y V) contenidas en el heteropoliácido con otros elementos en el heteropoliácido es 2,5 a 12.

35

40

El heteropoliácido puede estar en la forma de un ácido de Brønsted o una sal del mismo. Ejemplos específicos de heteropoliácidos y sales de los mismos incluyen ácido fosfomolibdico, ácido fosfotungstico, ácido fosfomolibdotungstico, ácido fosfomolibdovanádico, ácido fosfomolibdotungsto-vanádico, ácido fosfotungstovanádico, ácido fosfomolibdoniobico, ácido silicotungstico, ácido silicomolibdico, ácido silicomolibdotungstico, ácido silicomolibdotungsto-vanádico, ácido germanotungstico, ácido borotungstico, ácido boromolibdico, ácido boromolibdotungstico, ácido boromolibdovanádico, ácido boromolibdotungstovanádico, ácido cobaltolibdico, ácido cobaltotungstico, ácido arsenomolibdico, ácido arsenotungstico, ácido titanolibdico y ácido ceromolibdico, y sales metálicas de los mismos.

50

Para llevar a cabo la reacción de copolimerización, se utiliza un ácido inorgánico como un catalizador de polimerización, THF y un diol como monómeros de materia prima y un terminador de reacción. Ejemplos específicos de terminadores de reacción incluyen agua y un diol que es un monómero copolimerizador.

55

La reacción de copolimerización se lleva a cabo en un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica que comprende una solución de un diol en tetrahidrofurano, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso (en adelante, denominada "fase catalizadora") que comprende una solución de un catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3. El copolímero de oxitetrametilenglicol producido por la reacción de copolimerización se disuelve en la fase orgánica.

60

El ácido inorgánico utilizado como catalizador es moderadamente soluble en un THF anhidro, pero muy soluble en un disolvente mixto preparado agregando una pequeña cantidad de agua a THF. La razón por la cual el ácido inorgánico es soluble en un disolvente mezclado de THF y agua no está completamente dilucidada, pero se considera que una pequeña cantidad de agua se coordina con el ácido inorgánico. El sistema de reacción se separa en un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase inorgánica y una fase de tetrahidrofurano/ácido inorgánico acuoso que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3 ajustando las cantidades de agua, un diol, THF y similar que están presentes en el sistema de reacción.

65



## ES 2 356 982 T3

La reacción de copolimerización para producir un copolímero de oxitetrametilenglicol puede llevarse a cabo en un modo discontinuo o un modo continuo.

No hay una limitación particular con respecto a la temperatura para la reacción de copolimerización siempre que la reacción de copolimerización se desarrolle a esta temperatura. Sin embargo, para incorporar 2 o más moléculas de diol en una cadena de copolímero, generalmente es necesaria una reacción de deshidratación. Para llevar a cabo la reacción de deshidratación, es necesario llevar a cabo la reacción de copolimerización a una alta temperatura que no sea inferior a 50°C. Asimismo, para evitar la descomposición por calor de un diol y la despolimerización del copolímero de oxitetrametilenglicol producido, se prefiere que la temperatura de reacción no sea más de 100°C. Especialmente cuando la reacción de copolimerización se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 55 a 80°C, se suprime la descomposición por calor de un diol y la despolimerización del copolímero de oxitetrametilenglicol producido, y la copolimerización puede llevarse a cabo en condiciones de baja presión.

Asimismo, cuando 2 o más moléculas de diol se incorporan en una cadena de copolímero, la velocidad de la reacción puede mejorarse quitando el agua derivada por la reacción del sistema de reacción. Con respecto al método para quitar el agua del sistema de reacción, puede mencionarse un método en el cual el vapor azeotrópico de agua y THF se eliminan por destilación del sistema de reacción y el THF en una cantidad que es equivalente a la cantidad de THF eliminada por la destilación azeotrópica se devuelve a la mezcla de reacción. Este proceso de retiro de agua puede llevarse a cabo de un modo continuo o de modo intermitente, pero desde el punto de vista de la facilidad de realización de la operación de polimerización, el vapor de agua/THF se quita continuamente del sistema de reacción mientras que se alimenta simultánea y continuamente el THF que contiene solo una pequeña cantidad de agua al sistema de reacción.

En este método, la destilación azeotrópica de agua y THF puede llevarse a cabo quitando la fase gaseosa compuesta por el vapor azeotrópico del sistema de reacción o separando el sistema de reacción en la fase catalizadora y la fase orgánica, seguida del retiro del vapor azeotrópico de agua y THF de la fase orgánica separada.

En el método en el cual el agua y el THF se eliminan por destilación azeotrópica de un sistema de reacción que contiene la fase orgánica y la fase catalizadora, dado que la fracción en moles de agua en la fase catalizadora es mayor que la fracción en moles de agua en la fase orgánica, la fracción de agua en el total de la fase orgánica y la fase catalizadora es mayor que la fracción en moles de la fase orgánica. Por lo tanto, se considera que este método exhibe una eficiencia de eliminación de agua más alta que un método en el cual la fase orgánica se separa de la fase catalizadora y luego el agua se elimina de la fase orgánica separada. Además, en este método, una disminución de la presión interna del reactor para reducir el punto de ebullición del agua es efectiva para mejorar la velocidad de retiro del agua. Sin embargo, en un método en el cual el agua en el sistema de reacción que comprende la fase orgánica y la fase catalizadora se elimina con THF por destilación azeotrópica, puede hacerse difícil un control preciso de la temperatura de reacción cuando la eliminación de agua se lleva a cabo a una velocidad de reacción alta de forma tal que el calor latente de vaporización necesario para la destilación azeotrópica afecta adversamente la temperatura de reacción.

Para eliminar el agua mientras se mantienen las condiciones de reacción de polimerización estable, es preferible que el sistema de reacción se separe en la fase orgánica y la fase catalizadora y, entonces, la mezcla azeotrópica de agua y THF se quita de la fase orgánica. En este método, se prefiere que una parte de la fase orgánica que se quita del sistema de reacción se devuelva al sistema de reacción para lograr un tiempo de retención predeterminado.

Para producir un copolímero de oxitetrametilenglicol, la cantidad de oxígeno presente en el sistema de reacción se suprime hasta un nivel lo más bajo posible para evitar la decoloración del copolímero de oxitetrametilenglicol que es causada por la presencia de oxígeno durante la reacción de polimerización. Específicamente, la concentración de oxígeno del sistema de reacción es preferiblemente 1000 ppm o menos, y la baja concentración de oxígeno puede lograrse realizando una reacción de polimerización en una atmósfera de un gas inerte, tal como gas de nitrógeno, gas de helio, gas de argón y gas de neón.

Una mezcla de reacción de copolimerización obtenida de la manera antemencionada se deja reposar hasta después de la finalización de la reacción de polimerización, ocurre una separación de fases de la mezcla de reacción en una fase orgánica formada por la reacción que contiene el copolímero de oxitetrametilenglicol y una fase catalizadora. Si solamente se recupera de este modo la fase orgánica formada por la reacción, puede eliminarse una gran parte del catalizador de polimerización contenida en la mezcla de reacción. Sin embargo, debido a que la fase orgánica formada por la reacción contiene una pequeña cantidad del catalizador, se prefiere que el catalizador residual se elimine antes de llevar a cabo el método de purificación de la presente invención. A continuación, un método para preparar una mezcla de reacción que puede someterse al método de purificación se explica en un ejemplo.

La fase orgánica que se separa de la fase catalizadora se somete a destilación para eliminar así una porción del THF restante en la fase orgánica. Se prefiere que la temperatura para eliminar por destilación el THF se encuentre en el rango de 40 a 100°C. Dado que también se disuelve una pequeña cantidad del catalizador de polimerización en la fase orgánica, la exposición de la fase orgánica a altas temperaturas durante un largo tiempo puede causar problemas, tales como la despolimerización de una terminal de THF del copolímero de oxitetrametilenglicol y la incorporación del diol sin reaccionar en el copolímero de oxitetrametilenglicol por medio de la condensación de deshidratación entre una parte del diol sin reaccionar y el copolímero de oxitetrametilenglicol. Por lo tanto, la destilación de THF se lleva

## ES 2 356 982 T3

a cabo preferiblemente a una temperatura relativamente baja, es decir, una temperatura que no es de más de 70°C, más preferiblemente de 50 a 60°C. Además, un rango óptimo de la presión de destilación puede variar levemente dependiendo del área de transferencia de calor y el tiempo de retención de THF en el sistema de reacción, pero, en general, la presión de destilación está preferiblemente en el rango de 0,1 a 5 atm. Además, se prefiere que el grado de vacío sea 200 Torr o más para mantener la temperatura del medio de enfriamiento para enfriar y condensar el THF destilado a temperatura ambiente o superior, y el grado de vacío de 600 Torr o menos se prefiere para mejorar la velocidad de destilación. Por lo tanto, la destilación de THF preferiblemente se realiza bajo 200 o 600 Torr.

Posteriormente, se elimina el catalizador residual contenido en la fase orgánica. No hay una limitación particular con respecto al método para eliminar el catalizador residual, y puede mencionarse un método que utiliza una columna para eliminar el catalizador (es decir, una columna de eliminación del catalizador), un método que utiliza un disolvente tipo halógeno, y un método que utiliza un hidrocarburo saturado.

Cuando el catalizador se elimina utilizando una columna de eliminación del catalizador, la fase orgánica se pasa a través de una columna equipada con un adsorbente sólido, tal como un carbono activado, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de cerio, óxido de circonia, alúmina y alúmina de sílice.

El tratamiento con el adsorbente se lleva a cabo a una temperatura en la cual no ocurre ni solidificación ni ebullición de la fase orgánica. En general, el tratamiento con un adsorbente se lleva a cabo a -30 a 100°C, preferiblemente a 0 a 67°C, más preferiblemente a 15 a 50°C.

En el método que utiliza un disolvente tipo halógeno, un hidrocarburo halogenado que tiene 1 a 15 átomos de carbono, tales como cloroformo, triclorotrifluoroetano, triclorofluoroetano o clorobenceno, se agrega a la fase orgánica para precipitar así el catalizador.

En el método que emplea un hidrocarburo saturado, un hidrocarburo saturado que tiene 6 a 10 átomos de carbono se agrega a la fase orgánica para, por lo tanto, separar la mezcla resultante en dos fases. Este método se prefiere especialmente debido que no solamente es alta la eficiencia de eliminación del catalizador, sino también que es bajo el riesgo de causar una corrosión de los aparatos utilizados en plantas comerciales. Un hidrocarburo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> saturado se utiliza preferiblemente para eliminar el catalizador, y los ejemplos de dichos hidrocarburo saturado incluyen ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano, ciclononano, ciclodecano, metilciclopentano, metilciclohexano, 2-etilhexano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano y n-decano. Como se explica más adelante, cuando un hidrocarburo saturado solo se elimina por destilación de la mezcla de la fase orgánica y el hidrocarburo saturado, se prefiere un hidrocarburo de peso molecular bajo que tiene 8 o menos átomos de carbono. Alternativamente, cuando un hidrocarburo saturado se elimina por destilación junto con un diol y un THF agregado, para facilitar el reciclaje del hidrocarburo saturado que se elimina por destilación de la mezcla, se prefiere que el hidrocarburo saturado sea capaz de separarse del THF, en base a la diferencia en el punto de ebullición. Es decir, un hidrocarburo saturado preferido es un hidrocarburo saturado que tiene 7 o más átomos de carbono que tiene un punto de ebullición diferente al de THF.

Después de la adición del hidrocarburo saturado a la fase orgánica, la fase orgánica tiene la siguiente composición: 10 a 60% en peso de un copolímero de oxitetrametilenglicol, 1 a 30% en peso de THF y 10 a 89% en peso de un hidrocarburo saturado. Un hidrocarburo saturado se utiliza como un disolvente pobre para insolubilizar el catalizador de heteropoliácido en el copolímero de oxitetrametilenglicol. Sin embargo, cuando el copolímero de oxitetrametilenglicol se mezcla solo con un hidrocarburo saturado, el copolímero y el hidrocarburo saturado se separan en dos fases líquidas y el hidrocarburo saturado no puede exhibir un efecto satisfactorio como un disolvente pobre. Para resolver este problema, el THF que es un buen disolvente para el catalizador se utiliza en una cantidad de forma tal que el THF funcione como surfactante para evitar la separación de fases del copolímero de oxitetrametilenglicol y el hidrocarburo separado. Por lo tanto, se prefiere que el THF residual esté contenido en la fase orgánica en una cantidad mínima que evite la separación de fases del hidrocarburo saturado y el copolímero de oxitetrametilenglicol. El hidrocarburo saturado se utiliza en una cantidad que no es menos que el peso del copolímero de oxitetrametilenglicol de forma tal que el hidrocarburo saturado funcione efectivamente como disolvente pobre para el catalizador y la cantidad de hidrocarburo saturado sea suficiente para eliminar el catalizador.

Solo una muy pequeña cantidad de fase catalizadora se separa de la fase orgánica por la adición del hidrocarburo saturado y, por lo tanto, una porción de la fase catalizadora separada se mezcla con la fase orgánica.

Por lo tanto, se prefiere que la fase orgánica se filtre a través de un filtro que tiene un diámetro de poro de 1  $\mu\text{m}$  o menos. Se utiliza un filtro que tiene un diámetro de poro de 0,5  $\mu\text{m}$  o menos para filtrar la fase catalizadora más eficientemente.

Después del proceso de filtración, la cantidad del catalizador que permanece en el copolímero de oxitetrametilenglicol pasa a ser de 100 ppm o menos. Para reducir más el contenido de catalizador del copolímero de oxitetrametilenglicol, la fase orgánica puede tratarse con la columna de eliminación del catalizador mencionada anteriormente. La cantidad de catalizador residual en el copolímero de oxitetrametilenglicol puede reducirse hasta 10 ppm o menos por medio de dicho tratamiento.

La fase orgánica resultante que comprende el copolímero de oxitetrametilenglicol es una mezcla que contiene adicionalmente THF y un diol que son monómeros de materia prima y un hidrocarburo saturado utilizado para eliminar

## ES 2 356 982 T3

el catalizador. Dicha mezcla puede someterse al método de purificación de la presente invención. Alternativamente, la mezcla puede someterse al método de purificación de la presente invención después de eliminar el THF por destilación. Cuando el THF se elimina por destilación de la mezcla, la mezcla resultante se separa en una fase de hidrocarburo saturado y una fase de copolímero de oxitetrametilenglicol, y la fase de hidrocarburo saturado puede eliminarse de la fase de copolímero de oxitetrametilenglicol.

