



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 577**

51 Int. Cl.:  
**C08G 65/34** (2006.01)  
**C08G 65/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06789699 .3**  
96 Fecha de presentación : **11.08.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1917288**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Fabricación de polítrimetilen éter glicol.**

30 Prioridad: **16.08.2005 US 204713**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.09.2011**

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. y**  
**Zheng, Wei**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 364 577 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 politrimetilen éter glicol

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para purificar politrimetilen éter glicol.

**5 Antecedentes de la invención**

El politrimetilen éter glicol y su uso se han descrito en la técnica. Los métodos preferidos para la preparación de politrimetilen éter glicol implican una policondensación catalizada ácida de 1,3-propanodiol. Por ejemplo, el documento US6.720.459 describe un procedimiento continuo para la preparación de politrimetilen éter glicol a partir de 1,3-propanodiol usando un catalizador de policondensación, preferiblemente un catalizador ácido.

10 El documento WO99/001496 describe un procedimiento para la purificación de poliéteres que incluye las etapas de (a) calentar un poliéter glicol con agua durante un tiempo y a una temperatura suficiente para hidrolizar sustancialmente ésteres formados durante la polimerización, (b) separar el poliéter del agua, y (c) someter al poliéter recuperado de la etapa (b) a posterior lavado con agua caliente para retirar ácido residual.

15 El documento US20020007043A1 describe un procedimiento de purificación para politrimetilen éter glicol crudo obtenido por un procedimiento de polimerización catalizada ácida que comprende (1) una etapa de hidrólisis para hidrolizar los ésteres ácidos formados durante la polimerización catalizada ácida, (2) etapas de separación de fase y extracción de agua para retirar el catalizador ácido soluble, generándose una fase orgánica y una fase acuosa residual, (3) un tratamiento base de la fase orgánica para neutralizar y precipitar el ácido residual presente, y (4) secado y filtrado del polímero para retirar sólidos y agua residual. Se desprende claramente del documento  
20 US20020007043A1 que cuando se usa ácido sulfúrico como catalizador para preparar poliéter glicoles a partir de sus correspondientes dioles, es preferible incluir una etapa de hidrólisis porque una porción sustancial del ácido se convierte en el éster, hidrógenosulfato de alquilo. Estos grupos éster actúan como agente emulsionantes durante el procedimiento de lavado con agua, causando así que el procedimiento de lavado sea difícil y que tome mucho tiempo, dando lugar a una incompleta retirada del ácido. La etapa de hidrólisis es también importante con el fin de obtener un polímero con alta funcionalidad dihidroxi, requerida para usar el polímero como un reactivo intermedio. Cuando la etapa de hidrólisis se incorpora en el procedimiento, se encuentra generalmente que la separación de fase entre las fases de agua y de politrimetilen éter glicol puede tardar una sustancial cantidad de tiempo, por ejemplo, hasta aproximadamente 35-40 horas. Consecuentemente, existe la necesidad de encontrar un método para reducir el tiempo de separación de fases.

30 El documento JP20040182974A describe un procedimiento de policondensación para preparar poliéter polioles, que incluye preparar politrimetilen éter glicol a partir de 1,3-propanodiol, usando un sistema catalítico de policondensación que contiene, tanto un ácido como una base. Se describe que el uso de este sistema catalítico produce poliéter polioliol con alto grado de polimerización y baja coloración en condiciones suaves. El procedimiento de purificación utiliza una etapa de hidrólisis en la que se usa agua y disolvente orgánico que tenga afinidad, tanto  
35 por agua como por poliéter polioliol, y subsiguiente separación en fases acuosa y orgánica. En un ejemplo, esta solicitud de patente describe el uso de hidróxido de calcio para tratar la fase orgánica tras la separación de fases. La desventaja de este procedimiento es que el disolvente orgánico acaba estando presente, tanto en la fase acuosa como en el polímero (poliéter polioliol). No es deseable, tener un disolvente presente en la fase acuosa porque los disolventes orgánicos descritos son inflamables y, por tanto, es necesario recuperar el disolvente orgánico de la fase acuosa antes de volver a usar o desechar el agua, con la finalidad de volver a usar el disolvente orgánico. Además, la presencia de disolvente en la fase acuosa puede disolver más polímeros u oligómeros, de tal modo que la producción de polímero será inferior. Consecuentemente, es deseable un procedimiento que no de como resultado la presencia de disolvente y poliéter polioliol en la fase acuosa. Este procedimiento también tiene la desventaja de que los poliéter polioles resultantes contienen residuos catalíticos base.

