



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 240**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07718321 .8**

96 Fecha de presentación : **19.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1973962**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.10.2008**

54 Título: **Fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno).**

30 Prioridad: **20.01.2006 US 336004**
15.11.2006 US 599861

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.06.2011

73 Titular/es: **E.I. Du Pont de Nemours And Company**
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Sunkara, Hari, Babu;**
Ng, Howard, C.;
Zheng, Wei y
Wu, Zhihong

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 362 240 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

Fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno)

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno), en el que se utilizan uno o más compuestos inorgánicos seleccionados de una sal inorgánica y una base inorgánica durante ciertas etapas de purificación para reducir el tiempo de separación de fases.

Antecedentes de la invención

10 El glicol de poli(éter de trimetileno) y sus usos se han descrito en la técnica. Los métodos preferidos para la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) implican la policondensación de 1,3-propanodiol catalizada por ácidos. Por ejemplo, los documentos US6720459 y US6977291 describen procedimientos para la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) a partir de 1,3-propanodiol usando un catalizador de policondensación, preferentemente un catalizador ácido.

15 El documento WO99/10496 describe un procedimiento para la purificación de poliéteres que incluye las etapas de (a) calentar un glicol de poliéter con agua durante un tiempo y a temperatura suficiente para hidrolizar sustancialmente ésteres formados durante la polimerización, (b) separar el poliéter del agua, y (c) someter el poliéter recuperado de la etapa (b) a lavado adicional con agua caliente para retirar el ácido residual.

20 El documento US6977291 describe un procedimiento de purificación para glicol de poli(éter de trimetileno) en bruto obtenido de un procedimiento de polimerización catalizado por ácidos que comprende (1) una etapa de hidrólisis para hidrolizar los ésteres de ácido formados durante la polimerización catalizada por ácido, (2) etapas de separación de fases y extracción de agua para retirar el catalizador ácido soluble, generando una fase orgánica y una fase acuosa de desecho, (3) un tratamiento con base de la fase orgánica para neutralizar y precipitar el ácido residual presente, y (4) secado y filtración del polímero para retirar el agua residual y sólidos. Está claro del documento US6977291 que, cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador para preparar poliéterglicoles a partir de sus correspondientes dioles, se prefiere incluir una etapa de hidrólisis porque una porción sustancial del ácido se convierte al éster (hidrogenosulfato de alquilo). Estos grupos éster actúan como agentes emulsionantes durante el procedimiento de lavado con agua, provocando de este modo que el procedimiento de lavado sea difícil y lleve tiempo, y provocando la retirada incompleta del ácido. La etapa de hidrólisis es también importante para obtener polímero con la alta funcionalidad dihidroxi requerida para usar el polímero como un intermedio reactivo. Cuando la etapa de hidrólisis se incorpora al procedimiento, se encuentra generalmente que la separación de fases entre las fases del agua y del glicol de poli(éter de trimetileno) puede llevar un sustancial periodo de tiempo, por ejemplo, hasta alrededor de 35-40 horas. Consecuentemente, se necesita un método para reducir el tiempo de separación de fases.

35 Los documentos US2005/027291A1 y la solicitud provisional de EE.UU. No. 60/761291 (presentada el 23 de enero de 2006, titulada PROCESS FOR PRODUCING POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL) describe procedimientos de policondensación para preparar polieterpolioles, incluyendo preparar glicol de poli(éter de trimetileno) a partir de 1,3-propanodiol, utilizando un sistema de catalizador de policondensación que contiene tanto un ácido como una base. Se describe que el uso de este sistema catalizador produce polieterpoliol con alto grado de polimerización y bajo color en condiciones suaves. Los procedimientos de purificación utilizan una etapa de hidrólisis en la que se usa agua y disolvente orgánico que tiene afinidad tanto por el agua como por el polieterpoliol y la subsecuente separación en fases orgánica y acuosa. En un ejemplo del documento US2005/022791A1, se describe el uso de hidróxido de calcio para tratar la fase orgánica después de la separación de fases.

45 El documento US7161045 se refiere a un procedimiento para la fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno) que comprende (a) policondensar reactante que comprende diol seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, dímero de 1,3-propanodiol y trímero de 1,3-propanodiol o sus mezclas en presencia de catalizador de policondensación ácido para formar glicol de poli(éter de trimetileno); (b) añadir agua al glicol de poli(éter de trimetileno) e hidrolizar los ésteres del ácido formados durante la policondensación para formar una mezcla hidrolizada que contiene el glicol de poli(éter de trimetileno) y los ésteres del ácido hidrolizados, (c) añadir disolvente orgánico que es miscible con agua a la mezcla hidrolizada para formar una mezcla acuosa-orgánica que comprende (i) fase orgánica que contiene glicol de poli(éter de trimetileno) y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación y (ii) fase acuosa; (d) separar la fase acuosa y la fase orgánica; (e) añadir base a la fase orgánica separada para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual formando sales del catalizador de policondensación ácido residual; (f) separar la fase orgánica en (i) fase líquida que comprende el glicol de poli(éter de trimetileno), el disolvente orgánico y cualquier agua residual, y (ii) fase sólida que comprende las sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base que está sin reaccionar; y (g) retirar el disolvente orgánico y el agua residual de la fase orgánica para obtener glicol de poli(éter de trimetileno).