A continuación, se detalla una explicación del método para purificar un copolímero de oxitetrametilenglicol de una mezcla de reacción de copolimerización que comprende un copolímero de oxitetrametilenglicol y un diol sin reaccionar.

El método de purificación preferido en la presente invención comprende someter la mezcla de reacción para destilación continua en presencia de tetrahidrofurano nuevo a una temperatura de 80 a 160°C bajo una presión de 5 a 760 Torr, agregándose el tetrahidrofurano nuevo en una cantidad que no es menos que el peso del diol sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción, para eliminar así por destilación el diol sin reaccionar de la mezcla de reacción junto con el tetrahidrofurano agregado.

La mezcla de reacción que se somete al método de purificación puede contener o no un hidrocarburo saturado. La mezcla de reacción obtenida eliminando el catalizador con un hidrocarburo saturado contiene 30 a 70% de un copolímero de oxitetrametilenglicol, 0,02 a 10% de un diol y 30 a 70% de un hidrocarburo saturado. Por otro lado, cuando el catalizador se elimina sin utilizar un hidrocarburo saturado, por ejemplo, utilizando una columna de eliminación de catalizar, la reacción resultante contiene 20 a 99% de un copolímero de oxitetrametilenglicol, 1 a 80% de THF y 0,02 a 10% de un diol. Cabe destacar que la mezcla de reacción puede contener THF o no. Cuando la mezcla de reacción contiene solamente una pequeña cantidad de THF, una gran parte de THF se ha eliminado durante la eliminación del catalizador.

Hay dos modos diferentes para purificar un copolímero de oxitetrametilenglicol de una mezcla de reacción que contiene un hidrocarburo saturado. Uno de estos dos modos es un método de purificación de una etapa en el cual un hidrocarburo saturado se elimina con diol sin reaccionar y un THF agregado por destilación en una etapa, y el otro modo es un método de purificación de dos etapas en el cual un hidrocarburo saturado se elimina por destilación de una mezcla de reacción en una primera etapa y, luego, el diol sin reaccionar se elimina por destilación junto con el THF agregado de la mezcla de reacción en una segunda etapa. El método de purificación en una etapa puede utilizarse para purificar un copolímero de oxitetrametilenglicol de una mezcla de reacción que no contiene un hidrocarburo saturado.

El método de purificación en una etapa se explica más adelante con referencia a la Fig. 4.

La Fig. 4 es un diagrama esquemático que muestra un ejemplo del sistema de purificación continuo para realizar el método de purificación en una etapa que se utiliza para purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención.

Una mezcla de reacción se almacena en un tanque de mezcla de reacción 16 y se alimenta a la porción superior de la columna de destilación 26 utilizando una bomba 24.

En la columna de destilación 26, la temperatura de destilación se mantiene en 80 a 160°C. Un copolímero de oxitetrametilenglicol no exhibe casi presión de vapor a una temperatura de destilación de 80 a 160°C y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol fluye hacia abajo a la porción inferior de la columna de destilación. Por otro lado, un hidrocarburo saturado y un diol en la mezcla de reacción se convierten en un componente gaseoso y se separan del copolímero de oxitetrametilenglicol. Como se explica anteriormente, debido a que el diol se solidifica a temperatura ambiente aproximadamente, es posible que un diol que se separa como un componente gaseoso en la columna de destilación se solidifique en medios de condensación 27 que se proporciona aguas abajo de la columna de destilación y cause problemas tales como la obstrucción de un conducto. En la presente invención, para evitar dicha solidificación del diol, el THF nuevo en un tanque de THF nuevo 29 se vaporiza utilizando medios de calentamiento 31 y el THF gaseoso resultante se alimenta a la porción inferior de la columna de destilación 26 por medio de una bomba 30 para eliminar por destilación el diol junto con el THF nuevo.

En la presente invención, el "THF nuevo" significa un THF recién agregado y es diferente del THF residual en la mezcla de reacción que es un monómero de THF sin reaccionar. El THF nuevo puede ser un THF sin utilizar o un THF reciclado mencionado más adelante.

Cuando se alimenta una gran cantidad de THF nuevo de la porción inferior de la columna de destilación, la velocidad de destilación del diol mejora. Sin embargo, un aumento en la cantidad de THF nuevo causa un aumento en el costo de energía para la condensación de THF destilado. Como consecuencia, la cantidad del THF nuevo que se agrega a la mezcla de reacción es la cantidad mínima de THF necesario para evitar la solidificación del diol. Más específicamente, el THF nuevo se agrega en una cantidad que no es menos que el peso del diol sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción. La cantidad de THF nuevo necesario para destilación puede variar dependiendo de la cantidad de diol contenido en la mezcla de reacción que se alimenta de la porción superior de la columna de destilación, pero en general, THF se alimenta a una velocidad de alimentación que no es inferior a la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción, preferiblemente no menos de dos veces la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción. Cuando la temperatura interna de la columna de destilación es 130°C o menos, se prefiere que THF se alimente a una

## ES 2 356 982 T3

velocidad de alimentación que no es inferior a 2,5 veces la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción. En cualquier caso, la velocidad de alimentación de THF no es más de 100 veces, preferiblemente no más de 20 veces, más preferiblemente no más de 5 veces la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción. Dado que la cantidad de diol sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción es muy pequeña, cuando la velocidad de alimentación de THF al diol sin reaccionar pasa a ser de 800 o más, preferiblemente 1.500 o más y no más de 50.000.

Se prefiere que el diol se elimine por medio de una destilación en múltiples etapas. Con respecto a la presión interna de la columna de destilación, se prefiere una baja presión debido a que cuanto más baja sea la presión interna de la columna de destilación, más alta será la eficiencia de destilación para eliminar el diol. Específicamente, la destilación se lleva a cabo bajo 760 Torr o menos. Sin embargo, para reducir la cantidad de energía utilizada para condensar el vapor que se elimina por destilación de la columna de destilación, es necesaria una presión interna de 5 Torr o más. Por lo tanto, en la presente invención, se prefiere que la eliminación del diol sin reaccionar se lleve a cabo bajo una presión de 5 a 760 Torr, preferiblemente de 100 a 600 Torr, más preferiblemente de 300 a 500 Torr.

Como se explicó anteriormente, en el método de purificación preferido, se alimenta una mezcla de reacción que comprende un diol, un hidrocarburo saturado y un copolímero de oxitetrametilenglicol a la porción superior de una columna de destilación para que la mezcla de reacción fluya aguas abajo en la columna de destilación, y un THP gaseoso de alta temperatura se alimenta a la porción inferior de la columna de destilación para que el THF fluya aguas arriba en la columna de destilación mientras que se vaporiza el diol y el hidrocarburo saturado contenido en la mezcla de reacción en diferentes etapas de la columna de destilación y quitando el diol vaporizado y el hidrocarburo saturado junto con el THF agregado de la parte superior de la columna de destilación. Dicho método de destilación empleado en la presente invención se denomina un método de desprendimiento. La mezcla de reacción en la cual el diol y el hidrocarburo saturado se han eliminado por un método de desprendimiento es un líquido viscoso que comprende un copolímero de oxitetrametilenglicol y THF. El THF y otros componentes de punto de ebullición bajo contenidos en este líquido se separan por medio de un aparato de destilación molecular centrífuga 32. La temperatura de destilación utilizada para separar THF es 80 a 180°C. Se prefiere que la temperatura de destilación sea lo más baja posible para suprimir el deterioro por calor del copolímero de oxitetrametilenglicol. Específicamente, la destilación se lleva a cabo preferiblemente a 160°C o menos. Además, con respecto a la presión, se prefiere vacío alto, pero debido a los problemas con respecto al aparato de destilación, se utiliza apropiadamente la presión en el rango de 0,01 a 10 Torr. Pueden utilizarse varios aparatos de destilación diferentes al aparato de destilación centrífuga en la presente invención. Específicamente, puede hacerse uso de un aparato de destilación molecular de tipo alambique, un aparato de destilación molecular de tipo de flujo descendente y un aparato de destilación molecular centrífuga. Como un aparato de destilación molecular centrífuga, puede mencionarse un aparato de destilación molecular de tipo de bandeja giratoria y un aparato de destilación molecular de tipo Arthur.

La purificación del copolímero de oxitetrametilenglicol se completa por medio de la eliminación de THF del modo mencionado anteriormente. El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se recupera en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33 y el THF separado y las sustancias de punto de ebullición bajo se recuperan en un tanque de materia prima 28.

El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado puede analizarse por medio de cromatografía de gas para así confirmar la composición del copolímero de oxitetrametilenglicol purificado. El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado comprende no más de 500 ppm de un diol, no más de 1.000 ppm de un hidrocarburo saturado y no menos de 98% de un copolímero de oxitetrametilenglicol.

En el método de purificación de una etapa anterior, un diol y un hidrocarburo saturado que se eliminan por el método de desprendimiento se obtienen como una mezcla. Cuando los monómeros de materia prima que contienen un hidrocarburo saturado se reutilizan en la copolimerización, el hidrocarburo saturado puede causar un efecto adverso sobre la velocidad de reacción de copolimerización. Por lo tanto, es necesario separar y eliminar el hidrocarburo saturado de los monómeros de materia prima recuperados antes de reutilizar los monómeros de materia prima recuperados.

El método de purificación se explica más adelante con referencia a la Fig. 5.

La Fig. 5 es un diagrama esquemático que muestra otro ejemplo del sistema de purificación continuo para realizar el método de purificación de dos etapas que se utiliza para purificar el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención.

El método de purificación en dos etapas es un método en el cual un hidrocarburo saturado solo se elimina por destilación de la mezcla de reacción en una primera etapa y, luego, un diol eliminado por destilación por medio del método de desprendimiento en una segunda etapa para purificar así un copolímero de oxitetrametilenglicol.

Una mezcla de reacción se alimenta a un aparato de destilación molecular centrífuga 19 del tanque de mezcla de reacción 16 mediante el uso de una bomba 17 para eliminar así un hidrocarburo saturado de la mezcla de reacción.

La destilación realizada en un aparato de destilación molecular centrífuga 19 se lleva a cabo en condiciones en donde la temperatura de solución es 70 a 160°C. La descomposición y decoloración del copolímero de oxitetrametilenglicol se inducen cuando la temperatura de la solución es demasiado alta y, por lo tanto, se desea que la temperatura de la solución sea lo más baja posible. Sin embargo, cuando la temperatura de destilación es demasiada baja, una

## ES 2 356 982 T3

gran cantidad de hidrocarburo saturado permanecerá en el copolímero de oxitetrametilenglicol. Como consecuencia, la temperatura de solución está preferiblemente en el rango de 90 a 130°C.

5 La presión de destilación puede variar dependiendo del aparato de destilación y la temperatura de destilación utilizados, pero la presión de destilación está en el rango de 1 a 450 Torr. Cuando el aparato de destilación es relativamente pequeño, es necesario llevar a cabo la destilación bajo 100 Torr o menos.

10 El aparato de destilación molecular utilizado para eliminar por destilación el hidrocarburo saturado no está limitado al aparato de destilación molecular centrífuga, y puede hacerse uso de varios aparatos de destilación moleculares mencionados anteriormente.

15 El contenido de hidrocarburo saturado de la mezcla de reacción puede reducirse hasta 0,0001 a 0,002, en términos de la relación en peso del hidrocarburo saturado con el copolímero de oxitetrametilenglicol, eliminando el hidrocarburo saturado de la mezcla de reacción utilizando un aparato de destilación molecular centrífuga 19 en las condiciones mencionadas anteriormente.

20 El hidrocarburo saturado que se separa y elimina por medio del aparato de destilación molecular centrífuga 19 se recupera después de someterse a un tratamiento de destilación utilizando una columna de destilación 20. Dado que una porción del diol contenido en la mezcla de reacción también se elimina junto con el hidrocarburo saturado por medio de la destilación molecular centrífuga, el diol contenido en el hidrocarburo saturado se solidifica en la columna de destilación y el sistema de condensación debido a que el diol se solidifica a aproximadamente temperatura ambiente. Para evitar dicha solidificación de diol, se prefiere que el agua, que es un buen disolvente para un diol, se agregue al hidrocarburo saturado eliminado por destilación (que contiene un diol) y el diol se elimine de la mezcla resultante por la condensación del mismo. Específicamente, después de recuperar el hidrocarburo saturado que contiene un diol del aparato de destilación molecular centrífuga 19, se agrega agua al hidrocarburo saturado utilizando una bomba 24. Se agrega agua en una cantidad que es suficiente para evitar la solidificación de un diol en la columna de destilación. Específicamente, la cantidad de agua agregada es al menos 5 veces el peso del diol sin reaccionar contenido en la mezcla de reacción. Dado que el agua provoca una baja del punto de ebullición del hidrocarburo saturado formando una mezcla azeotrópica con el hidrocarburo saturado, para facilitar la destilación del hidrocarburo saturado (es decir, para exhibir el efecto azeotrópico del agua), la relación en peso del agua con el hidrocarburo saturado es de 0,1 a 1, preferiblemente de 0,25 a 0,5.

30 El hidrocarburo saturado que está mezclado con agua se alimenta a la columna de destilación 20. Dado que el hidrocarburo saturado contiene agua, durante la reacción de condensación del diol que ocurre en la columna de destilación, el diol contenido en el hidrocarburo saturado siempre se condensa simultáneamente con agua que es un buen disolvente para un diol. Por lo tanto, el diol no se solidifica en la columna de destilación 20. Asimismo, durante la destilación en la columna de destilación 20, se alimenta agua de la parte superior de la columna de destilación utilizando una bomba 34 de forma tal que la concentración de agua de cada etapa de la columna de destilación pasa a ser constante. Además, el diol gaseoso que se elimina de la parte superior de la columna de destilación 20 se condensa en medios de condensación 21 junto con agua que se ha alimentado a la columna de destilación utilizando bombas 24 y 34. El condensado que es una mezcla del hidrocarburo saturado y agua se somete a una separación de dos fases utilizando un decantador 22 y el agua separada se reutiliza.

45 En el método de purificación en dos etapas, la mezcla de reacción con hidrocarburo saturado eliminado se alimenta a una columna de destilación 26 utilizando una bomba 25. El diol que permanece en la mezcla de reacción se elimina en la segunda etapa del método de purificación de dos etapas mediante el mismo método de desprendimiento (como se menciona en relación con el método de purificación de una etapa) utilizando una columna de destilación 26. El método de desprendimiento se lleva a cabo en condiciones que se explican con respecto al método de purificación en una etapa.