**45 Sumario de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de politrimetilen éter glicol, que comprende:

- (a) policondensar reactante que comprende diol, seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol dímero y 1,3-propanodiol trímero, o mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de policondensación ácido para formar politrimetilen éter glicol;
- 50 (b) añadir agua al politrimetilen éter glicol para formar una mezcla acuosa;
- (c) calentar la mezcla acuosa para hidrolizar los ésteres ácidos formados durante la policondensación catalizada ácida;

(d) añadir a la mezcla acuosa hidrolizada disolvente orgánico que sea miscible en politrimetilen éter glicol para formar (i) una fase orgánica que contiene politrimetilen éter glicol y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación y (ii) fase acuosa;

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

5 (f) añadir base a la fase orgánica separada para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual, mediante la formación de sales del catalizador de policondensación ácido residual;

(g) separar la fase orgánica en (i) fase líquida que comprende el politrimetilen éter glicol, el disolvente orgánico y cualquier agua residual, y en (ii) fase sólida que comprende sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base sin reaccionar; y

10 (h) retirar el disolvente orgánico y el agua residual de la fase líquida para obtener politrimetilen éter glicol.

En la etapa (d) se prefiere que las fases orgánica y acuosa estén claramente separadas, de manera que haya dos capas que se puedan ver bien diferenciadas.

En una realización preferida, el procedimiento de fabricación de politrimetilen éter glicol comprende:

15 (a) policondensar reactante que comprende 90% o más en peso de diol seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol dímero y 1,3-propanodiol trímero, o mezclas de los mismos, en presencia de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso basado, en el peso del reactante de catalizador de policondensación ácido, a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 210°C, para formar politrimetilen éter glicol con un peso molecular medio numérico, Mn (del inglés, number average molecular weight) de aproximadamente 250 a aproximadamente 5.000;

20 (b) añadir 10 a 200% en peso de politrimetilen éter glicol, agua al politrimetilen éter glicol para formar una mezcla acuosa;

(c) calentar la mezcla acuosa de aproximadamente 80 a aproximadamente 110°C, a una presión de aproximadamente 700 mm Hg a aproximadamente 1.600 mm Hg, preferiblemente de 0,5 a 5 horas, para hidrolizar ésteres ácidos formados durante la policondensación catalizada ácida;

25 (d) añadir a la mezcla acuosa hidrolizada aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 100% en peso, basado en el peso del politrimetilen éter glicol seleccionado del grupo que consiste en tolueno, etilacetato, butilacetato, n-hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos, a una temperatura de 5 a 20°C por debajo del punto de ebullición del disolvente para formar (i) una fase orgánica que contiene politrimetilen éter glicol y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación y (ii) fase acuosa;

30 (e) permitir que la mezcla de reacción repose a una temperatura de aproximadamente 5 a 20°C por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente orgánico, durante un tiempo suficiente para que las fases orgánica y acuosa se separen;

(f) separar la fase acuosa y la fase orgánica por decantación o drenaje;

35 (g) añadir base seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos metálicos alcalinotérreos, óxidos metálicos alcalinotérreos y carbonatos metálicos alcalinotérreos a la fase orgánica separada, para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual mediante la formación de sales del catalizador de policondensación ácido residual, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 90°C;

40 (h) separar filtrando o centrifugando, o una de sus combinaciones, la fase orgánica en (i) fase líquida que comprende el politrimetilen éter glicol, el disolvente orgánico y cualquier agua residual, y en (ii) fase sólida que comprende sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base sin reaccionar; y

(i) retirar el disolvente orgánico y el agua residual de la fase líquida mediante separación por vacío para obtener politrimetilen éter glicol.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

45 Todos los trabajos publicados, solicitudes de patente, patentes, y otras referencias mencionadas en la presente invención, se incorporan en su totalidad para todos los propósitos como si se expusieran completamente. Salvo que se indique lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente invención tienen el mismo significado al que entienden comúnmente los expertos en la técnica, a los cuales pertenece esta invención. En caso de conflicto, la presente especificación prevalecerá, incluyendo las definiciones.