55 El documento US7157607 describe un procedimiento de fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno) que es similar al descrito en el documento US7161045, excepto que se añade un disolvente orgánico que es miscible con

poli(éter de trimetileno) a la mezcla acuosa hidrolizada.

Tanto el documento US7157607 como el US7161045 describen que la adición de disolvente a la mezcla acuosa hidrolizada promueve la rápida separación de las fases orgánica y acuosa. Sería muy deseable tener un procedimiento que promueva la rápida separación de las fases acuosa y orgánica y además minimice o incluso evite el uso de disolventes orgánicos. La presente invención describe tal procedimiento.

Sumario de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno) que comprende las etapas de:

(a) policondensar reactante que comprende diol seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol; dímero de 1,3-propanodiol y trímero de 1,3-propanodiol o sus mezclas, en presencia de catalizador de policondensación ácido para formar glicol de poli(éter de trimetileno);

(b) añadir agua al glicol de poli(éter de trimetileno) e hidrolizar los ésteres del ácido formados durante la policondensación para formar una mezcla hidrolizada que contiene el glicol de poli(éter de trimetileno) y los ésteres del ácido hidrolizados;

(c) añadir uno o más compuestos inorgánicos solubles en agua a la mezcla hidrolizada para formar una mezcla acuosa-orgánica que comprende (i) una fase orgánica que contiene glicol de poli(éter de trimetileno) y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación, y (ii) una fase acuosa, en la que los compuestos inorgánicos solubles en agua se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sulfato de sodio, fosfato de sodio, cloruro de amonio, hidróxido de amonio y sus mezclas;

en la que los compuestos inorgánicos se añaden en una cantidad de 1 a 20% en peso, basado en el peso del agua añadida al glicol de poli(éter de trimetileno);

(d) separar la fase acuosa y la fase orgánica;

(e) añadir opcionalmente base a la fase orgánica separada para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual formando sales del catalizador de policondensación ácido residual;

(f) retirar agua residual de la fase orgánica;

(g) en el caso de que se añada una base en la etapa (e), y opcionalmente aparte de eso, separar la fase orgánica en (i) una fase líquida que comprende glicol de poli(éter de trimetileno), y (ii) una fase sólida que comprende las sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base que está sin reaccionar.

El compuesto inorgánico soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sulfato de sodio, fosfato de sodio, cloruro de amonio, hidróxido de amonio y sus mezclas. En una realización preferida, el compuesto inorgánico soluble en agua comprende cloruro de sodio. En otra realización preferida, el compuesto inorgánico soluble en agua comprende carbonato de potasio y/o carbonato de sodio.

El compuesto inorgánico soluble en agua se añade en una cantidad de 1 a 20% en peso, más preferentemente de 1 a 10% en peso, y aún más preferentemente de 2 a 8% en peso, basado en el peso del agua añadida al glicol de poli(éter de trimetileno). El compuesto inorgánico soluble en agua se puede añadir en la forma de una disolución acuosa.

Preferentemente, el catalizador de policondensación ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido yodhídrico, ácido fluorosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfónico, y ácido 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropanosulfónico. También se pueden usar mezclas.

En una realización de la invención, el catalizador de policondensación ácido comprende adicionalmente base en una cantidad menor que aquella requerida para neutralizar el ácido.

La etapa de añadir agua al glicol de poli(éter de trimetileno) se lleva a cabo preferentemente añadiendo de alrededor de 10 a alrededor de 200% en peso de agua, basado en el peso del glicol de poli(éter de trimetileno).

La hidrolización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de alrededor de 80 a alrededor de 110°C, y una presión de alrededor de 700 mm Hg a alrededor de 1600 mm Hg. Más preferentemente, se lleva a cabo a una temperatura de alrededor de 90 a alrededor de 110°C, y una presión de alrededor de 700 mm Hg a alrededor de

1600 mm Hg, en una atmósfera inerte.

La etapa de separar la fase acuosa y la fase orgánica preferentemente comprende las etapas de dejar la mezcla acuosa-orgánica reposar sin agitación a una temperatura de alrededor de 85 a alrededor de 100°C durante un tiempo suficiente para que las fases orgánica y acuosa se separen, y a continuación drenar o decantar la fase acuosa.

La base se puede añadir opcionalmente a la fase orgánica separada, según sea necesario, para formar sales de cualquier catalizador de policondensación ácido residual. Cuando se utiliza una base inorgánica como compuesto inorgánico soluble en agua, sin embargo, puede que no sea necesario añadir base, y es de este modo un caso en el que añadir base puede ser opcional. Se prefiere añadir base, si se requiere y según se requiera, para formar tal sal de catalizador. La base es preferentemente un óxido o hidróxido de metal alcalinotérreo. La base se selecciona preferentemente del grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, óxido de bario e hidróxido de bario. También se pueden usar mezclas. La neutralización se puede llevar a cabo a una temperatura de alrededor de 50 a alrededor de 90°C.