50 Una mezcla de un copolímero de oxitetrametilenglicol y THF se obtiene por medio de la destilación que se lleva a cabo en la segunda etapa (método de desprendimiento) del método de purificación de dos etapas.

55 Del mismo modo que la mezcla obtenida por el método de purificación de una etapa, la mezcla obtenida por el método de purificación de dos etapas es un líquido viscoso que comprende un copolímero de oxitetrametilenglicol y THF. THF y otros componentes de punto de ebullición bajo contenidos en este líquido se separan por un aparato de destilación molecular centrífuga 32 como en el método de purificación de una etapa. El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se recupera en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33 y las sustancias de punto de ebullición bajo se recuperan en un tanque de materia prima 28.

60 El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado puede analizarse por medio de cromatografía de gas para así confirmar la composición del copolímero de oxitetrametilenglicol. El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado comprende no más de 500 ppm de un diol, no más de 1.000 ppm de un hidrocarburo saturado y no menos de 98% de un copolímero de oxitetrametilenglicol.

65 El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido por cualquiera de los dos métodos de purificación mencionados anteriormente contiene solamente cantidades en trazas de los componentes de peso molecular bajo que se descomponen fácilmente por calor y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol tiene alta estabilidad térmica.

## ES 2 356 982 T3

Asimismo, en el método de purificación de dos etapas, un hidrocarburo saturado y un diol se eliminan por separado en el curso del proceso de purificación y, por lo tanto, el hidrocarburo saturado separado y el diol separado pueden reutilizarse con facilidad.

### 5 Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes Ejemplos, Ejemplos Comparativos y Ejemplos de Referencia, pero no deben interpretarse como restrictivos del alcance de la presente invención.

10

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midieron varias propiedades utilizando los siguientes métodos.

#### 15 (1) *Peso molecular promedio en número de un copolímero de oxitetrametilenglicol*

El peso molecular promedio en número de un copolímero de oxitetrametilenglicol se calcula a partir del valor OH del copolímero.

20

##### i) *Método de análisis*

25

① A un matraz con forma de berenjena de 50 ml se le agrega un copolímero de oxitetrametilenglicol en una cantidad (unidad: mg) que es 1,39 veces el peso molecular previsto del copolímero de oxitetrametilenglicol (Por ejemplo, cuando el peso molecular previsto es 1.800, se agrega  $1800 \times 1,39 = 2,502$  mg.).

30

② Aproximadamente 5,0 g de una solución de piridina de ácido ftálico anhidro (una solución obtenida disolviendo 14 g de ácido ftálico anhidro en 100 ml de piridina) se agregan al matraz con forma de berenjena que contiene el copolímero.

35

③ Un condensador de aire está conectado con el matraz con forma de berenjena y el matraz con forma de berenjena resultante se sumerge en un baño de aceite a 98°C mientras se agita lentamente durante 2 horas.

40

④ El matraz con forma de berenjena se saca del baño de aceite y se enfría a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora para obtener una mezcla.

45

⑤ Una solución acuosa de piridina de 50% en peso se agrega a la mezcla obtenida en la etapa ④ anteriormente de la porción superior del condensador de aire.

⑥ La mezcla resultante obtenida en el matraz con forma de berenjena se agita y, luego, se lleva a cabo una titulación de neutralización con KOH 1N utilizando fenol-ftaleína como un indicador.

⑦ Se realizó una prueba en blanco repitiendo las etapas ① a ⑥ anteriores salvo que no se utiliza el copolímero de oxitetrametilenglicol y se utilizan 3,5 g de la solución de piridina de ácido ftálico anhidro.

⑧ El valor OH y el peso molecular promedio en número del copolímero de oxitetrametilenglicol se calculan de acuerdo con la siguiente fórmula:

50

$$\text{Valor OH} = \frac{[X \times \text{cantidad (g) de solución de piridina de ácido ftálico anhidro} - \text{cantidad de titulación (ml) de solución acuosa de KOH}] \times \text{factor KOH} \times 56,1}{\text{cantidad (g) de copolímero de oxitetrametilenglicol}}$$

55

en donde X representa la cantidad de titulación de la solución acuosa de KOH (ml) en la prueba en blanco (utilizando una solución de piridina de ácido ftálico anhidro).

El factor KOH es la alcalinidad efectiva real de una solución acuosa de KOH 1N.

60

Mn se calcula a partir del valor OH de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$Mn = 112.200/\text{valor OH.}$$

#### 65 (2) *Distribución de peso molecular de un copolímero de oxitetrametilenglicol*

La distribución de peso molecular de un copolímero de oxitetrametilenglicol se obtiene por medio de una cromatografía de permeación en gel analítica (GPC analítica).

## ES 2 356 982 T3

### i) Instrumentos

Aparato de GPC: HLC-8220 GPC (fabricado y comercializado por Tosoh Corporation, Japón).

Columna: TSKgel SuperH3000 (1 columna).

TSKgel SuperH2000 (2 columnas) y

TSKgel SuperH1000 (2 columnas) (cada una fabricada y comercializada por Tosoh Corporation, Japón).

### ii) Condiciones utilizadas para análisis

Detector: Refractómetro diferencial (RI).

Temperatura: 40°C.

Eluyente: Cloroformo (grado de HPLC).

Velocidad de flujo del eluyente: 0,4 ml/min.

Muestra: Solución al 0,5% en peso de un copolímero en cloroformo.

Cantidad de muestra inyectada: 20  $\mu$ l.

Estándares de peso molecular: Poliestirenos (Mn = 96.000. Mn = 30.300. Mn = 13.000. Mn = 7.000. Mn = 5.050. Mn = 2.100. Mn = 1.300 y Mn = 580) y monómero de estireno (Mn = 104).

### (3) Cromatografía de permeación en gel preparativa (GPC preparativa) de un copolímero de oxitetrametilenglicol

#### i) Instrumentos

Aparato de GPC: LC-908 (fabricado y comercializado por Japan Analytical Industry Co., Ltd., Japón).

Columna: Se utilizan Shodex H2001 y H2002 cuando el peso molecular promedio en número es menos de 3.000, y Shodex H2001, H2002 y H2002.5 se utilizan cuando el peso molecular promedio en número es 3.000 o más (cada una fabricada y comercializada por Showa Denko K. K., Japón);

#### ii) Condiciones utilizadas para análisis

Detector: Refractómetro diferencial (RI).

Temperatura: 40°C.

Eluyente: cloroformo.

Velocidad de flujo del eluyente: 3 ml/min.

Muestra: solución de cloroformo que contiene 3% en peso de un copolímero que se obtiene agregando 1,5 g de un copolímero de muestra a 48,5 g de cloroformo.

Cantidad de la muestra inyectada: 3 ml.

Número de muestras por fracciones: 5.

Intervalo de muestras por fracciones: 10 seg.

### (4) Obtención de una fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto de un copolímero de oxitetrametilenglicol

Una GPC preparativa se lleva a cabo en las condiciones descritas en el punto (3) anterior para obtener así un cromatograma (la abscisa indica el tiempo de retención y la ordenada indica el voltaje de detección de RI). Se recuperó una fracción del copolímero de oxitetrametilenglicol que corresponde al área de una parte de un pico entero que se muestra en el cromatograma, en donde la parte se toma sobre el lado de peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en el pico entero y en donde el área de la parte del pico entero es del 15%, en base al área del

## ES 2 356 982 T3

pico entero. El cloroformo se elimina por destilación de la fracción recuperada a 60°C bajo 5 Torr, obteniendo así una fracción del 15% en peso del lado de peso molecular alto.

### 5 (5) *Relación de copolimerización de neopentilglicol*

La relación de copolimerización de neopentilglicol se mide por medio de <sup>1</sup>H-NMR. Específicamente, la relación de copolimerización de neopentilglicol se calcula a partir del valor integral de los protones de metileno de grupos de metileno de una cadena de THF que tiene grupos metileno en ambos terminales del mismo y el valor integral de los protones de metilo de NPG.

<sup>1</sup>H-NMR se lleva a cabo en las siguientes condiciones.

#### 15 i) *Instrumentos*

Aparato: <sup>1</sup>H-NMR modelo d-400 (fabricado y comercializado por JEOL Ltd., Japón).

#### 20 ii) *Condiciones utilizadas para análisis*

Frecuencia de observación: 400 MHz (hi).

Longitud de pulso: 45°.

25 Temperatura de observación: temperatura ambiente.

Número de acumulación: 64.

30 Disolvente: CDCl<sub>3</sub>.

### (6) *Temperatura de transición vítrea*

35 La temperatura de transición vítrea de un copolímero de oxitetrametilenglicol se determina por medio del calorímetro de barrido diferencial mencionado más adelante (DSC).

#### 40 i) *Instrumentos*

Aparato DSC: DSC220C (fabricado y comercializado por Seiko Instruments Inc., Japón).

#### 45 ii) *Condiciones utilizadas para análisis*

Velocidad de aumento de temperatura: 10°C/min.

Rango de temperatura utilizado para análisis: -100 a 100°C.

50 Atmósfera utilizada para análisis: atmósfera de gas de nitrógeno (velocidad de flujo: 40 ml/min).

Cantidad de muestra inyectada: 10 a 11 mg.

### 55 (7) *Estabilidad térmica de un copolímero de oxitetrametilenglicol*

Un copolímero de oxitetrametilenglicol se analiza por medio de un análisis termogravimétrico (TGA) utilizando el instrumento y las condiciones que se explican más adelante, para determinar así la temperatura en la cual el peso de un copolímero de muestra se reduce en un 5%. Esta temperatura se utilizó como un índice para estabilidad térmica.

60

#### i) *Instrumento*

Aparato: TA 2950 (fabricado y comercializado por TA Instrument, EE.UU).

65



## ES 2 356 982 T3

### ii) *Condiciones utilizadas para análisis*

Velocidad de aumento de temperatura: 10°C/min.

5 Rango de temperatura utilizado para análisis: Temperatura ambiente hasta 500°C.

Atmósfera utilizada para análisis: atmósfera de gas de nitrógeno (tiempo de purga: 1 hora).

### 10 (8) *Determinación de un contenido de neopentilglicol (NPG)*

Un contenido de neopentilglicol de una fase orgánica de una mezcla de reacción se determina por cromatografía de gas (GC). Específicamente, la cromatografía de gas de una muestra se lleva a cabo en las siguientes condiciones para separar así NPG de la muestra, y el contenido de NPG se calcula a partir del área pico del cromatograma.

15

#### i) *Instrumento*

Aparato de GC:

20

GC17A (fabricado y comercializado por Shimadzu Corporation, Japón).

Columna: ULTRA1 (fabricada y comercializada por Hewlett Packard, EE.UU).

25

Fase líquida: Metilsiloxano reticulado (largo: 25 m, diámetro interno: 0,2 mm, espesor de la película de fase líquida: 0,33  $\mu\text{m}$ ).

#### 30 ii) *Condiciones utilizadas para análisis*

Temperatura.

Inyección: 300°C.

35

Detector: 300°C.

Columna: se mantiene a 60°C durante 5 min, seguida de una elevación de la temperatura hasta 300°C a una velocidad de 20°C/min; y, luego, se mantiene a 300°C durante 8 min.

40

Muestra: Solución de 10% en peso de una mezcla de reacción (o una fase orgánica).

#### iii) *Método de análisis*

45

Soluciones de acetona que contienen individualmente 50, 100, 500, 1.000 y 5.000 ppm de NPG se analizan por medio de GC para obtener así un cromatograma. La relación entre el área pico y la concentración de NPG se determina a partir del cromatograma obtenido, y la relación determinada se utiliza para calcular la concentración de NPG de la muestra.

50

### (9) *Contenido de heteropoliácido*

El heteropoliácido utilizado como catalizador en la presente invención contenía tungsteno como la especie de metal. Por lo tanto, la concentración de tungsteno del heteropoliácido se determinó por medio de espectrometría de masa ICP y se utilizó como el contenido de heteropoliácido.

55

#### A. *Aparato*

60

XCP-MS Tipo PQ $\Omega$  (fabricado y comercializado por VG Elemental, Inglaterra).

#### B. *Método de Espectrometría de masa ICP*

65

① Aproximadamente 5 g de una muestra se colocan en un crisol de cuarzo.

② El crisol que contiene la muestra se calienta para calcinar la muestra, obteniendo así un producto de descomposición.

## ES 2 356 982 T3

③ Al producto de descomposición obtenido en la etapa (2) anterior se le agregan 2 ml de solución de ácido clorhídrico al 35%. Luego, la mezcla resultante se calienta sobre una placa caliente para disolver el producto de descomposición, obteniendo así una solución.

④ 0,1 ml de una solución acuosa de indio (In) de 1 ppm se agrega a la solución obtenida como un estándar interno.

⑤ Se agrega agua a la mezcla obtenida en la etapa (4) anterior de forma tal que el volumen final de la solución sea 25 ml.

⑥ La solución obtenida en la etapa (5) se somete a Espectrometría de masa ICP.

### C. Preparación de una curva de calibración

① Se preparan una serie de soluciones que contienen tungsteno en varias concentraciones (5 a 10.000 ppb en peso).

② 0,1 ml de una solución acuosa de indio (In) de 1 ppm como estándar interno se agregan a 5 g de cada una de las soluciones estándar preparadas en la etapa (1), obteniendo así soluciones mixtas.

③ Se agrega agua a las soluciones obtenidas de ese modo de forma tal que el volumen de cada solución sea 25 ml.

④ Las soluciones resultantes se someten a Espectrometría de masa ICP para preparar una curva de calibración.

### D. Determinación de un contenido de heteropoliácido

La concentración de tungsteno de una muestra se determina utilizando la curva de calibración para tungsteno.

### Ejemplo 1

#### *Producción continua de un copolímero de oxitetrametilenglicol*

Se agregó 1 litro de tetrahidrofurano (THF) que contenía no más de 120 ppm de agua y 53,3 g de neopentilglicol (NPG) a un matraz separable de 2 litros y se agitaron a temperatura ambiente, para obtener así una solución. A la solución obtenida se le agregaron 650 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico como catalizador de heteropoliácido (HPA) y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora, obteniendo así una mezcla. La mezcla obtenida se dejó reposar de forma tal que la mezcla se separara en una fase catalizadora inferior y una fase orgánica superior.

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando el sistema de producción que se muestra en la Fig. 2.