50 En la presente invención se describen métodos y ensayos adecuados, aunque en la práctica o ensayo de la misma, se pueden utilizar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en esta invención.

Salvo que se establezca lo contrario, todos los porcentajes, partes, relaciones, etc., son en peso.

5 Cuando una cantidad, concentración, u otro valor o parámetro se expresa, bien como un intervalo, intervalo preferido o como una lista de valores superiores preferidos y valores inferiores preferidos, éstos se deben entender como que describen específicamente todos los intervalos formados por cualquier par de cualquier límite de intervalo superior o valor preferido y cualquier límite de intervalo inferior o valor preferido, independientemente de si los intervalos se describen separadamente. Cuando se enumera un intervalo de valores numéricos en la presente invención, salvo que se indique lo contrario, el intervalo pretende incluir sus valores finales, y todas las integrales y fracciones dentro del intervalo. No se pretende que el alcance de la invención se limite a los valores específicos enumerados cuando se define un intervalo.

10 Cuando se usa el término “aproximadamente” para describir un valor o un valor final de un intervalo, la descripción se debe de entender como que incluye el valor específico o valor final al que se ha hecho referencia.

15 Cuando se usan en la presente invención, los términos “comprende”, “comprendiendo”, “incluye”, “incluyendo”, “tiene”, “teniendo” o cualquier otra variación de los mismos, pretenden abarcar una inclusión no exclusiva. Por ejemplo, un procedimiento, método, artículo, o dispositivo que comprende una lista de elementos no se limita necesariamente sólo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicho procedimiento, método, artículo, o dispositivo. Además, salvo que se indique lo contrario, “o” se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se cumple mediante cualquiera de los siguientes: A es verdadera (o presente) y B es falsa (o no presente), A es falsa (o no presente) y B es verdadera (o presente), y tanto A como B son verdaderas (o presentes).

20 El uso de “un” o “una” se emplea para describir elementos y componentes de la invención. Esto se hace simplemente por conveniencia y para dar un sentido general de la invención. Esta descripción se debe de leer como que incluye un, o al menos un elemento, y el singular también incluye el plural, salvo que obviamente se quiera dar a entender lo contrario.

25 Los materiales, métodos, y ejemplos de la presente invención son sólo ilustrativos, salvo que se especifique lo contrario, no pretenden ser limitativos.

30 En el contexto de esta descripción el término “miscible” como se aplica a las mezclas de dos o más materiales, pretende significar que tras mezclar los materiales se forma una sola fase. El término “inmiscible” quiere decir que tras mezclar los materiales se forman dos o más fases. Un disolvente orgánico se considera que es miscible con la fase orgánica, si el politrimetilen éter glicol y disolvente orgánico se pueden mezclar para formar una sola fase orgánica.

Esta invención es un método para fabricar politrimetilen éter glicol usando un catalizador de policondensación ácido. Este método incluye un novedoso y mejorado procedimiento para la purificación de politrimetilen éter glicol.

35 El material de partida para el procedimiento es reactante que comprende al menos 1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol dímero y 1,3-propanodiol trímero, o mezclas de los mismos. El reactante de 1,3-propanodiol empleado en el procedimiento de la presente invención, se puede obtener mediante cualquiera de los diversos métodos químicos o mediante métodos de transformación bioquímica. Los métodos preferidos se describen en los documentos US5015789, US5276201, US5284979, US5334778, US5364984, US5364987, US5633362, US5686276, US5821092, US5962745, US6140543, US6232511, US6235948, US6277289, US6284930, US6297408, US6331264, US6342646, US20040225161A1 y US20050069997A1. Preferiblemente, el 1,3-propanodiol usado como reactante o como un componente del reactante, tiene una pureza superior a aproximadamente 99% en peso, como se determinó mediante análisis de cromatografía de gases.