La etapa de separar la fase orgánica en (i) fase líquido que comprende el glicol de poli(éter de trimetileno), y (ii) fase sólida que comprende las sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base que está sin reaccionar, no es opcional y generalmente necesario cuando no se añade base a la fase orgánica separada. Cuando se utiliza, esta etapa se lleva a cabo preferentemente por filtración o centrifugación.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Todas las publicaciones, solicitudes de patente, patentes y otras referencias mencionadas aquí, si no se indica lo contrario, se incorporan aquí como referencia para todos los propósitos como si se expusiera totalmente.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos científicos y técnicos usados aquí tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por uno de experiencia media en la técnica a la que pertenece esta invención. En caso de conflicto, dominará la presente memoria descriptiva, incluyendo definiciones.

Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos aquí en la práctica o ensayo de la presente invención, se describen aquí métodos y materiales apropiados.

A menos que se diga lo contrario, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., son en peso.

Cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se da en forma de un intervalo, intervalo preferido o una lista de valores superiores preferibles y valores inferiores preferibles, esto se debe entender como que describe específicamente todos los intervalos formados por cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite del intervalo inferior o valor preferido, sin tener en cuenta si los intervalos se describen separadamente. Cuando un intervalo de valores numéricos se cita aquí, a menos que se diga lo contrario, el intervalo se pretende que incluya sus puntos finales, y todos los números enteros y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención esté limitado a los valores específicos citados cuando se define un intervalo.

Cuando se usa el término "alrededor" para describir un valor o un punto final de un intervalo, la descripción se debe entender que incluye el valor específico o punto final referido.

Tal como se usan aquí, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene" o cualquier otra de sus variaciones, se desea que cubran una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo o aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solo a esos elementos sino que puede incluir otros elementos no expresamente listados o inherentes a tal procedimiento, método, artículo, o aparato. Adicionalmente, a menos que se afirme expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, un estado A o B es satisfecho por uno cualquiera de los siguientes: A es cierto (o está presente) y B es falso (o no está presente), A es falso (o no está presente) y B es cierto (o está presente), y tanto A como B son ciertos (o están presentes).

El uso de "uno" o "un" se emplea para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace meramente por conveniencia y para dar un sentido general de la invención. Esta descripción se debe interpretar que incluye uno o por lo menos uno, y el singular también incluye el plural a menos que sea obvio que se quiera decir lo contrario.

Los materiales, métodos, y ejemplos presentes son solo ilustrativos, y excepto si se dice específicamente, no se pretende que sean limitantes.

Esta invención se refiere a un método para la fabricación de glicol de politrimetileno usando un catalizador de policondensación ácido. El método incluye un nuevo y mejorado procedimiento para la purificación del glicol de poli(éter de trimetileno).

El material de partida para el procedimiento es un reactante que comprende por lo menos uno de 1,3-propanodiol,

dímero de 1,3-propanodiol y trímero de 1,3-propanodiol, o sus mezclas. El reactante 1,3-propanodiol empleado en el procedimiento de la presente invención se puede obtener por cualquiera de las diversas rutas químicas o por rutas de transformación bioquímica. Las rutas preferidas se describen en US5015789, US5276201, US5284979, US5334778, US5364984, US5364987, US5633362, US5686276, US5821092, US5962745, US6140543, US6232511, US6235948, US6277289, US6284930, US6297408, US6331264, US6342646, US2004/0225161A1, US2004/0260125A1 y US2005/0069997A1. Preferentemente el 1,3-propanodiol usado como reactante o como componente del reactante tendrá una pureza de más de alrededor del 99% en peso como se determina por análisis de cromatografía de gases.

Aunque cualquiera del 1,3-propanodiol, y dímeros o trímeros de 1,3-propanodiol se pueden usar como reactante en el procedimiento de la invención, se prefiere que el reactante comprenda alrededor de 90% o más en peso de 1,3-propanodiol. Más preferentemente, el reactante comprenderá 99% o más en peso de 1,3-propanodiol.

El material de partida para la presente invención puede contener también pequeñas cantidades, preferentemente no más de alrededor de 30%, más preferentemente no más de alrededor de 10% en peso, del material de partida de dioles comonomero además del reactante 1,3-propanodiol o sus dímeros y trímeros sin restarle valor a la eficacia del procedimiento. Los ejemplos de dioles comonomero preferidos incluyen etilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, y dioles de C₆-C₁₂ tales como 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y 1,4-diciclohexanodimetanol. Un diol comonomero más preferido es etilenglicol. Los glicoles de poli(éter de trimetileno) preparados a partir de 1,3-propanodiol y etilenglicol se describen en el documento US2004/0030095A1.

Los glicoles de poli(éter de trimetileno) de esta invención se pueden preparar también a partir de alrededor de 10 a 0,1 por ciento en moles de un diácido o diéster alifático o aromático, preferentemente ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo, y lo más preferentemente ácido tereftálico, como se describe con detalle en el documento US6608168.