La fase catalizadora preparada anteriormente se cargó en el reactor 2. Posteriormente, el reactor 2 que contiene la fase catalizadora se llenó con la fase orgánica preparada anteriormente y la fase orgánica en exceso se dejó fluir en un recipiente de separación de catalizador 3 que se conectó al reactor 2. El reactor 2 se equipó con una compuerta y dos palas de turbina. El sistema entero que se muestra en la Fig. 2 se purgó con gas de nitrógeno y la reacción se inició agitando (la fuerza motriz aplicada al líquido por volumen de unidad del reactor fue  $5,6 \text{ kW/m}^3$ ) la fase orgánica y la fase catalizadora en el reactor mientras se calentó el reactor hasta una temperatura en el rango de 66 a 69°C. Posteriormente, el tanque de materia prima 1 se cargó con una solución de THF obtenida disolviendo 1.218 g de NPG y 266 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico en 12.516 g de THF y la solución de THF se alimentó de un tanque de materia prima 1 al reactor 2 a una velocidad de flujo de 79 ml/hr. La mezcla de reacción resultante en el reactor 2 se hizo circular entre el reactor 2 y el recipiente de separación de catalizador 3 de la siguiente forma. La mezcla de reacción se alimentó al recipiente de separación de catalizador 3 del reactor 2 y se separó en dos fases, a saber, una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción. La fase catalizadora inferior formada por la reacción se volvió a colocar en el reactor 2, mientras que la fase orgánica formada por la reacción se hizo fluir y se recolectó en un recipiente de fase orgánica 5 después de pasar por el refrigerador 4. El agua derivada durante la reacción de copolimerización se eliminó quitando un vapor azeotrópico de agua y THF del reactor 2. El vapor azeotrópico quitado se condensó utilizando medios de condensación 7 para obtener así una mezcla de THF/agua, y la mezcla de THF/mezcla obtenida se recolectó en un tanque receptor de THF/agua 8. La mezcla de THF/agua se quitó del tanque receptor de THF/agua 8 a una velocidad constante utilizando una bomba 12 y se alimenta un tanque de almacenamiento de THF/agua 9. El THF (contenido de agua: 120 ppm o menos) se alimentó al reactor 2 de un tanque de THF 6 utilizando una bomba 11 de forma tal que la cantidad de alimentada al reactor 2 fue la misma que la cantidad de THF que se quitó del reactor 2 como el vapor azeotrópico. El THF se alimentó al reactor 2 a una velocidad de alimentación que fue la misma que la velocidad de retiro de mezcla de THF/agua por medio de la bomba 12.

## ES 2 356 982 T3

El sistema de reacción se operó del modo mencionado anteriormente para mantener el volumen de la mezcla de reacción en el reactor 2 a 610 ml, el volumen de la fase catalizadora en el reactor 2 a 330 ml (por lo tanto, la relación del volumen de la fase catalizadora con el volumen total del líquido en el reactor fue 0,54), la concentración de NPG de la fase orgánica a 0,80% y el peso específico de la fase catalizadora a 2,15. Cuando la temperatura de reacción se volvió estable a 68°C, el reactor de polimerización continua (reactor 2) se operó continuamente durante 33 horas. Posteriormente, se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol operando el reactor durante 100 horas. La mezcla de reacción de copolimerización resultante se separó en una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción en el recipiente de separación catalizador 3 y solamente se recolectó la fase orgánica formada por la reacción en el recipiente de fase orgánica 5. La fase orgánica recuperada en el recipiente de fase orgánica 5 se utilizó como una fase orgánica formada por la reacción que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol.

Se agregaron 0,5% en peso de agua y 4,0% en peso de hidróxido de calcio, en base cada uno al peso de la fase orgánica formada por la reacción, a la fase orgánica formada por la reacción y se agitó durante aproximadamente 1 hora, para precipitar así el ácido fosfotúngstico como una sal de calcio de la misma. El precipitado se filtró utilizando un filtro de membrana (diámetro de poro: 0,2  $\mu\text{m}$ ) realizado de politetrafluoroetileno, obteniendo así un filtrado. Los componentes con punto de ebullición bajo sin reaccionar (THF de materia prima y similares) contenidos en el filtrado se eliminaron por destilación a 80°C bajo 10 Torr o menos, obteniendo así un copolímero de oxitetrametilenglicol bruto. Se colocaron aproximadamente 5 g del copolímero de oxitetrametilenglicol bruto obtenido en un matraz con forma de berenjena de 50 ml y se calentaron a 120°C bajo 0,05 Torr o menos durante 5 minutos mientras se rotaba lentamente el matraz con forma de berenjena, para eliminar así el NPG sin reaccionar. Como resultado, se obtuvo un copolímero de oxitetrametilenglicol.

El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tuvo un peso molecular promedio en número de 1610 y una razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  de 15,6%mol.

A continuación, el resto del copolímero de oxitetrametilenglicol bruto se sometió a una GPC preparativa para obtener así una fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto. La relación parcial de copolimerización de NPG  $N_h$  de la fracción de 15% en peso del lado de peso molecular alto fue 9,9%mol.

El punto de fusión y la temperatura de transición vítrea del copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido se muestran en la Tabla 2, junto con otras propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol.

### Ejemplos 2 a 8

Un copolímero de oxitetrametilenglicol se produjo básicamente del mismo modo que el Ejemplo 1, salvo que se emplearon las condiciones de reacción (composición del líquido de materia prima que contiene THF, NPG y hexahidrato de ácido fosfotúngstico (HPA), velocidad de alimentación del líquido de materia prima (F), volumen de líquido en el reactor (V), volumen de la fase catalizadora (CV), peso específico de la fase catalizadora, concentración de NPG, fuerza motriz aplicada al líquido por volumen de unidad del mismo (P/V) y tiempo necesario para operar de manera estable el sistema de reacción (Hr)) que se muestran en la Tabla 1. Las propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Ej.	Composición del líquido de materia prima (% en peso)			Velocidad de alimentación del líquido de materia prima: F (ml/Hr)	Volumen del líquido en el reactor: V (ml)	Volumen de la fase catalizadora: C (ml)	Relación del volumen de la fase catalizadora con el volumen del líquido en el reactor: CV/V	Peso específico de la fase catalizadora	Concentración de NPG (% en peso)	Fuerza motriz aplicada al líquido por volumen de unidad del mismo: P/V (kW/m <sup>3</sup> )	Tiempo necesario para operar de manera estable el sistema de reacción (Hr)
	THF	HPA	NPG								
11	89,4	1,9	8,7	79,0	610	330	0,54	2,15	0,80	5,6	33
22	93,4	1,0	5,6	48,5	630	307	0,49	2,19	0,23	5,5	33
33	95,6	1,0	3,4	75,0	620	360	0,58	2,12	0,11	5,6	33
44	92,9	1,6	5,5	75,0	630	370	0,59	2,00	1,47	5,5	33
55	89,4	1,9	8,7	79,0	630	410	0,65	1,91	2,10	5,5	33
96	86,9	0,8	12,3	75,0	620	380	0,61	1,99	3,40	5,6	33
77	95,5	0,5	4,0	41,0	610	320	0,52	2,20	0,07	5,6	45
88	89,0	1,9	9,1	38,0	620	330	0,53	2,21	0,10	5,6	50

Tabla 2

Ej.	Peso molecular promedio en número Mn	Distribución de peso molecular Mw/Mn	$\alpha^1$	Relación de Copolimerización de NPG (%mol)		$N_w^{1,11}$	$Mn^{0,3}$	$\beta^2$	Punto de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
				$N_w$	$N_h$					
1	1610	1,62	-----	15,6	9,9	21,104170	9,16321	0,0512	-4,1	-86,9
2	1889	1,94	0,00119	10,1	5,5	13,025560	9,61323	0,0439	9,1	-87,1
3	1785	1,82	$3,9 \times 10^{-8}$	6,2	3,2	7,578003	9,45129	0,0447	16,8	-87,2
4	1046	1,87	0,47541	11,4	6,0	14,899240	8,05117	0,0504	3,6	-87,9
5	907	1,74	-----	16,6	9,5	22,611010	7,71404	0,0542	3,3	-88,6
6	1079	1,50	-----	23,4	15,0	33,100120	8,12655	0,0557	ninguno	-85,1
7	2516	2,81	0,08134	6,3	3,9	7,713793	10,47640	0,0483	19,8	-85,9
8	2411	2,90	0,48004	10,5	7,5	13,599410	10,34330	0,0533	18,2	-85,9

$$1): \alpha = \frac{10^{12} \times (M_w/M_n - 1.8)^{5,95}}{\exp(M_n \times 1.2/100)} \leq 1.100$$

$$2): \beta = (N_h / N_w^{1,11}) / Mn^{0,3}$$

## ES 2 356 982 T3

### Ejemplo comparativo 1

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando un matraz separable de 2 litros equipado con un aparato de destilación fraccionaria (que comprende una columna de fraccionamiento, un refrigerador, una válvula de reflujo y similar), un agitador y una entrada para alimentación de THF. Se agregaron 220 g de THF y 185 g de NPG al matraz separable y se agitaron para obtener así una solución homogénea. A la solución obtenida de ese modo se le agregaron 500 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico (como catalizador) mientras se agitaba, para disolver así el catalizador en la solución. El matraz separable se sumergió en un baño de aceite que se mantuvo a 100°C y se alimentó gas de nitrógeno al matraz a una velocidad de alimentación de 10 ml/min desde la porción superior del refrigerador conectado con el mismo. La presión interna del matraz separable se mantuvo a 0,2 kg/cm<sup>2</sup>.G proporcionándole al matraz una válvula de escape que se adaptó para abrirse cuando la presión interna del matraz separable alcanzara los 0,2 kg/cm<sup>2</sup>.G. El punto en el tiempo en el cual la temperatura del sistema de reacción alcanzó los 85°C se consideró el punto en el tiempo de iniciación de la reacción. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en 85°C alimentando THF al matraz separable. 40 minutos después de iniciarse la reacción, la temperatura más baja de la columna de fraccionamiento se ajustó hasta aproximadamente 70°C para iniciar así la destilación fraccionaria del THF que contiene agua. La reacción de copolimerización continuó durante 14 horas de la manera anteriormente mencionada. Durante la reacción de copolimerización, la mezcla de reacción comenzó a separarse en una fase catalizadora y una fase orgánica. Se observó un cambio en la dispersión de la fase catalizadora en la mezcla de reacción y la viscosidad de la fase catalizadora separada aumentó de acuerdo con el progreso de la reacción de copolimerización.

Después de que finalizó la reacción, se interrumpió la agitación de la mezcla de reacción y se dejó reposar durante 20 minutos para separar así la mezcla de reacción en dos fases, a saber, una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción. Se recuperaron 640 g de la fase orgánica superior formada por la reacción del matraz dejando 340 cc de la fase catalizadora inferior formada por la reacción en el matraz. A 640 g de la fase orgánica superior formada por la reacción se agregaron 5 g de hidróxido de calcio y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora para precipitar el catalizador residual y, luego, el precipitado se filtró utilizando un filtro. El THF contenido en el filtrado obtenido de ese modo se eliminó por destilación a 60°C bajo 10 Torr para obtener así un copolímero de oxitetrametilenglicol bruto. Se colocaron 10 g del copolímero de oxitetrametilenglicol bruto obtenido en un matraz con forma de berenjena de 100 ml y se calentaron a 120°C bajo 0,1 Torr o menos durante 5 minutos, para eliminar así el NPG sin reaccionar. Como resultado, se obtuvo un copolímero de oxitetrametilenglicol.

El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tuvo un peso molecular promedio en número de 1820 y una razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  de 30%mol. La concentración del NPG residual fue de no menos de 1% en peso. El valor  $\alpha$  (representado por la fórmula (I)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue  $2,0 \times 10^{-4}$  y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol cumplió con el requisito de la presente invención. Sin embargo, el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue 0,0567 y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol no cumplió con el requisito de la presente invención. Otras propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo comparativo 2

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando un matraz separable de 2 litros equipado con un aparato de destilación fraccionaria (que comprende una columna de fraccionamiento, un refrigerador, una válvula de reflujo y similar), un agitador y una entrada para alimentación de THF. Se agregaron 220 g de THF y 150 g de NPG al matraz separable y se agitaron para obtener así una solución homogénea. A la solución obtenida de ese modo se le agregaron 500 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico (como catalizador) mientras se agitaba, para disolver así el catalizador en la solución. El matraz separable se sumergió en un baño de aceite que se mantuvo a 85°C y se alimentó gas de nitrógeno al matraz a una velocidad de alimentación de 10 ml/min desde la porción superior del refrigerador conectado con el mismo. La presión interna del matraz separable se mantuvo a 0,2 kg/cm<sup>2</sup>.G proporcionándole al matraz una válvula de escape que se adaptó para abrirse cuando la presión interna del matraz separable alcanzara los 0,2 kg/cm<sup>2</sup>.G. El punto en el tiempo en el cual la temperatura del sistema de reacción alcanzó los 74°C se consideró el punto en el tiempo de iniciación de la reacción. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en 74°C alimentando THF al matraz separable. Cuarenta minutos después de iniciarse la reacción, la temperatura más baja de la columna de fraccionamiento se ajustó hasta aproximadamente 70°C para iniciar así la destilación fraccionaria del THF que contiene agua. La reacción de copolimerización continuó durante 18 horas de la manera anteriormente mencionada. Durante la reacción de copolimerización, la mezcla de reacción comenzó a separarse en una fase catalizadora y una fase orgánica. Se observó un cambio en la dispersión de la fase catalizadora en la mezcla de reacción, y la viscosidad de la fase catalizadora separada aumentó de acuerdo con el progreso de la reacción de copolimerización.