45 Aunque cualquier 1,3-propanodiol, y dímeros o trímeros de 1,3-propanodiol se pueden usar como reactantes en el procedimiento de la invención, se prefiere que el reactante comprenda aproximadamente 90% o más en peso de 1,3-propanodiol. Más preferiblemente, el reactante comprende aproximadamente 99% o más en peso de 1,3-propanodiol.

50 El material de partida para la presente invención también puede contener pequeñas cantidades, preferiblemente no más de aproximadamente 30%, más preferiblemente no más de aproximadamente 10% en peso, de dioles comonomeros además del reactante 1,3-propanodiol o sus dímeros y trímeros, sin restarle valor a la eficacia del procedimiento. Ejemplos de dioles comonomeros preferidos incluyen etilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y dioles de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, 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-ciclohexanodimetanol. Un diol comonomero más preferido es etilenglicol. En el documento US20040030095A1 se describen politrimetilen éter glicoles preparados a partir de 1,3-propanodiol y etilenglicol.

55 Los politrimetilen éter glicoles de esta invención, también se pueden preparar usando aproximadamente 10 a aproximadamente 0,1 por ciento en moles de diácidos o diésteres alifáticos o aromáticos, preferiblemente ácido tereftálico o dimetil tereftalato, y lo más preferible ácido tereftálico, como se describe con detalle en el documento US6608168.

Estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes frente a rayos UV, estabilizantes térmicos, antioxidantes, e inhibidores de corrosión, etc.), potenciadores de viscosidad, aditivos antimicrobianos, y materiales colorantes (por ejemplo, tintes, pigmentos, etc.) se pueden añadir a la mezcla de polimerización o producto final si fuese necesario.

5 En el presente procedimiento se puede utilizar cualquier catalizador ácido adecuado para policondensación catalizada ácida de 1,3-propanodiol. Los catalizadores de policondensación ácidos preferidos se describen en los documentos US20020007043A1 y en US6720459. Éstos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en ácidos de Lewis, ácidos Bronsted, súper ácidos, y mezclas de los mismos, e incluyen tanto catalizadores homogéneos como heterogéneos. Más preferiblemente los catalizadores se seleccionan del grupo que consiste en ácidos inorgánicos, ácidos sulfónicos orgánicos, heteropoliácidos y sales metálicas. Más preferiblemente el catalizador es un catalizador homogéneo, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido hidriódico, ácido fluorosulfónico, ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfowolfrámico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido fosfomolibdico, ácido 1,1,2,2-tetrafluoro-etanosulfónico, ácido 1,1,1,2,3,3-hexafluoro-propanosulfónico, triflato de bismuto, triflato de itrio, triflato de iterbio, triflato de neodimio, triflato de lantano, triflato de escandio, y triflato de circonio. El catalizador también puede ser un catalizador heterogéneo, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en zeolitas, alúmina fluorada, alúmina tratada con ácido, heteropoliácidos y heteropoliácidos soportados sobre circonia, titanía alúmina y/o sílice. El catalizador más preferido es ácido sulfúrico.

Preferiblemente, el catalizador de policondensación se usa en una cantidad de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso, más preferiblemente, de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 1,5% en peso, basado en el peso del reactante.

Se puede usar un catalizador de policondensación que contiene, tanto un ácido como una base, tal como el descrito en el documento JP20040182974A. Dicho documento describe un procedimiento de policondensación para preparar poliéter polioles, que incluye preparar politrimetilen éter glicol a partir de 1,3-propanodiol utilizando un catalizador de policondensación que contiene, tanto un ácido como una base. Ejemplos de bases útiles en este sistema catalítico ácido y básico incluyen, sin limitación, nitrógeno que contiene bases orgánicas, tales como piridina, n-metil-imidazol, 3-picolina, 1,8-diazabicyclo-7-undeceno, y sales de metales alcalinos, tales como carbonato de sodio. Preferiblemente, el procedimiento de esta invención se lleva a cabo sin el uso de dicha base.