Se pueden añadir a la mezcla de polimerización o al producto final si es necesario estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes de UV, estabilizantes térmicos, antioxidantes, inhibidores de corrosión, etc.), mejoradores de la viscosidad, aditivos antimicrobianos y materiales colorante (por ejemplo, colorantes, pigmentos, etc.).

Se puede usar en el presente procedimiento cualquier catalizador ácido apropiado para la policondensación de 1,3-propanodiol catalizada por ácido. Los catalizadores de policondensación ácidos preferidos se describen en los documentos US6977291 y US6720459 previamente incorporados. Se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en ácidos de Lewis, ácidos de Bronsted, superácidos y sus mezclas, e incluyen catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos. Más preferentemente, los catalizadores se seleccionan del grupo que consiste en ácidos inorgánicos, ácidos orgánicos sulfónicos, heteropoliácidos y sales metálicas. Aún más preferentemente, el catalizador es un catalizador homogéneo, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido yodhídrico, ácido fluorosulfónico, ácido fosforoso, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfotungstico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido fosfomolibdico, ácido 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfónico, ácido 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropanosulfónico, triflato de bismuto, triflato e itrio, triflato de iterbio, triflato de neodimio, triflato de lantano, triflato de escandio y triflato de circonio. El catalizador puede ser también un catalizador heterogéneo, seleccionado preferentemente del grupo que consiste en zeolitas, alúmina fluorada, alúmina tratada con ácido, heteropoliácidos y heteropoliácidos soportados en circonia, titania, alúmina y/o sílice. Un catalizador especialmente preferido es ácido sulfúrico.

Preferentemente, el catalizador de policondensación se usa en una cantidad de alrededor de 0,1% en peso a alrededor de 3% en peso, más preferentemente de alrededor de 0,5% en peso a alrededor de 1,5% en peso basado en el peso del reactante.

El procedimiento de esta invención se puede llevar a cabo también usando una base como componente del sistema catalizador, tal como el catalizador de policondensación que contiene tanto un ácido como una base descrito en el documento US2005/0272911A1 y solicitud provisional de EE.UU. No. 60/761291 (presentada el 23 de enero de 2006, titulada PROGRESS FOR PRODUCING POLYTRIMETHYLENE ETHER GLYCOL). Cuando se usa base como componente del catalizador de policondensación, la cantidad de base debe ser tal que es insuficiente para neutralizar todo el ácido presente en el catalizador.

El procedimiento de polimerización puede ser discontinuo, semicontinuo, continuo, etc. Un procedimiento discontinuo preferido se describe en el documento US2002/0007043A1. En esta realización, el glicol de poli(éter de trimetileno) se prepara por un procedimiento que comprende las etapas de: (a) proporcionar (1) reactante y (2) catalizador de policondensación ácido; y (b) policondensar los reactantes para formar un glicol de poli(éter de trimetileno). La reacción se efectúa a una temperatura elevada de por lo menos alrededor de 150°C, más preferentemente por lo menos alrededor de 160°C, hasta alrededor de 210°C, más preferentemente alrededor de 200°C. La reacción se efectúa preferentemente a presión atmosférica en presencia de un gas inerte o a presión reducida (es decir, menos de 1 atmósfera), preferentemente menos de alrededor de 500 mm Hg en una atmósfera inerte, y se pueden usar presiones extremadamente bajas (por ejemplo, tan bajas como alrededor de 1 mm Hg).

Un procedimiento continuo preferido para la preparación de los glicoles de poli(éter de trimetileno) de la presente

invención se describe en el documento US6720459. De este modo, en esta realización el glicol de poli(éter de trimetileno) se prepara por un procedimiento continuo que comprende: (a) proporcionar continuamente (i) reactante, y (ii) catalizador de policondensación; y (b) policondensar continuamente el reactante para formar glicol de poli(éter de trimetileno).

- 5 Sin tener en cuenta si el procedimiento es un procedimiento continuo o discontinuo, o de otro tipo, cuando se usa un catalizador ácido homogéneo, particularmente ácido sulfúrico, se forma una cantidad sustancial de éster de ácido de la reacción del catalizador con los compuestos hidroxilados. En el caso del ácido sulfúrico, una porción sustancial de ácido se convierte en el éster, hidrogenosulfato de alquilo. Es importante retirar estos ésteres del ácido porque actúan como agentes emulsionantes durante el lavado con agua usada para retirar catalizador y por lo tanto
10 provocan que el procedimiento de lavado sea difícil y requiera mucho tiempo. Además, la etapa de hidrólisis es también importante para obtener polímero con la alta funcionalidad hidroxilada requerida para usar el polímero como intermedio reactivo.

De este modo, la siguiente etapa comprende hidrolizar los ésteres de ácido formados durante la policondensación que están en la mezcla acuosa-orgánica.