Después de que finalizó la reacción, se interrumpió la agitación de la mezcla de reacción y se dejó reposar durante 20 minutos para separar así la mezcla de reacción en dos fases, a saber una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción. Se recuperaron 740 g de la fase orgánica superior formada por la reacción del matraz dejando 340 cc de la fase catalizadora inferior formada por la reacción en el matraz. A 640 g de la fase orgánica superior formada por la reacción se le agregaron 7 g de hidróxido de calcio y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora para precipitar el catalizador residual y, luego, el precipitado

## ES 2 356 982 T3

se filtró utilizando un filtro. El THF contenido en el filtrado obtenido de ese modo se eliminó por destilación a 60°C bajo 10 Torr para obtener así un copolímero de oxitetrametilenglicol bruto. Se colocaron 10 g del copolímero de oxitetrametilenglicol bruto obtenido en un matraz con forma de berenjena de 100 ml y se calentaron a 120°C bajo 0,1 Torr o menos durante 5 minutos, para eliminar así el NPG sin reaccionar. Como resultado, se obtuvo un copolímero de oxitetrametilenglicol. El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tuvo un peso molecular promedio en número de 1800 y una razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  de 21%mol. La concentración del NPG residual fue no menos de 1% en peso. El valor  $\alpha$  (representado por la fórmula (I)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue  $3,2 \times 10^{-8}$  y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol cumplió con el requisito de la presente invención. Sin embargo, el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue 0,0568 y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol no cumplió con el requisito de la presente invención. Otras propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo comparativo 3

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando un matraz separable de 2 litros equipado con un aparato de destilación fraccionaria (que comprende una columna de fraccionamiento, un refrigerador, una válvula de reflujo y similar), un agitador y una entrada para alimentación de THF. Se agregaron 200 g de THF y 76 g de NPG al matraz separable y se agitaron para obtener así una solución homogénea. A la solución obtenida de ese modo se le agregaron 500 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico (como catalizador) mientras se agitaba, para disolver así el catalizador en la solución. El matraz separable se sumergió en un baño de aceite que se mantuvo a 80°C. El punto en el tiempo en el cual la temperatura del sistema de reacción alcanzó los 71°C se consideró el punto en el tiempo de iniciación de la reacción. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en 71°C alimentando THF al matraz separable. Cuarenta minutos después de iniciarse la reacción, la temperatura más baja de la columna de fraccionamiento se ajustó hasta aproximadamente 69°C para iniciar así la destilación fraccionaria del THF que contiene agua. La reacción de copolimerización continuó durante 24 horas de la manera anteriormente mencionada. La reacción se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno bajo una presión atmosférica. Durante la reacción de copolimerización, la mezcla de reacción comenzó a separarse en una fase catalizadora y una fase orgánica. Se observó un cambio en la dispersión de la fase catalizadora en la mezcla de reacción y la viscosidad de la fase catalizadora separada aumentó de acuerdo con el progreso de la reacción de copolimerización.

Después de que finalizó la reacción, se interrumpió la agitación de la mezcla de reacción y se dejó reposar durante 20 minutos para separar así la mezcla de reacción en dos fases, a saber una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción. Se recuperaron 920 g de la fase orgánica superior formada por la reacción del matraz dejando 340 cc de la fase catalizadora inferior formada por la reacción en el matraz. A 640 g de la fase orgánica forma por reacción superior se le agregaron 9 g de hidróxido de calcio y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora para precipitar el catalizador residual y, luego, el precipitado se filtró utilizando un filtro. El THF contenido en el filtrado obtenido de ese modo se eliminó por destilación a 60°C bajo 10 Torr para obtener así un copolímero de oxitetrametilenglicol bruto. Se colocaron 10 g del copolímero de oxitetrametilenglicol bruto obtenido en un matraz con forma de berenjena de 100 ml y se calentaron a 120°C bajo 0,1 Torr o menos durante 5 minutos, para eliminar así el NPG sin reaccionar. Como resultado, se obtuvo un copolímero de oxitetrametilenglicol.

El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tuvo un peso molecular promedio en número de 1750 y una razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  de 10%mol. La concentración del NPG residual fue 500 ppm. La distribución de peso molecular  $M_w/M_n$  del copolímero de oxitetrametilenglicol fue 1,8 y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol cumplió con el requisito de la presente invención. Sin embargo, el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue 0,0562 y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol no cumplió con el requisito de la presente invención. Otras propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo comparativo 4

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando un matraz separable de 2 litros equipado con un aparato de destilación fraccionaria, un agitador y una entrada para alimentar THF. Se agregaron 920 g de THF y 80 g de NPG al matraz separable y se agitaron para obtener así una solución homogénea. A la solución obtenida de ese modo se le agregaron 600 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico (como catalizador) mientras se agitaba, para disolver así el catalizador en la solución. El matraz separable se sumergió en un baño de aceite que se mantuvo a 75°C mientras se agitaba la solución en el matraz durante 15 horas, para llevar a cabo así la reacción de copolimerización. La cantidad en exceso de agua derivada (es decir, resto del agua derivada después de consumir una parte para formar las terminales de polímero) se eliminó junto con THF del sistema de reacción por medio de destilación fraccionaria. El destilado (mezcla de THF/agua) se alimentó a la parte inferior de una columna de adsorción hecha de vidrio (diámetro: 44 mm, altura: 100 mm) que se llenó con 200 g de tamices moleculares tipo 3A, para eliminar así agua por adsorción. La mezcla de la que se eliminó agua (compuesta principalmente por THF) se quitó de la parte superior de la columna de adsorción y se volvió a colocar en el sistema de reacción. Antes de alimentar el destilado a la columna de adsorción, la columna de adsorción se llenó con THF con un contenido de agua de no más de 50 ppm. Aproximadamente 2,4 g del destilado se obtuvieron después de llevar a cabo la reacción durante 15 horas.

## ES 2 356 982 T3

Después de que finalizó la reacción, se interrumpió la agitación de la mezcla de reacción y se dejó reposar para separar así la mezcla de reacción en dos fases, a saber una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción. La fase orgánica superior formada por la reacción se recuperó por medio de decantación. A la fase orgánica superior formada por la reacción recuperada se le agregó hidróxido de calcio, para precipitar así el catalizador residual. El precipitado se filtró utilizando un filtro, obteniéndose así un filtrado. El THF y NPG contenido en el filtrado se eliminó por destilación para obtener así un copolímero de oxitetrametilenglicol viscoso.

El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tuvo un peso molecular promedio en número de 1730 y una razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  de 13%mol. La concentración del NPG residual fue de 800 ppm. El valor  $\alpha$  (representado por la fórmula (I)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de  $1,2 \times 10^{-8}$  y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol cumplió con el requisito de la presente invención. Sin embargo, el valor (representado por la fórmula (II)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de 0,0564 y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol no cumplió con el requisito de la presente invención. Otras propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 3.

### Ejemplo comparativo 5

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando un matraz separable de 2 litros equipado con un aparato de destilación fraccionaria, un agitador y una entrada para alimentar THF. Se agregaron 900 g de THF y 51 g de NPG al matraz separable y se agitaron para obtener así una solución homogénea. A la solución obtenida de ese modo se le agregaron 510 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico (como catalizador) mientras se agitaba, para disolver así el catalizador en la solución. El matraz separable se sumergió en un baño de aceite que se mantuvo a 75°C mientras se agitaba la solución en el matraz durante 10 horas, para llevar a cabo así la reacción de copolimerización. La cantidad en exceso de agua derivada (es decir, resto del agua derivada después de consumir una parte para formar las terminales de polímero) se eliminó junto con THF del sistema de reacción por medio de destilación fraccionaria. El THF se alimentó continuamente al matraz de forma tal que la cantidad de THF que se alimentó fue la misma que la cantidad de THF que se quita del matraz como un destilado.

Después de que finalizó la reacción, se interrumpió la agitación de la mezcla de reacción y se dejó reposar para separar así la mezcla de reacción en dos fases, a saber una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la reacción. La fase orgánica superior formada por la reacción se recuperó por medio de decantación. A la fase orgánica superior formada por la reacción recuperada se le agregaron 8 g de hidróxido de calcio y se agitó durante 30 minutos. La mezcla resultante se dejó reposar 1 día y una noche para precipitar así el catalizador residual. El precipitado se filtró utilizando un filtro, obteniéndose así un filtrado. El THF contenido en el filtrado se eliminó por destilación fraccionaria a 40°C bajo 20 Torr. Posteriormente, el residuo en reposo se dejó reposar a 120°C bajo 0,1 Torr o menos durante 5 minutos en condiciones en donde el espesor de la película de polímero fue 1 cm o menos, eliminando así NPG del residuo en reposo. Como resultado, se obtuvieron 180 g de un copolímero viscoso.

El copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tuvo un peso molecular promedio en número de 1720 y una razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  de 10%mol. La concentración del NPG residual fue 600 ppm. El valor  $\alpha$  (representado por la fórmula (I)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de  $8,5 \times 10^{-8}$  y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol cumplió con el requisito de la presente invención. Sin embargo, el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de 0,0565 y, por lo tanto, el copolímero de oxitetrametilenglicol no cumplió con el requisito de la presente invención. Otras propiedades del copolímero de oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)



Tabla 3

Ej. Comp.	Peso molecular promedio en número Mn	Distribución de peso molecular Mw/Mn	$\alpha^1$	Relación de copolimerización de NPG (8mol)		$N_h^{1,11}$	$Mn^{0,3}$	$\beta^2$	Punto de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
				$N_w$	$N_h$					
1	1820	1,89	$2,0 \times 10^{-4}$	30	23,5	33,25717	9,50652	0,0567	ninguno	-75,0
2	1800	1,82	$3,2 \times 10^{-8}$	21	15,8	21,40471	9,47506	0,0566	ninguno	-83,3
3	1750	1,80	-----	10	6,8	8,39624	9,39832	0,0562	9,7	-85,9
4	1730	1,81	$1,2 \times 10^{-8}$	13	9,1	11,60208	9,36297	0,0564	2,5	-85,1
5	1720	1,82	$8,5 \times 10^{-8}$	10	6,8	8,39624	9,34670	0,0565	8,9	-85,7

$$1): \alpha = \frac{10^{12} \times (M_w/M_n - 1.8)^{5,95}}{\exp (M_n \times 1.2/100)} \leq 1.100$$

$$2): \beta = (N_h / N_w^{1,11}) / Mn^{0,3}$$

## ES 2 356 982 T3

Ejemplos comparativos 6 a 8

*Polimerización continua utilizando una fase catalizadora que tiene un peso específico de menos de 1,8*

5 Un copolímero de oxitetrametilenglicol se produjo básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se emplearon las condiciones de reacción (composición del líquido de materia prima que contiene THF, NPG y he-  
xahidrato de ácido fosfotúngstico (HPA), velocidad de alimentación del líquido de materia prima (F), volumen de  
líquido en el reactor (V), volumen de la fase catalizadora (CV), peso específico de la fase catalizadora, concentración  
10 de NPG, fuerza motriz aplicada al líquido por volumen de unidad del mismo (P/V) y tiempo necesario para operar  
de manera estable el sistema de reacción (Hr)) que se muestran en la Tabla 4. Las propiedades del copolímero de  
oxitetrametilenglicol producido se muestran en la Tabla 5.

Como es evidente en la Tabla 5 a continuación, cada uno de los copolímeros obtenidos en los Ejemplos Compara-  
15 tivos 6 a 8 tuvieron el valor  $\beta$  (representada por la fórmula (II)) que cumple con un requisito de la presente invención.  
Sin embargo, el valor  $\alpha$  (representado por la fórmula (I)) de cada uno de los copolímeros no cumplió con otro requisito  
de la presente invención.

20

(Tabla pasa a página siguiente)

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 4

Ej. Comp.	Composición del líquido de materia prima (% en peso)			Velocidad de alimentación del líquido de materia prima: F (ml/Hr)	Volumen del líquido en el reactor V (ml)	Volumen de la fase catalizadora: CV (ml)	Relación del volumen de la fase catalizador a con el volumen del líquido en el reactor: cv/v	Peso específico de la fase catalizada ora	Concentración de NPG (% en peso)	Fuerza motriz aplicada al líquido por volumen de unidad del mismo: P/V (kW/m <sup>3</sup> )	Tiempo necesario para operar de manera estable el sistema de reacción (Hr)
	THP	HPA	NPG								
6	93,3	5,9	0,8	10	630	450	0,714	1,79	0,4	5,5	180
7	89,3	8,9	1,8	12	620	430	0,693	1,79	1,1	5,6	150
8	92,9	6,0	1,1	24	620	430	0,693	1,77	3,3	5,6	100

Tabla 5

Ej. Comp.	Peso molecular promedio en número Mn	Distribución de peso molecular Mw/Mn	α <sup>1)</sup>	Relación de copolimerización de NPG (%mol)		N <sub>h</sub> <sup>1,11</sup>	Mn <sup>0,3</sup>	B <sup>2)</sup>	Punto de fusión (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
				N <sub>h</sub>	N <sub>w</sub>					
6	840	2,20	1,10417	10,5	6,0	7,30715	9,53774	0,04625	10,2	-85,0
7	680	2,23	11,58140	15,9	10,1	13,02557	9,28096	0,05048	-3,1	-84,8
8	1089	2,05	552,56400	12,3	6,8	8,39624	8,14908	0,05147	3,9	-86,1

$$1): \alpha = \frac{10^{12} \times (M_w/M_n - 1,8)^{5,95}}{\exp (M_n \times 1,2/100)} \leq 1,100$$

$$2): \beta = (N_h / N_w^{1,11}) / Mn^{0,3}$$

## ES 2 356 982 T3

### Ejemplo 9

*Un método en el cual la reacción de copolimerización se lleva a cabo del mismo modo que en el Ejemplo 1, pero la eliminación de catalizador se realiza sin utilizar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$*

5 Se agregó 1 litro de tetrahidrofurano (THF) que contenía no más de 120 ppm de agua y 53,3 g de neopentilglicol (NPG) a un matraz separable de 2 litros y se agitaron a temperatura ambiente, para obtener así una solución. A la solución obtenida se le agregaron 650 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico como catalizador de heteropoliácido (HPA) y se agitó a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora, obteniendo así una mezcla. La mezcla  
10 obtenida se dejó reposar de forma tal que la mezcla se separara en una fase catalizadora inferior y una fase orgánica superior.

Se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando el sistema de producción continua que se muestra en la Fig. 2.