El procedimiento de polimerización, puede ser por lotes, semi-continuo, o continuo, etc. Un procedimiento por lotes preferido se describe en el documento US20020007043A1. En esta realización, el politrimetilen éter glicol, se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas de: (a) proporcionar (1) un reactante, y (2) un catalizador de policondensación ácido; y (b) policondensar los reactantes para formar politrimetilen éter glicol. La reacción se realiza a una temperatura elevada de al menos aproximadamente 150°C, más preferiblemente de al menos aproximadamente 160°C, hasta aproximadamente 210°C, más preferiblemente de aproximadamente 200°C. La reacción se realiza preferiblemente, bien a presión atmosférica en presencia de un gas inerte o a una presión reducida (es decir, menos de 1 atmósfera), preferiblemente inferior a aproximadamente 500 mm Hg en una atmósfera inerte y se pueden usar presiones extremadamente bajas (por ejemplo, tan bajas como de aproximadamente 1 mm Hg).

En el documento US6720459 se describe un procedimiento continuo preferido para la preparación de politrimetilen éter glicoles de la presente invención. Por tanto, en esta realización el politrimetilen éter glicol se prepara mediante un procedimiento continuo que comprende: (a) proporcionar continuamente (i) reactante, y (ii) un catalizador de policondensación; y (b) policondensar continuamente el reactante para formar politrimetilen éter glicol.

Independientemente de si el procedimiento es un procedimiento continuo o por lotes, cuando se usa un catalizador ácido homogéneo, particularmente ácido sulfúrico, se forma una cantidad sustancial de éster ácido del catalizador. En el caso del ácido sulfúrico, una porción sustancial del ácido se convierte en el éster, hidrógenosulfato de alquilo. Es importante retirar estos ésteres ácidos, porque actúan como agentes emulsionantes durante el lavado con agua usada para retirar el catalizador lo que causa, por tanto, que el procedimiento de lavado sea difícil y largo. Además, la etapa de hidrólisis es también importante para obtener polímero con la alta funcionalidad dihidroxi requerida para usar el polímero como un reactivo intermedio.

La etapa de hidrólisis se lleva a cabo preferiblemente, añadiendo agua al polímero y calentando a un intervalo de temperatura de aproximadamente 80 a aproximadamente 110°C, preferiblemente a un intervalo de aproximadamente 90 a aproximadamente 110°C (preferiblemente a un intervalo de aproximadamente 90 a aproximadamente 100°C cuando se lleva a cabo a presión atmosférica), durante un período de tiempo suficiente (en ausencia de agitación), y subsiguientemente permitiendo que la fase acuosa y la fase polimérica se separen y asienten de manera que se pueda retirar la fase acuosa. Anterior a esta invención, se encontró que este período de separación y sedimentación de fase era extenso. Por ejemplo, con anteriores procedimientos no era inusual que la sedimentación tardara hasta 36 horas antes de que las fases se separaran suficientemente. Usando la invención, el período de separación de fase tras la hidrólisis se acorta y en procedimientos por lotes es preferiblemente inferior a una hora. Preferiblemente este período de tiempo es de 5 minutos a una hora, más preferiblemente de 30 minutos o inferior. Preferiblemente, la cantidad de agua añadida puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 200% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100% en peso, basado en el peso

del polítrimetilen éter glicol. La etapa de hidrólisis se realiza preferiblemente a presión atmosférica o ligeramente superior a la atmosférica, preferiblemente a (aproximadamente 700 mm Hg a aproximadamente 1.600 mm Hg). Se pueden usar presiones superiores, pero no son preferidas. La etapa de sedimentación se lleva a cabo preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte.

- 5 Tras las etapas de hidrólisis y de separación de fases en el procedimiento convencional, es usual añadir una base, generalmente una base insoluble, para neutralizar cualquier ácido remanente en el polítrimetilen éter glicol. Tras la etapa de neutralización, el polímero se seca bajo presión reducida para retirar agua residual. La base sin reaccionar y los productos neutralizantes presentes en el polímero se retiran mediante filtración o centrifugación, preferiblemente mediante filtración con ayuda de un filtro. La etapa preferida de filtración, también puede tomar  
10 mucho tiempo. Por ejemplo, se ha encontrado que la filtración requiere un tiempo tan largo como de 9 horas.