- 15 La etapa de hidrólisis se lleva a cabo preferentemente añadiendo agua al polímero. La cantidad de agua añadida puede variar y es preferentemente de alrededor de 10 a alrededor de 200% en peso, más preferentemente de alrededor de 50 a alrededor de 100% en peso, basado en el peso del glicol de poli(éter de trimetileno). La hidrólisis se lleva a cabo preferentemente calentando la mezcla acuosa-orgánica hasta un intervalo de temperatura de alrededor de 80 a alrededor de 110°C, preferentemente de alrededor de 90 a alrededor de 110°C (preferentemente
20 de alrededor de 90 a alrededor de 100°C cuando se lleva a cabo a presión atmosférica), durante un periodo de tiempo suficiente para hidrolizar los ésteres de ácido. La etapa de hidrólisis se efectúa preferentemente a presión atmosférica o ligeramente por encima de presión atmosférica, preferentemente a de alrededor de 700 mm Hg a alrededor de 1600 mm Hg. Se pueden usar presiones más altas, pero no son preferidas. La etapa de hidrólisis se lleva a cabo preferentemente en atmósfera de gas inerte.

- 25 A la mezcla acuosa de glicol de poli(éter de trimetileno) después de hidrólisis se añade uno o más compuestos inorgánicos solubles en agua para formar una mezcla acuosa-orgánica que comprende (i) una fase orgánica que contiene glicol de poli(éter de trimetileno) y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación y (ii) una fase acuosa.

- 30 Las sales más preferidas para los propósitos de la invención son cloruro de amonio, cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, carbonato de sodio y bicarbonato de sodio. La sal más preferida es cloruro de sodio.

Las bases inorgánicas para su uso en la invención son hidróxido de amonio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Las bases inorgánicas solubles en agua más preferidas son hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

- 35 La cantidad de compuesto inorgánico soluble en agua usada puede variar, pero es preferentemente la cantidad efectiva para promover la rápida separación de las fases acuosa e inorgánica. La cantidad para este propósito es de 1 a 20% en peso, la cantidad más preferida de 1 a 10% en peso, y aún más preferentemente de 2 a 8% en peso, basado en el peso del agua añadido al glicol de poli(éter de trimetileno) en la etapa de hidrólisis.

- 40 La siguiente etapa comprende separar la fase acuosa y la fase orgánica. La separación se lleva a cabo preferentemente permitiendo que la fase acuosa y la fase orgánica se separen y decanten de modo que se pueda retirar la fase acuosa. La mezcla de reacción se deja reposar, preferentemente sin agitación hasta que se decanta y ha ocurrido la separación de fases. El tiempo requerido para la separación y decantación será menor, y preferente y sustancialmente menor, que el requerido para un procedimiento que es el mismo excepto por la omisión del compuesto inorgánico soluble en agua.

- 45 Previamente a esta invención se encontró que este periodo de separación de fases y decantación podría ser largo. Por ejemplo, con los procedimientos previos no era inusual que la decantación tardase tanto como varias horas antes de que las fases se separasen lo suficiente para continuar. Usando el método de la invención se puede acortar sustancialmente el periodo para la separación de fases después de la hidrólisis. Preferentemente el tiempo requerido para la separación de fases es menor de alrededor de una hora. Más preferentemente este periodo de tiempo es de menos de alrededor de 1 minuto a alrededor de una hora, y lo más preferentemente alrededor de 30
50 minutos o menos.

- Los documentos US7157607 y US7161045 describen procedimientos para preparar glicol de poli(éter de trimetileno) por policondensación ácida en la que la separación de fases después de la hidrólisis se promueve por la adición de disolvente orgánico miscible con glicol de poli(éter de trimetileno) en el caso de US7157607, y miscible con agua en el caso de US7161045. Los disolventes descritos en estas dos solicitudes se pueden usar también junto con los
55 compuestos inorgánicos solubles en agua descritos aquí para promover la separación de fases.

Una vez que ha ocurrido la separación de fases, la fase orgánica y la fase acuosa se pueden separar,

preferentemente por decantación o drenaje. Es ventajoso retener la fase orgánica en el reactor para el proceso subsecuente. Consecuentemente, cuando la fase orgánica está en el fondo es preferible separar por decantación la fase acuosa y cuando la fase orgánica está encima, se prefiere separar por drenaje la fase acuosa.

5 Después de las etapas de hidrólisis y separación de fases, se puede añadir una base, preferentemente una base sustancialmente insoluble en agua para neutralizar cualquier ácido restante. Durante esta etapa el catalizador de policondensación ácido residual se convierte en sus sales correspondientes.

10 Preferentemente, la base se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos de metal alcalinotérreo y óxidos de metal alcalinotérreo. Más preferentemente, la base se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, óxido de bario e hidróxido de bario. Se pueden usar mezclas. Una base particularmente preferida es hidróxido de calcio. La base se puede añadir en forma de sólido seco, o preferentemente en forma de suspensión acuosa. La cantidad de base insoluble utilizada en la etapa de neutralización es preferentemente por lo menos suficiente para neutralizar todo el catalizador de policondensación ácido. Más preferentemente se utiliza un exceso estequiométrico de alrededor de 0,1% en peso a alrededor de 10% en peso. La neutralización se lleva a cabo preferentemente de 50 a 90°C durante un periodo de 0,1 a 3 horas en atmósfera de nitrógeno.