15 La fase catalizadora preparada anteriormente se cargó en el reactor 2. Posteriormente, el reactor 2 que contiene la fase catalizadora se llenó con la fase orgánica preparada anteriormente y la fase orgánica en exceso se dejó fluir en un recipiente de separación de catalizador 3 que se conectó al reactor 2. El reactor 2 se equipó con una compuerta y dos palas de turbina. Todo el sistema que se muestra en la Fig. 2 se purgó con gas de nitrógeno y la reacción se  
20 inició agitando la fase orgánica y la fase catalizadora en el reactor mientras se calienta el reactor hasta una temperatura en el rango de 66 a 69°C. Posteriormente, el tanque de materia prima 1 se cargó con una solución de THF obtenida disolviendo 1.218 g de NPG y 266 g de hexahidrato de ácido fosfotúngstico en 12.516 g de THF y la solución de THF se alimentó de un tanque de materia prima 1 al reactor 2 a una velocidad de flujo de 79 ml/hr. La mezcla de reacción  
25 resultante en el reactor 2 se hizo circular entre el reactor 2 y el recipiente de separación de catalizador 3 de la siguiente forma. La mezcla de reacción se alimentó al recipiente de separación de catalizador 3 del reactor 2 y se separó en dos fases, a saber, una fase orgánica superior formada por la reacción y una fase catalizadora inferior formada por la  
30 reacción. La fase catalizadora inferior formada por la reacción se volvió a colocar en el reactor 2, mientras que la fase orgánica formada por la reacción se hizo fluir y se recolectó en un recipiente de fase orgánica 5 después de pasar por el refrigerador 4. El agua derivada durante la reacción de copolimerización se eliminó quitando un vapor azeotrópico  
35 de agua y THF del reactor 2. El vapor azeotrópico quitado se condensó utilizando medios de condensación 7 para obtener así una mezcla de THF/agua, y la mezcla de THF/mezcla obtenida se recolectó en un tanque receptor de THF/agua 8. La mezcla de THF/agua se quitó del tanque receptor de THF/agua 8 a una velocidad constante utilizando una bomba 12 y se alimentó a un tanque de almacenamiento de THF/agua 9. El THF (contenido de agua: 120 ppm o menos) se alimentó al reactor 2 de un tanque de THF 6 utilizando una bomba 11 de forma tal que la cantidad de  
40 alimentada al reactor 2 fue la misma que la cantidad de THF que se quitó del reactor 2 como el vapor azeotrópico. El THF se alimentó al reactor 2 a una velocidad de alimentación que fue la misma que la velocidad de retiro de mezcla de THF/agua por medio de la bomba 12.

El sistema de reacción se operó del modo mencionado anteriormente con el fin de mantener el volumen de la  
40 mezcla de reacción en el reactor a 610 ml, el volumen de la fase catalizadora en el reactor 2 a 330 ml, la concentración de NPG de la fase orgánica a 0,80% y el peso específico de la fase catalizadora a 2,15. Cuando la temperatura de reacción se volvió estable a 68°C, el reactor de polimerización continua (reactor 2) se operó continuamente durante 33 horas. Posteriormente, se produjo un copolímero de oxitetrametilenglicol operando el reactor durante 100 horas. La mezcla de reacción de copolimerización resultante se separó en una fase orgánica superior formada por la reacción  
45 y una fase catalizadora inferior formada por la reacción en el recipiente de separación catalizador 3 y solamente se recolectó la fase orgánica formada por la reacción en el recipiente de fase orgánica 5. La fase orgánica recuperada en el recipiente de fase orgánica 5 se utilizó como una fase orgánica formada por la reacción que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol.

50 El volumen del líquido en el reactor fue 610 ml, el volumen de la fase catalizadora fue de 330 ml, y la concentración de NPG en la fase orgánica de la mezcla de reacción fue de 0,80%.

Se tomaron 5 kg de la mezcla de reacción del recipiente de fase orgánica 5 que contiene la fase orgánica formada por la reacción producida mientras se operaba de manera estable el sistema de reacción. El THF contenido en la  
55 mezcla de reacción se eliminó por destilación fraccionaria a 50°C bajo 50 mmHg con el fin de obtener un concentrado de copolímero con una concentración de 45 a 60% en peso.

Al concentrado de copolímero obtenido se le agregó octano en una cantidad que fue 1,5 veces el peso del concen-  
60 trado de copolímero, y la mezcla resultante se agitó para permitir la separación de fases del catalizador que se disolvió en el concentrado de copolímero. Dado que la cantidad de fase catalizadora formada por la adición de octano fue muy pequeña, después de la eliminación de la fase catalizadora inferior de la fase orgánica superior, el catalizador residual dispersado en la fase orgánica superior se filtró mediante el uso de un filtro de membrana (diámetro de poro: 0,2  $\mu\text{m}$ ) hecho de politetraetileno, obteniendo así un filtrado. El filtrado obtenido fue un líquido transparente que tiene una  
65 concentración de heteropoliácido en términos de concentración de tungsteno de 8 ppm.

El filtrado (es decir, la fase orgánica obtenida luego de eliminar la fase catalizadora) se alimentó a la columna rellena con aproximadamente 1 kg de un carbono activado, para adsorber y eliminar de ese modo una pequeña cantidad del catalizador que se disolvió en el filtrado por medio de carbono activado. El filtrado se alimentó a la columna a una

## ES 2 356 982 T3

velocidad de flujo de 5 litros/hr utilizando una bomba. Después del tratamiento con el carbono activado, la mezcla de reacción (efluente) tuvo una concentración de heteropoliácido (ácido fosfotúngstico) en términos de concentración de tungsteno de 0,5 ppm.

5 Posteriormente, el THF se eliminó por destilación del efluente utilizando una columna de destilación Oldershaw (cantidad de placas teóricas: 10) a 50°C bajo 440 mmHg, obteniendo así un THF eliminado, solución de copolímero de oxitetrametilenglicol en octano. La solución de copolímero de oxitetrametilenglicol se enfrió hasta 40°C para separar la solución de copolímero en una fase de octano y una fase de copolímero de oxitetrametilenglicol. La fase de copolímero de oxitetrametilenglicol se recuperó como una mezcla de reacción parcialmente purificada.

10 La mezcla de reacción parcialmente purificada contenía 53% en peso de un copolímero de oxitetrametilenglicol, 46% en peso de octano y 1% en peso de NPG. El peso molecular promedio en número fue de 1710 y la razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  fue de 15,5%mol.

15 Ejemplo 10

### *Método de purificación en dos etapas*

20 Un copolímero de oxitetrametilenglicol se purificó a partir de la mezcla de reacción parcialmente purificada en el Ejemplo 9 utilizando el sistema de purificación que se muestra en la Fig. 5.

La mezcla de reacción parcialmente purificada obtenida en el Ejemplo 9 se colocó en un tanque de mezcla de reacción y la mezcla de reacción se alimentó del tanque de mezcla de reacción 16 a un mezclador 18 a una velocidad de flujo de 12 ml/min utilizando una bomba 17. Se alimentó agua al mezclador 18 a una velocidad de flujo de 3,2 ml/min utilizando una bomba 24 con el fin de mezclar la mezcla de reacción con agua en un mezclador 18. La mezcla resultante se alimentó al aparato de destilación molecular 19 para eliminar así octano y otros componentes con punto de ebullición bajo de la mezcla a 120°C bajo 50 Torr. El destilado fue una mezcla de componentes con punto de fusión bajo que incluyen octano. La mezcla de los componentes con punto de ebullición bajo se alimenta a la columna de destilación 20 (una columna de destilación Oldershaw, cantidad de placas teóricas: 20, diámetro de columna: 50 mm, alto de columna: 1.350 mm) para eliminar así por destilación una mezcla de octano y agua de los componentes con punto de ebullición bajo. La destilación se llevó a cabo alimentando la mezcla de los componentes con punto de ebullición bajo a la parte superior de la columna a una velocidad de flujo de 0,92 ml/min utilizando una bomba 34. La mezcla de octano y agua que se eliminó por destilación de la columna de destilación 20 se alimentó a un decantador 22 para separar así la mezcla en una fase de agua inferior y una fase de octano superior. La fase inferior de agua se recicló en un mezclador 18 utilizando una bomba 24 o en una columna de destilación 20 utilizando una bomba 34. La fase de octano superior se recuperó en un tanque de almacenamiento de octano 23. El octano recuperado puede utilizarse para la separación de fases del catalizador de la fase orgánica formada por la reacción.

40 La mezcla de reacción tratada con un aparato de destilación centrífuga 19 se alimentó a una columna de destilación 26 (cantidad de placas teóricas: 17, diámetro de columna 80 mm, altura de columna: 1272 mm, relleno de columna: Melapack CY) utilizando una bomba 25 a una velocidad de flujo de 6,2 ml/min. Un THF nuevo se alimentó del tanque de THF nuevo 29 a medios de calentamiento 31 a una velocidad de flujo de 20 ml/min utilizando una bomba 30 para calentar así THF hasta 120°C, y el THF gaseoso resultante se alimentó a la porción inferior de la columna de destilación 26. La relación de la velocidad de flujo de NPG con la velocidad de flujo de THF fue de aproximadamente 170. La columna de destilación se calentó desde el exterior de la misma para mantener la temperatura del vapor interno a 126°C. El grado de vacío dentro de la columna de destilación se mantuvo a 450 Torr. El vapor quitado de la parte superior de la columna que estaba compuesta principalmente de THF se enfrió por medio de medios de condensación 27, para licuar el vapor, y el vapor licuado se alimentó al tanque de materia prima 28. El líquido de alta temperatura que se quita de la porción inferior de la columna de destilación 26 tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 90% o más. El líquido se alimentó al aparato de destilación molecular centrífugo 32 y el THF contenido allí se eliminó a 120°C bajo 0,5 Torr, obteniendo así un copolímero de oxitetrametilenglicol purificado. El THF eliminado se recuperó en un tanque de materia prima y el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se recuperó en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33. Cuando las condiciones dentro de la columna de destilación 26 se volvieron estables y la columna de destilación se llenó con el copolímero, el tanque de materia prima 28 se cambió al tanque de materia prima 28' (que no se muestra) para recolectar una solución de THF compuesta por THF gaseoso que se recuperó en condiciones estables.

60 La solución de THF en el tanque de materia prima 28 (que no se muestra) que se recuperó en condiciones estables tuvo una concentración de NPG de 0,6% y una concentración de octano de 0,1%.

65 El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado recuperado en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33 tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 99% o más, un contenido de NPG de menos de 80 ppm y un contenido de n-octano de menos de 50 ppm. El peso molecular promedio en número fue de 1710, la distribución de peso molecular fue de 1,75, la razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  fue de 15,6%mol, y el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) fue de 0,0543. La estabilidad térmica del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de 333°C y el índice de color medido de acuerdo con APHA fue de 10.

## ES 2 356 982 T3

Con respecto a los resultados analíticos mencionados anteriormente del copolímero de oxitetrametilenglicol, obsérvese lo siguiente. Cada uno de los contenidos de NPG y n-octano se determinó por cromatografía de gas y el valor determinado fue inferior al límite de detección de la cromatografía de gas en las condiciones mencionadas anteriormente. La cantidad de THF residual en el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se determinó en términos de los componentes con punto de ebullición bajo eliminados por destilación por medio del calentamiento del copolímero de oxitetrametilenglicol a 80°C bajo 5 Torr durante 30 minutos. El contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de un copolímero de oxitetrametilenglicol se determinó restando el peso total de THF, NPG y n-octano contenido en el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado del peso del copolímero de oxitetrametilenglicol purificado.

### Ejemplo 11

#### *Producción de un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando THF y NPG recuperados en el Ejemplo 10*

Se extrajeron 4 kg de la solución de THF en el tanque de materia prima 28', que se recuperó en el Ejemplo 10, y NPG y hexahidrato de ácido fosfotúngstico (HPA) se agregaron al mismo en cantidades tales que la concentración de NPG y la concentración de HPA de la mezcla resultante fue 8,7% y 1,9%, respectivamente. La solución resultante se utilizó como un líquido de materia prima. Un copolímero de oxitetrametilenglicol se produjo básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 9 salvo que el uso se realizó a partir del líquido de materia prima mencionado anteriormente. Asimismo, dado que la cantidad de líquido de materia prima fue inferior a la cantidad utilizada en el Ejemplo 9, la reacción se llevó a cabo duramente solamente 25 horas después de la estabilización de las condiciones de reacción.

Una mezcla de reacción se obtuvo del modo mencionado anteriormente y 1,5 kg de la mezcla de reacción obtenida se purificó parcialmente básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 9 y se purificó también básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 1, obteniendo así un copolímero de oxitetrametilenglicol purificado.

El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 99% o más, un contenido de NPG de menos de 80 ppm y un contenido de n-octano de menos de 50 ppm. El peso molecular promedio en número fue de 1780, la distribución de peso molecular fue de 1,77, la razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  fue de 15,8%mol, y el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) fue de 0,0543. La estabilidad térmica del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de 334°C y el índice de color medido de acuerdo con APHA fue de 10.

Con respecto a los resultados analíticos mencionados anteriormente del copolímero de oxitetrametilenglicol, obsérvese lo siguiente. Cada uno de los contenidos de NPG y n-octano se determinó por cromatografía de gas y el valor determinado fue inferior al límite de detección de la cromatografía de gas en las condiciones mencionadas anteriormente. La cantidad de THF residual en el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se determinó en términos de los componentes con punto de ebullición bajo eliminados por destilación por medio del calentamiento del copolímero de oxitetrametilenglicol a 80°C bajo 5 Torr durante 30 minutos. El contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de un copolímero de oxitetrametilenglicol se determinó restando el peso total de THF, NPG y n-octano contenido en el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado del peso del copolímero de oxitetrametilenglicol purificado.

El THF y un diol recuperado por medio de los procesos de desprendimiento y la destilación molecular centrífuga pueden reciclarse sin causar efectos adversos sobre la velocidad de reacción y la calidad del copolímero de oxitetrametilenglicol producido.

### Ejemplo 12

#### *Método de purificación en una etapa*

La reacción de copolimerización se llevó a cabo básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 9 excepto que la reacción de polimerización en condiciones de reacción estables se llevó a cabo durante 150 horas. Una parte de THF contenido en la mezcla de reacción obtenida de ese modo se eliminó por destilación y el catalizador contenido en la mezcla de reacción se eliminó por la adición de n-octano, seguido de separación y filtración de fases. El THF que permanece en la mezcla de reacción resultante se eliminó por medio de destilación y, luego la mezcla de reacción se separó en una fase de octano (fase superior) y una fase de polímero (fase inferior). La fase de polímero se recuperó, obteniendo así aproximadamente 10 kg de una mezcla de reacción parcialmente purificada.

La mezcla de reacción parcialmente purificada tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 49%, un contenido de n-octano de 49%, y contenido de THF de 1% y un contenido de NPG de 1%.

Un copolímero de oxitetrametilenglicol se purificó a partir de la mezcla de reacción obtenida anteriormente por medio del método de purificación en una etapa utilizando el sistema de purificación que se muestra en la Fig. 4.