- La presente invención proporciona una novedosa manera de reducir el tiempo requerido, tanto para la etapa de separación/sedimentación de fases como para la etapa de filtración. Sorprendentemente, se ha encontrado que la adición de disolvente orgánico que es miscible con polítrimetilen éter glicol tras la etapa de hidrólisis reduce sustancialmente, tanto el tiempo de separación/sedimentación de fases como el tiempo de filtración. Por ejemplo, la  
15 adición de dicho disolvente en un procedimiento que requiere 12 horas para la separación y sedimentación de fases, redujo ese tiempo hasta sólo aproximadamente 30 minutos. El tiempo de filtración, tras la neutralización, se redujo de 7 horas a aproximadamente 30 minutos.

- El disolvente orgánico para usar en el procedimiento debe ser inmisible en agua. También se pueden usar mezclas de disolventes inmiscibles en agua. Los disolventes inmiscibles en agua preferidos son hidrocarburos alifáticos o aromáticos, más preferiblemente con suficiente alta volatilidad para ser retirados fácilmente por vacío. Ejemplos de dichos disolventes inmiscibles en agua son tolueno, etil acetato, n-hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos. Los disolventes inmiscibles en agua preferidos son tolueno, etil acetato, butil acetato, ciclohexano y mezclas de los mismos. El disolvente inmisible en agua más preferido es tolueno.

- Preferiblemente, la cantidad de disolvente orgánico usado puede variar de aproximadamente 10 a aproximadamente 100% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 15 a aproximadamente 50% en peso, y más preferiblemente de aproximadamente 30% en peso, basado en el peso del polítrimetilen éter glicol. Es preferible llevar a cabo esta etapa a una temperatura de al menos aproximadamente 5 a 20°C por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente antes de añadir el disolvente. (Cuando se usan mezclas de disolventes, se debe de usar el punto de ebullición del disolvente de menor ebullición para determinar esta temperatura).

- 30 Tras la hidrólisis, enfriamiento y adición de disolvente se deja que la mezcla de reacción repose, preferiblemente sin agitación a una temperatura de al menos aproximadamente 5°C, y preferiblemente de hasta 20°C, por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente orgánico, hasta que haya ocurrido la separación de fases. Como se indicó antes, el tiempo requerido para la separación será sustancialmente inferior al requerido para un procedimiento que es el mismo, excepto por la omisión del disolvente orgánico.

- 35 La próxima etapa es separar la fase acuosa y la fase orgánica, preferiblemente mediante decantación o drenaje. Es beneficioso retener la fase orgánica en el reactor para posterior procesamiento. Consecuentemente, cuando la fase orgánica se deposita en la parte inferior, es preferible retirar la fase acuosa por decantación y cuando la fase orgánica se deposita en la parte superior, es preferible retirar la fase acuosa por drenaje.

- Tras retirar la fase acuosa, se añade una base a la fase orgánica retenida para neutralizarla. Preferiblemente, la base se selecciona del grupo que consiste en hidróxidos metálicos alcalinotérreos, óxidos metálicos alcalinotérreos y carbonatos metálicos alcalinotérreos o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, la base se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de calcio, óxido de calcio, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, óxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato de bario, óxido de bario e hidróxido de bario, o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, la base es hidróxido de calcio. La base se puede añadir en forma de un sólido seco, o  
40 preferiblemente en forma de una suspensión acuosa. La cantidad de base insoluble utilizada en la etapa de neutralización, es preferiblemente al menos suficiente para neutralizar todo el catalizador de policondensación ácido. Más preferiblemente, se utiliza un exceso estequiométrico de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 10% en peso. La neutralización se lleva a cabo preferiblemente, a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 90°C, durante un período de 0,1 a 3 horas, bajo atmósfera de nitrógeno o argón.