15 A continuación, el agua residual se retira preferentemente de la fase orgánica por retroextracción a vacío (por ejemplo, destilación a baja presión), generalmente con calentamiento, que retirará también disolvente orgánico si está presente y, si se desea, materiales monoméricos sin reaccionar. Se pueden usar otras técnicas, tales como destilación a alrededor de presión atmosférica.

20 Cuando se añade base en la etapa (e) de tal modo que se forman sales de catalizador ácido residual, la fase orgánica se separa en (i) una fase líquida que comprende el glicol de poli(éter de trimetileno), y (ii) una fase sólida que comprende las sales del catalizador de policondensación ácido residual y base sin reaccionar. Típicamente, esto ocurre por filtración (preferentemente con uso de material de ayuda de filtro, por ejemplo como se describe en el documento US2005/028302A1), o centrifugación, para retirar la base y los productos de reacción ácido/base. Los métodos de centrifugación y filtración son generalmente bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede usar filtración por la gravedad terrestre, filtración centrífuga, o filtración a presión. Se usan también para la filtración, que se puede llevar a cabo continua o discontinuamente, filtros prensa, filtros de vela, filtros de hoja de presión o filtros de papel convencionales. Se prefiere la filtración en presencia de una ayuda de filtro en un intervalo de temperatura de 50 a 100°C a un intervalo de presión de 1 a 5 bar.

30 Incluso si no se añade base en la etapa (e), técnicas de purificación como centrifugación y filtración puede ser aún deseables para refinar el producto final.

El glicol de poli(éter de trimetileno) restante tendrá preferentemente un peso molecular promedio numérico (Mn) de 250 a 5000. Es preferido un Mn de 1000 a 3000 para muchas aplicaciones.

35 Las ventajas potenciales de este nuevo procedimiento respecto al tiempo de separación de fases se han discutido ya. Sin embargo, puede haber ventajas adicionales, que aunque más difíciles de cuantificar, son muy significativas.

40 Por ejemplo, los procedimientos previos usualmente requieren más de un lavado de agua debido a la dificultad de la separación de fases. Los procedimientos de la invención, sin embargo, usualmente requieren solo un lavado de agua y consecuentemente minimizan la cantidad de agua de desecho producida. Además, el número reducido de lavados de agua minimiza la cantidad de oligómeros de bajo peso molecular perdidos debido a la solubilidad en agua, y por lo tanto incrementa la producción de polímero.

La invención se ilustra en los siguientes ejemplos. Todas las partes, porcentajes, etc., a los que nos referimos en los ejemplos son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

45 El 1,3-propanodiol utilizado en los ejemplos se preparó por métodos biológicos descritos en el documento US2005/0069997A1, y tenía una pureza de >99,8%.

Ejemplo comparativo 1

El ejemplo describe la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) sin el uso de compuesto inorgánico soluble en agua añadido, para comparación con los ejemplos a continuación.

50 Se cargó 1,3-propanodiol (605 g) y 5,5 g de ácido sulfúrico en un matraz de vidrio de 1 l y a continuación se calentó a $166 \pm 1^\circ\text{C}$ en nitrógeno durante 24 horas para producir glicol de poli(éter de trimetileno). Durante la reacción, se retiró agua como subproducto por burbujeo de nitrógeno.

Después de un periodo de 24 horas de calentamiento, se añadieron 400 g de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a 95°C durante 4 horas en nitrógeno para hidrolizar el éster del ácido formado durante la

policondensación catalizada por ácido.

Después de la hidrólisis, la mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se dejó reposar para la separación de fases. Se requirieron alrededor de 5 horas para la separación en dos fases, siendo la capa inferior la fase orgánica y la capa superior la fase acuosa.

5 Después de que se retiró la fase acuosa, se añadieron 400 g adicionales de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a 95°C durante 1 hora en nitrógeno para extraer restos de catalizador de la fase orgánica. Después de la extracción, la mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se dejó permanecer sin agitación para la separación de fases. Se requirieron alrededor de 5 horas para la separación en dos fases, siendo la capa inferior la fase orgánica y la capa superior la fase acuosa.

10 La fase orgánica se transfirió a un evaporador rotatorio y se analizó por titulación para determinar la cantidad de base necesaria para la neutralización del ácido residual; se añadieron 0,5 g de hidróxido de calcio. La mezcla resultante se agitó a 70°C durante 1 hora.

15 Después de la neutralización, la temperatura se incrementó a 90°C y se mantuvo a esa temperatura durante 3 horas a 10 mm de Hg para retirar agua residual. Después de secar, la mezcla se filtró a 103,35 kPa de nitrógeno para obtener el poli(éter de trimetileno) purificado. El tiempo de filtración fue alrededor de 7 horas.

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) utilizando 2,5% en peso de cloruro de sodio como compuesto inorgánico soluble en agua añadido.