La mezcla de reacción parcialmente purificada obtenida anteriormente se colocó en un tanque de mezcla de reacción 16 y la mezcla de reacción se alimentó del tanque de mezcla de reacción 16 a una columna de destilación 26 a una velocidad de flujo de 4,4 ml/min utilizando una bomba 24. Un THF nuevo se alimentó del tanque de THF nuevo 29 a medios de calentamiento 31 a una velocidad de flujo de 8 ml/min utilizando una bomba 30, y un THF gaseoso calen-

## ES 2 356 982 T3

tado hasta 120°C se alimentó a la porción inferior de la columna de destilación 26. La relación de la velocidad de flujo de NPG con la velocidad de flujo de THF fue de aproximadamente 182. La columna de destilación se calentó desde el exterior para mantener la temperatura del vapor interno a 126°C. El grado de vacío dentro de la columna de destilación se mantuvo a 450 Torr. El vapor quitado de la parte superior de la columna que estaba compuesta principalmente de THF se enfrió por medio de medios de condensación 27, para licuar el vapor, y el vapor licuado se alimentó al tanque de materia prima 28. El líquido de alta temperatura que se quita de la porción inferior de la columna de destilación 26 tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 90% o más. El líquido se alimentó al aparato de destilación molecular centrífugo 32 y el THF contenido allí se eliminó a 120°C bajo 0,5 Torr, obteniendo así un copolímero de oxitetrametilenglicol purificado. El THF eliminado se recuperó en un tanque de materia prima 28 y el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se recuperó en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33. Cuando las condiciones dentro de la columna 26 se volvieron estables y la columna de destilación se llenó con el copolímero, el tanque de materia prima 28 se cambió al tanque de materia prima 28' (que no se muestra) para recolectar una solución de THF compuesta por THF gaseoso que se recuperó en condiciones estables.

La solución de THF en la materia prima 28' (que no se muestra) que se recuperó en condiciones estables tuvo una concentración de NPG de 0,5% y una concentración de octano de 18%.

El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado recuperado en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33 tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 99% o más, un contenido de NPG de menos de 80 ppm y un contenido de n-octano de menos de 50 ppm. El peso molecular promedio en número fue de 1800, la distribución de peso molecular fue de 1,78, la razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  fue de 15,1%mol, y el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) fue de 0,00519. Asimismo, la estabilidad térmica del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de 333°C y el índice de color medido de acuerdo con APHA fue de 10.

Con respecto a los resultados analíticos mencionados anteriormente del copolímero de oxitetrametilenglicol, obsérvese lo siguiente. Cada uno de los contenidos de NPG y n-octano se determinó por cromatografía de gas y el valor determinado fue inferior al límite de detección de la cromatografía de gas en las condiciones mencionadas anteriormente. La cantidad de THF residual en el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado se determinó en términos de los componentes con punto de ebullición bajo eliminados por destilación por medio del calentamiento del copolímero de oxitetrametilenglicol a 80°C bajo 5 Torr durante 30 minutos. El contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de un copolímero de oxitetrametilenglicol se determinó restando el peso total de THF, NPG y n-octano contenido en el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado del peso del copolímero de oxitetrametilenglicol purificado.

### Ejemplo 13

#### *Producción de un copolímero de oxitetrametilenglicol utilizando THF recuperado en el Ejemplo 12*

Se extrajeron 6 kg de solución de THF en el tanque de materia prima 28', que se recuperó en el Ejemplo 12, se extrajo y el contenido de n-octano de bajó a 1% o menos por medio de destilación. Específicamente, la solución de THF se alimentó a una columna de destilación continua que tiene una zona de condensación (cantidad de placas teóricas: 5) y una zona de recuperación (cantidad de placas teóricas: 5). Una mezcla compuesta principalmente de THF y n-octano se quitó de la parte superior de la columna de destilación continua y una mezcla de NPG y oligómeros (mezcla de NPG/oligómero) se quitó de la parte inferior de la columna de destilación continua. La columna de destilación continua tuvo un diámetro de columna de 5 cm y una altura de columna de 1 m, y la presión interna de la columna de destilación fue de 830 mmHg y la relación de reflujo en la parte superior de la columna fue de 3. La mezcla de NPG/oligómero que se quitó de la parte inferior de la columna de destilación tuvo una concentración de n-octano de 1% o menos, y el destilado que se quitó de la parte superior de la columna contenía 81% de THF, 19% de n-octano y aproximadamente 0,1% de NPG. El destilado se sometió a destilación en lotes utilizando una columna de destilación Oldershaw (cantidad de placas teóricas: 10) bajo presión atmosférica con relación de reflujo de 4, para obtener así una solución de THF que tiene un contenido de n-octano de 0,01%. Se mezclaron 4 kg de la solución obtenida de ese modo con 60 g de la mezcla de NPG/oligómero que se quitó de la parte superior de la columna de destilación continua. A la mezcla resultante se le agregó NPG y hexahidrato de ácido fosfotúngstico (HPA) en cantidades tales como la concentración de NPG y la concentración de HPA de la mezcla resultante fue de 8,7% y 1,9%, respectivamente. La solución resultante se utilizó como un líquido de materia prima. Un copolímero de oxitetrametilenglicol se produjo básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 9 salvo que el uso se realizó a partir del líquido de materia prima mencionado anteriormente. Asimismo, dado que la cantidad de líquido de materia prima fue inferior a la cantidad utilizada en el Ejemplo 9, la reacción se llevó a cabo duramente solamente 15 horas después de la estabilización de las condiciones de reacción.

Una mezcla de reacción se obtuvo de la manera mencionada anteriormente y 1,0 kg de la mezcla de reacción obtenida se purificó básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 3 para obtener así un copolímero de oxitetrametilenglicol.

El copolímero de oxitetrametilenglicol purificado tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 98% o más, un contenido de NPG de menos de 80 ppm y un contenido de n-octano de menos de 50 ppm. El peso molecular promedio en número fue de 1790, la distribución de peso molecular fue de 1,77, la razón entera de copolimerización de NPG  $N_w$  fue de 16,0%mol, y el valor  $\beta$  (representado por la fórmula (II)) fue de 0,0516. Asimismo, la estabilidad



## ES 2 356 982 T3

térmica del copolímero de oxitetrametilenglicol fue de 335°C y el índice de color medido de acuerdo con APHA fue de menos de 10.

El THF y un diol recuperado por medio de los procesos de desprendimiento y la destilación molecular centrífuga pueden reciclarse sin causar efectos adversos sobre la velocidad de reacción y la calidad del copolímero de oxitetrametilenglicol producido.

### Ejemplo de referencia 1

#### *Purificación de un copolímero producido utilizando 1,6-hexanodiol como un diol*

Una mezcla de reacción que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol se obtuvo básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 9 excepto que NPG utilizado en el Ejemplo 9 se cambió a una cantidad en moles equivalente de 1,6-hexanodiol. La mezcla de reacción obtenida contenía 55% en peso de un copolímero de oxitetrametilenglicol compuesto de unidades de THF y unidades de 1,6-hexanodiol, 45% en peso de n-octano y 1% en peso de 1,6-hexanodiol.

La mezcla de reacción obtenida anteriormente se purificó básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 10, obteniendo así un copolímero de oxitetrametilenglicol purificado. Específicamente, la purificación se llevó a cabo básicamente del mismo modo que el Ejemplo 10 excepto que la velocidad de flujo de THF gaseoso que se alimentó a la porción inferior de la columna de destilación 26 se cambió de forma tal que la velocidad de flujo de THF gaseoso sea 5,3 veces la cantidad de 1,6-hexanodiol contenido en la mezcla de reacción (es decir, la relación de la velocidad de alimentación de THF gaseoso fue de aproximadamente 901). Como resultado, un copolímero de oxitetrametilenglicol purificado recuperado en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33 tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 99% o más, un contenido de 1,6-hexanodiol de menos de 80 ppm y un contenido de n-octano de menos de 50 ppm. El copolímero de oxitetrametilenglicol tuvo un peso molecular promedio en número de 1700 y una razón entera de copolimerización de 1,6-hexanodiol de 15% en peso.

### Ejemplo de referencia 2

#### *Purificación de un copolímero producido utilizando 1,3-propanodiol como un diol*

Una mezcla de reacción que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol se obtuvo básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 9 excepto que NPG utilizado en el Ejemplo 9 se cambió a una cantidad en moles equivalente de 1,3-hexanodiol. La mezcla de reacción obtenida contenía 55% en peso de un copolímero de oxitetrametilenglicol compuesto de unidades de THF y unidades de 1,3-propanodiol, 45% en peso de n-octano y 1% en peso de 1,3-propanodiol.

La mezcla de reacción mencionada anteriormente se purificó básicamente del mismo modo que en el Ejemplo 10. Como resultado, el copolímero de oxitetrametilenglicol purificado recuperado en un tanque de copolímero de oxitetrametilenglicol 33 tuvo un contenido de copolímero de oxitetrametilenglicol de 99% o más, un contenido de 1,3-propanodiol de menos de 80 ppm y un contenido de n-octano de menos de 50 ppm. El copolímero de oxitetrametilenglicol tuvo un peso molecular promedio en número de 1700 y una razón entera de copolimerización de 1,3-propanodiol de 15% en peso.

### **Aplicación industrial**

El copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención, que se obtiene copolimerizando tetrahidrofurano y neopentilglicol y que tiene un peso molecular promedio en número específico, una distribución de peso molecular específica y una relación de copolimerización de neopentilglicol específica, exhibe un punto de fusión bajo y una temperatura de transición vítrea baja. En virtud de estas propiedades mejoradas, el copolímero de oxitetrametilenglicol de la presente invención puede utilizarse ventajosamente como materia prima para materiales de calidad alta, tales como un poliuretano, una urea de poliuretano y un poliéster, que tienen excelentes propiedades a bajas temperaturas.

## REIVINDICACIONES

1. Un copolímero de oxitetrametilenglicol que puede obtenerse mediante un método que comprende:

5 someter tetrahidrofurano y neopentilglicol a una reacción de copolimerización en presencia de un catalizador de heteropoliácido,

10 llevándose a cabo dicha reacción de copolimerización continuamente en presencia de agua en un reactor de copolimerización continua mientras se alimenta continuamente el tetrahidrofurano y neopentilglicol al reactor de copolimerización continua y mientras se elimina continuamente el agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización, de modo que el agua se ajusta hasta un nivel en donde se forma un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahidrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso, en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso que comprende una solución de catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3,

20 en donde dicha reacción de copolimerización continua continúa mientras se mantiene dicho sistema de reacción de dos fases para formar así una mezcla de reacción de copolimerización que comprende una fase orgánica, formada por la reacción, que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000 y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso formada por la reacción;

separar dicha fase orgánica formada por la reacción que contiene dicho copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha mezcla de reacción de copolimerización; y

25 separar y purificar dicho copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha fase orgánica formada por la reacción,

en donde el copolímero de oxitetrametilenglicol obtenido tiene las siguientes características (1) a (4):

30 (1) un peso molecular promedio en número Mn de 800 a 5.000;

(2) una característica en donde el peso molecular promedio en peso Mw y el peso molecular promedio en número Mn cumplen con el siguiente punto (i) o el siguiente punto (ii):

35 (i) una distribución de peso molecular de 1,8 o menos en términos de la relación Mw/Mn, o

(ii) una distribución de peso molecular de más de 1,8 en términos de la relación de Mw/Mn, en donde Mw y Mn cumplen con la relación definida por la siguiente fórmula (I):

$$40 \quad \frac{10^{12} \times (Mw/Mn - 1,8)^{5,95}}{\exp (Mn \times 1,2/100)} \leq 1,100 \quad (I);$$

45 (3) una razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  de 6 a 30%mol, en donde dicha razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en el copolímero de oxitetrametilenglicol entero, en base a la cantidad en moles total de las unidades de monómero de tetrahidrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en dicho copolímero de oxitetrametilenglicol entero; y

50 (4) una característica en donde el peso molecular promedio en número Mn, la razón entera de copolimerización de neopentilglicol  $N_w$  (%mol) del copolímero de oxitetrametilenglicol y la relación parcial de copolimerización de neopentilglicol  $N_h$  (%mol) de una fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto de dicho copolímero de oxitetrametilenglicol cumplen con la relación definida por la siguiente fórmula (II):

$$60 \quad (N_h / N_w^{1,11}) / Mn^{0,3} < 0,0560 \quad (II),$$

65 en donde  $N_h$  se define como el porcentaje en moles de la cantidad de unidades de monómero de neopentilglicol presentes en dicha fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto, en base a la cantidad en moles total de unidades de monómero de tetrahidrofurano y las unidades de monómero de neopentilglicol en dicha fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto,

## ES 2 356 982 T3

5 en donde dicha fracción de 15% en peso del lado del peso molecular alto es una fracción del copolímero de oxitetrametilenglicol, correspondiendo dicha fracción al área de una parte de un pico entero que representa la distribución de peso molecular en todo el rango de un bajo peso molecular hasta un peso molecular alto en un cromatograma de permeación en gel de dicho copolímero de oxitetrametilenglicol, en donde dicha parte se toma sobre el lado del peso molecular alto que incluye el peso molecular máximo en dicho pico entero y en donde el área de dicha parte del pico entero es 15%, en base al área de dicho pico entero.

10 2. Un método para producir el copolímero de oxitetrametilenglicol de la reivindicación 1 que comprende:

someter tetrahidrofurano y neopentilglicol a una reacción de copolimerización en presencia de un catalizador de heteropoliácido,

15 llevándose a cabo dicha reacción de copolimerización continuamente en presencia de agua en un reactor de copolimerización continua mientras se alimenta continuamente el tetrahidrofurano y neopentilglicol al reactor de copolimerización continua y mientras se elimina continuamente el agua que es obtenida como subproducto de la reacción de copolimerización, de modo que el agua se ajusta hasta un nivel en donde se forma un sistema de reacción de dos fases que comprende una fase orgánica que comprende una solución de neopentilglicol en tetrahidrofurano y que tiene una concentración de neopentilglicol de 0,05 a 3,5% en peso, en base al peso de la fase orgánica, y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso que comprende una solución de catalizador de heteropoliácido acuoso en tetrahidrofurano y que tiene un peso específico de 1,8 a 2,3,

20 en donde dicha reacción de copolimerización continua continúa mientras se mantiene dicho sistema de reacción de dos fases, para formar así una mezcla de reacción de copolimerización que comprende una fase orgánica formada por la reacción que contiene un copolímero de oxitetrametilenglicol que tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000 y una fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso formada por la reacción;

25 separar dicha fase orgánica formada por la reacción que contiene dicho copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha mezcla de reacción de copolimerización; y

30 separar y purificar dicho copolímero de oxitetrametilenglicol de dicha fase orgánica formada por la reacción.

35 3. El método de la reivindicación 2, en donde dicha fase de tetrahidrofurano/heteropoliácido acuoso tiene un peso específico de 1,9 a 2,3.

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

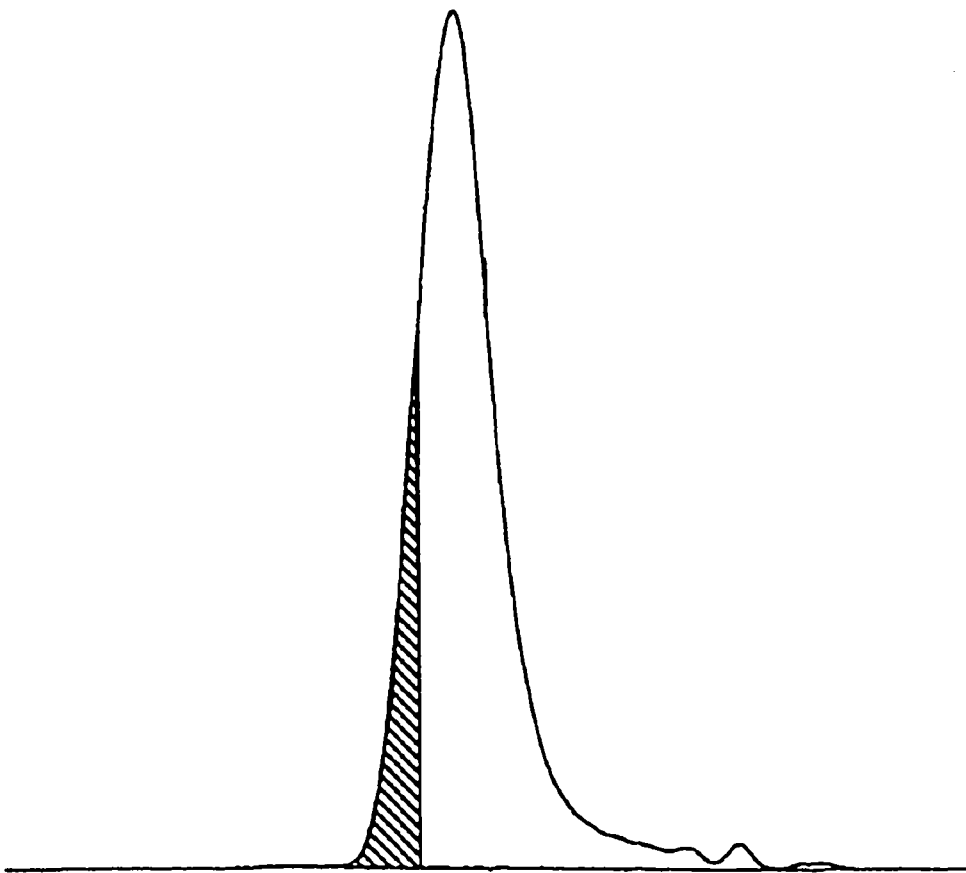


Fig. 2

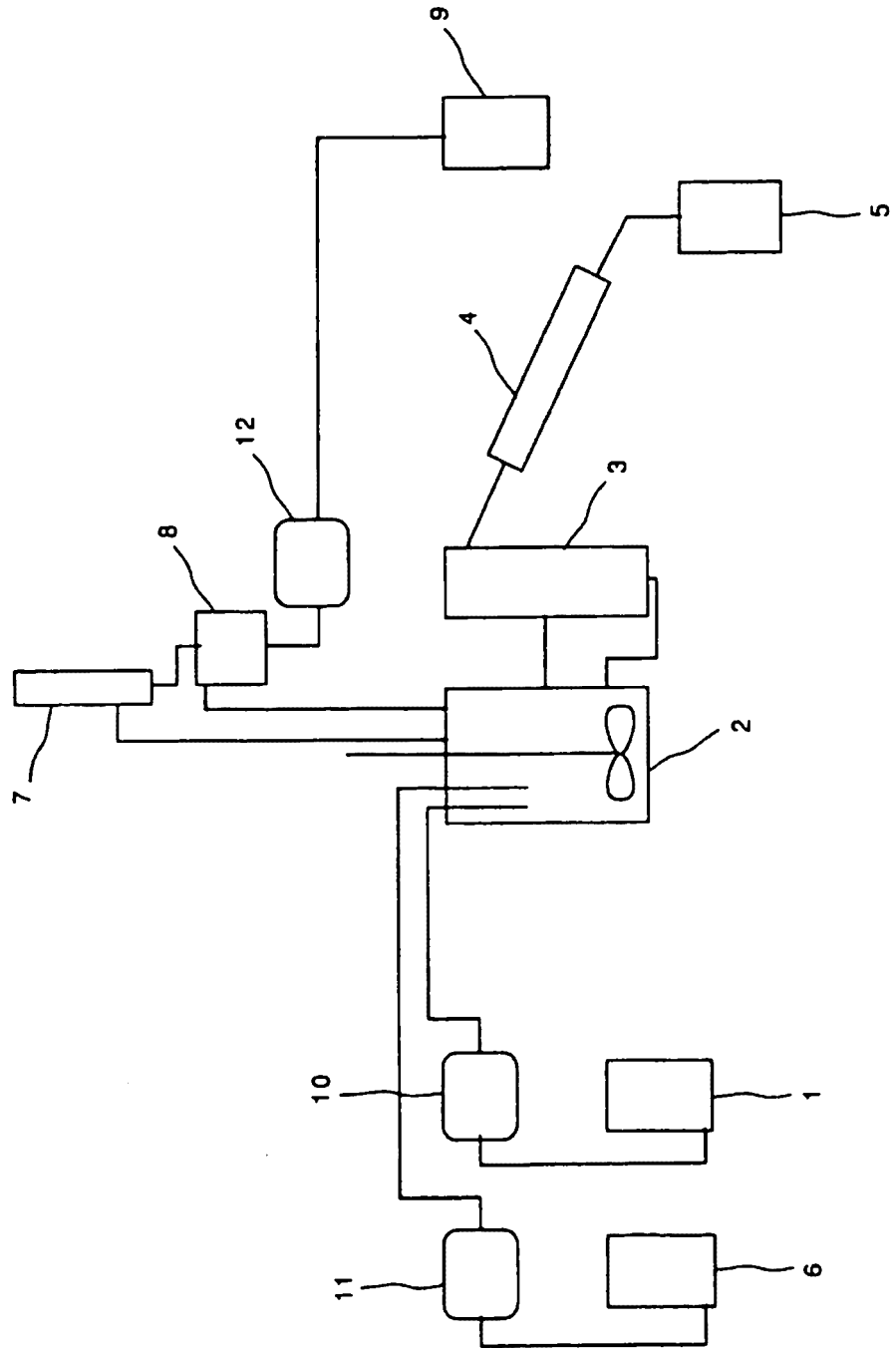


Fig. 3

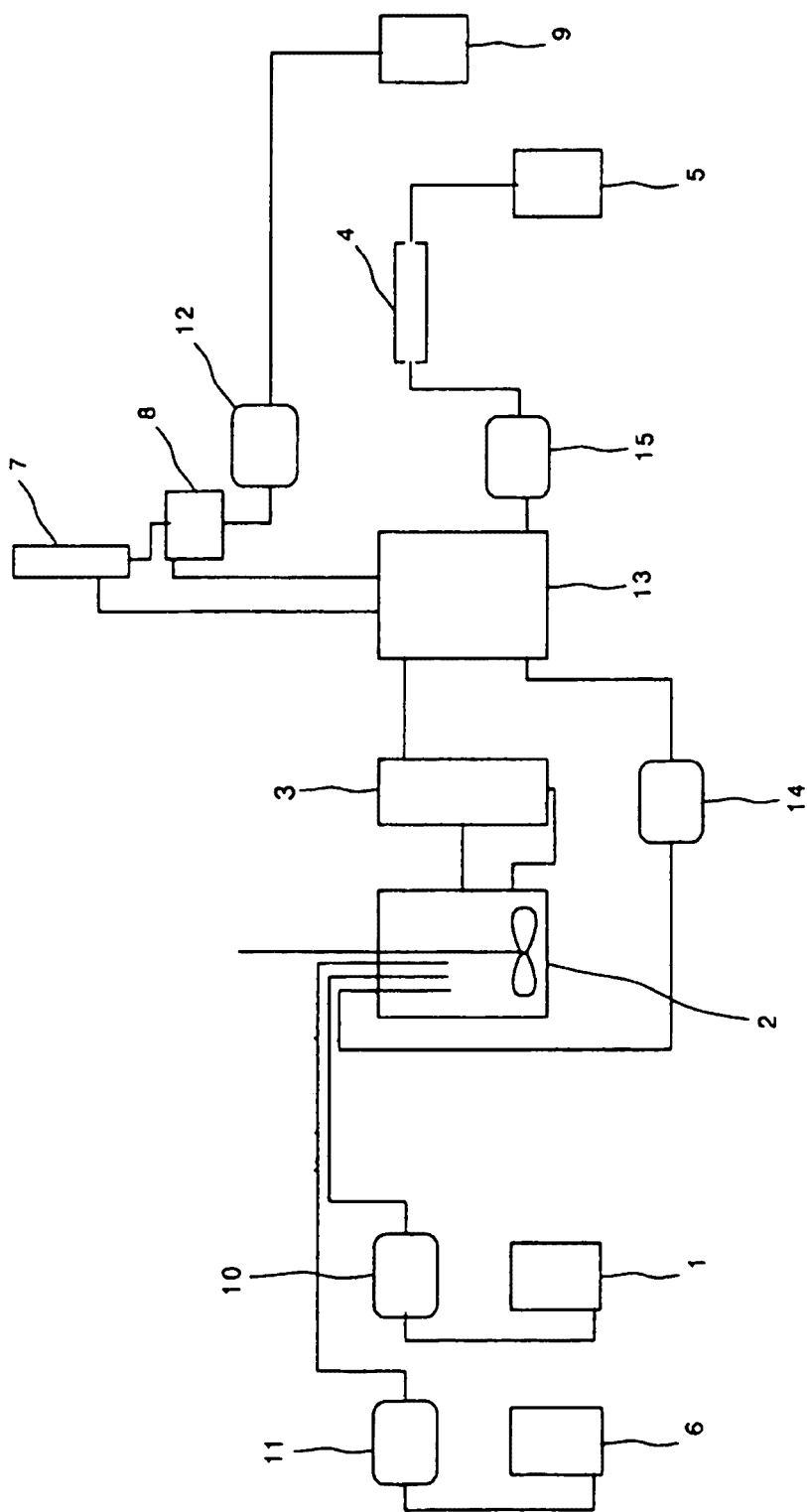


Fig. 4

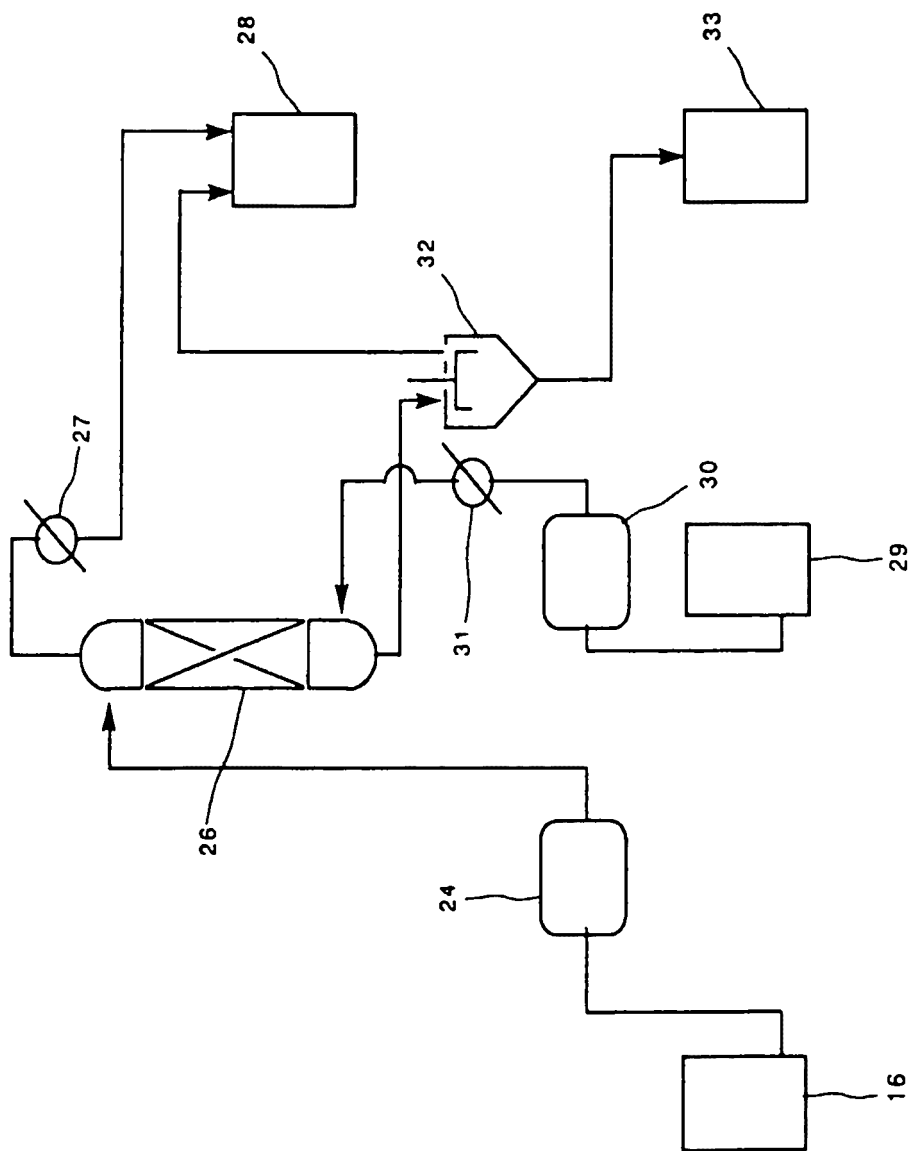


Fig. 5