20 Se cargó 1,3-propanodiol (605 g) y 5,5 g de ácido sulfúrico en un matraz de vidrio de 1 l y a continuación se calentó a 166±1°C en nitrógeno durante 24 horas para producir glicol de poli(éter de trimetileno). Durante la reacción, se retiró agua como subproducto por burbujeo de nitrógeno.

Después de un periodo de 24 horas de calentamiento, se añadieron 200 g de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a 95°C durante 4 horas en nitrógeno para hidrolizar el éster del ácido formado durante la policondensación catalizada por ácido.

25 Después de la hidrólisis, se añadieron 22 g de disolución acuosa al 25% en peso de cloruro de sodio seguido de mezcla durante 10 minutos. Al final de este tiempo se detuvo la agitación y la mezcla se dejó reposar para la separación de fases.

30 Después de decantar, la fase orgánica (capa superior) se tituló con base para determinar la cantidad de base necesaria para la neutralización del ácido residual, y a continuación se añadieron 0,19 g de hidróxido de calcio. La mezcla resultante se agitó a 70°C durante 1 hora.

Después de la neutralización, la mezcla se calentó en un evaporador rotatorio a 90°C durante 3 horas a 10 mm Hg para retirar el agua residual, y a continuación se filtró a 103,35 kPa de nitrógeno para retirar sólidos y obtener el glicol de poli(éter de trimetileno).

Ejemplo 2

35 Este ejemplo describe la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) utilizando 4% en peso de cloruro de sodio como compuesto inorgánico soluble en agua añadido

La polimerización e hidrólisis de 1,3-propanodiol se llevaron a cabo como se describe anteriormente para el Ejemplo 1.

40 Después de la hidrólisis, se añadieron 38 g de disolución acuosa de cloruro de sodio al 25% en peso a la mezcla hidrolizada seguido de mezcla durante 10 minutos. Al final de este tiempo se detuvo la agitación y la muestra se dejó reposar para la separación de fases. Después de que la muestra fue separada en dos fases (fase orgánica en el fondo, fase acuosa encima), la fase acuosa se separó y se desechó. La fase orgánica se tituló con base para determinar la cantidad de base requerida para la neutralización del ácido residual, y basado en los resultados, se añadieron 0,18 g de hidróxido de calcio para neutralizar el catalizador ácido residual. La mezcla resultante se agitó a 45 70°C durante 1 hora.

Las etapas de secado y filtración se llevaron a cabo como se describe anteriormente para el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

Este ejemplo describe la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) utilizando cloruro de sodio al 8% en peso como compuesto inorgánico soluble en agua añadido.

50 La polimerización, hidrólisis, separación de fases y neutralización se llevaron a cabo como en el Ejemplo 1 excepto

que se añadieron para promover la separación de fases 94 g de disolución acuosa de cloruro de sodio al 25% en peso.

Los resultados de los Ejemplos 1-3 y Ejemplo comparativo 1 se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo No.	Cloruro de sodio en fase acuosa, % en peso	Tiempo de separación de fases, minutos
Ejemplo comparativo 1	0	300
1	2,5	2
2	4	1
3	8	1

5 Los datos en la Tabla 1 muestran que la adición de cloruro de sodio disminuyó sustancialmente el tiempo requerido para la separación de fases.

Ejemplos 4-6

10 Estos ejemplos describen la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) usando cloruro de potasio al 4% en peso, cloruro de calcio al 4% en peso y carbonato de sodio al 4% en peso como compuestos inorgánicos solubles en agua añadidos.

15 La polimerización de 1,3-propanodiol e hidrólisis de los productos se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1. Después de la hidrólisis se añadió una cantidad apropiada de disolución acuosa de la sal particular a la mezcla hidrolizada seguido de mezcla durante 10 minutos. Al final de este tiempo se detuvo la agitación y la mezcla se dejó reposar para la separación de fases. Después de la separación de fases la fase acuosa se separó y se desechó, y la fase orgánica se tituló con una base para determinar la cantidad requerida para la neutralización del ácido residual.

Basado en el resultado de la titulación, se añadió la cantidad requerida de hidróxido de calcio, y la mezcla resultante se agitó a 70°C durante 1 hora.

Las etapas de filtración y secado se llevaron a cabo como se describe anteriormente para el Ejemplo 1.

Los tiempos de separación de fases se resumen en la Tabla 2.

20 Tabla 2

Ejemplo No.	Sal	Tiempo de separación de fases, minutos
Ejemplo comparativo 1	Ninguna	300
4	Cloruro de potasio	1
5	Cloruro de calcio	1
6	Carbonato de sodio	2

Estos resultados demuestran la utilidad de una amplia variedad de sales inorgánicas para reducir sustancialmente el tiempo de separación de fases en el procedimiento de la invención.

Ejemplo 7

25 Este ejemplo describe la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) usando una mezcla de cloruro de sodio e hidróxido de sodio como compuestos inorgánicos solubles en agua añadidos para promover la separación de fases.

Se cargó 1,3-propanodiol (605 g) y 5,5 g de ácido sulfúrico en un matraz de vidrio de 1 l y a continuación se calentó a 166±1°C en nitrógeno durante 12 horas para producir glicol de poli(éter de trimetileno). Durante la reacción, se retiró agua como subproducto por burbujeo de nitrógeno.

30 Después del periodo de calentamiento, se añadieron 200 g de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a 95°C durante 4 horas en nitrógeno para hidrolizar el éster del ácido formado durante la policondensación catalizada por ácido.

5 Después de la hidrólisis, se añadieron 43 g de disolución acuosa de cloruro de sodio al 25% en peso y 14,2 g de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 30% en peso a la mezcla hidrolizada seguido de mezcla durante 10 minutos. Al final de este tiempo se detuvo la agitación y la mezcla se dejó reposar para la separación de fases. La separación de fases requirió 4 minutos. Después de la separación la fase orgánica se tituló con base para determinar la cantidad de base requerida para la neutralización del ácido residual, y basado en los resultados, se añadieron 0,025 g de hidróxido de calcio para neutralizar el catalizador de ácido residual. La mezcla resultante se agitó a 70°C durante 1 hora. Después de la neutralización, se llevaron a cabo las etapas de secado y filtración como se describe en el Ejemplo 1.

Ejemplo 8

10 Este ejemplo describe la preparación de glicol de poli(éter de trimetileno) utilizando cloruro de sodio como compuesto inorgánico soluble en agua y tolueno como disolvente orgánico para mejorar la velocidad de separación de fases.

La polimerización de 1,3-propanodiol y la hidrólisis de la mezcla de producto de glicol de poli(éter de trimetileno) se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 7.

15 Después de la hidrólisis, se añadieron 38 g de disolución acuosa de cloruro de sodio al 25% en peso y 133 g de tolueno a la mezcla hidrolizada seguido de mezcla durante 10 minutos. Al final de este tiempo se detuvo la agitación y la mezcla se dejó reposar para la separación de fases. La separación de fases requirió 4 minutos. Después de la separación la fase orgánica se tituló con base para determinar la cantidad de base requerida para la neutralización del ácido residual, y basado en los resultados, se añadieron 0,046 g de hidróxido de calcio para neutralizar el catalizador ácido residual. La mezcla resultante se agitó a 70°C durante 1 hora. Después de la neutralización, se llevaron a cabo las etapas de secado y filtración como se describe en el Ejemplo , excepto que se retiraron tanto el tolueno como el agua residual durante la etapa de secado.

25 La precedente descripción de realizaciones de la presente invención se ha presentado con propósitos de ilustración y descripción. No se pretende que sea exhaustiva o que limite la invención a las formas precisas descritas. Muchas variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas aquí serán obvias para uno de experiencia media en la técnica a la vista de la descripción.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de glicol de poli(éter de trimetileno) que comprende las etapas de:
- 5 (a) policondensar reactante que comprende diol seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol; dímero de 1,3-propanodiol y trímero de 1,3-propanodiol o sus mezclas, en presencia de catalizador de policondensación ácido para formar glicol de poli(éter de trimetileno);
- (b) añadir agua al glicol de poli(éter de trimetileno) e hidrolizar los ésteres de ácido formados durante la policondensación para formar una mezcla hidrolizada que contiene el glicol de poli(éter de trimetileno) y los ésteres de ácido hidrolizados;
- 10 (c) añadir uno o más compuestos inorgánicos solubles en agua a la mezcla hidrolizada para formar una mezcla acuosa-orgánica que comprende (i) una fase orgánica que contiene glicol de poli(éter de trimetileno) y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación, y (ii) una fase acuosa, en la que los compuestos inorgánicos solubles en agua se seleccionan del grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de sodio,
- 15 hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, sulfato de sodio, fosfato de sodio, cloruro de amonio, hidróxido de amonio y sus mezclas;
- en la que los compuestos inorgánicos solubles en agua se añaden en una cantidad de 1 a 20% en peso, basado en el peso del agua añadida al glicol de poli(éter de trimetileno);
- (d) separar la fase acuosa y la fase orgánica;
- 20 (e) añadir opcionalmente base a la fase orgánica separada para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual formando sales del catalizador de policondensación ácido residual;
- (f) retirar agua residual de la fase orgánica;
- (g) en el caso de que se añada una base en la etapa (e), y opcionalmente aparte de eso, separar la fase orgánica en (i) una fase líquida que comprende glicol de poli(éter de trimetileno), y (ii) una fase sólida que comprende las sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base que está sin reaccionar.
- 25 (i) una fase líquida que comprende glicol de poli(éter de trimetileno), y (ii) una fase sólida que comprende las sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base que está sin reaccionar.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto inorgánico soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio y cloruro de amonio.
- 3 El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto inorgánico soluble en agua se selecciona del grupo que consiste en carbonato de sodio y carbonato de potasio.
- 30 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el catalizador de policondensación ácido comprende base en una cantidad menor que la requerida para neutralizar el ácido.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la base es la misma que el compuesto inorgánico soluble en agua de la etapa (c).
- 35 6. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el catalizador de policondensación ácido comprende ácido sulfúrico y carbonato de sodio.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la etapa (e) no ocurre.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la base se añade en la etapa (e).