- 50 Tras la neutralización, la fase orgánica que contiene el polítrimetilen éter glicol se separa, preferiblemente por filtración (preferiblemente mediante el uso de un material filtrante, tal como se describe en el documento US7074969), o centrifugación, para retirar la base y los productos de la reacción de ácido/base por métodos de centrifugación o filtración bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, se puede usar filtración por gravedad de la tierra, filtración centrífuga, o filtración por presión. Para la filtración también se utilizan prensas filtrantes, filtros tipo vela, filtros de hoja de presión o filtros de papel convencionales, la cual se puede llevar a cabo por lotes o de manera continua. La filtración en presencia de un material filtrante es preferible a un intervalo de temperatura de 50 a 100°C y a un intervalo de presión de 700 a 1.600 mm Hg. Como se analizó antes, el tiempo requerido para la filtración será sustancialmente menor que el requerido por un procedimiento que es el mismo excepto por la omisión del disolvente orgánico.

Tras la separación, el disolvente y cualquier agua residual se retiran de la fase orgánica. Preferiblemente, esto se logra mediante separación por vacío (por ejemplo, destilación a baja presión), generalmente con calentamiento, para retirar disolvente orgánico, cualquier agua remanente, y si se desea, materiales monoméricos sin reaccionar. Se pueden usar otras técnicas, tales como destilación a aproximadamente la presión atmosférica. El polítrimetilen éter glicol remanente tiene preferiblemente, un peso molecular medio numérico  $M_n$  de aproximadamente 250 a aproximadamente 5.000. El peso molecular medio numérico  $M_n$  de 1.000 a 3.000 es el preferido para muchas aplicaciones. Las ventajas de este novedoso procedimiento en términos de reducción de tiempo de separación de fases y de tiempo de filtración ya han sido analizadas. Sin embargo, hay ventajas adicionales, las cuales aunque son más difíciles de cuantificar, son altamente significativas. En primer lugar, los procedimientos anteriores requieren usualmente más de un lavado con agua debido a la dificultad de separación de fases. Los procedimientos de la invención, sin embargo, requieren usualmente sólo un lavado con agua y por consiguiente minimiza la cantidad de agua residual producida. Además, el número reducido de lavados con agua minimiza la cantidad de oligómeros de bajo peso molecular perdidos debido a la solubilidad en agua.

En segundo lugar, el procedimiento de la invención elimina la necesidad de alta presión o reducida presión durante la filtración produciendo, por tanto, un ahorro de energía.

La invención se ilustra en los ejemplos siguientes. Todas las artes, porcentajes, etc., expresadas en los ejemplos son en peso, salvo que se indique lo contrario.

### Ejemplos

El 1,3-propanodiol utilizado en los ejemplos se preparó mediante métodos biológicos descritos en el documento US200500069997A1 y tenía una pureza de >99,8%.

#### Ejemplo comparativo 1

Este ejemplo describe la preparación de polítrimetilen éter glicol ( $M_n$  de aproximadamente 2.000) sin el uso de disolvente añadido. Se presenta en comparación con el ejemplo siguiente, el cual utiliza disolvente según la invención.

Se cargó un matraz de vidrio de 22 L con 1,3-propanodiol (11,9 kg) y 108 g de ácido sulfúrico y luego se calentó a  $166 \pm 1^\circ\text{C}$  bajo nitrógeno durante 24 horas para producir polítrimetilen éter glicol. Durante la reacción, se retiró agua subproducto mediante burbujeo con nitrógeno.

Tras un período de calentamiento de 24 horas, se añadieron 8 kg de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a  $95^\circ\text{C}$  durante 4 horas bajo nitrógeno, para hidrolizar el éster ácido formado durante la policondensación catalizada ácida.

Tras la hidrólisis, la mezcla de reacción se enfrió a  $60^\circ\text{C}$  y se dejó que se asentara para la separación de fases. Se necesitaron alrededor de 12 horas para la separación en dos fases, la capa inferior que es la fase orgánica y la capa superior que es la fase acuosa.

La fase orgánica se transfirió en un evaporador rotatorio. El material de la fase orgánica se analizó por titulación para determinar la cantidad de base necesaria para la neutralización del ácido residual, y se añadió 0,5 g de hidróxido de calcio. La mezcla resultante se agitó a  $70^\circ\text{C}$  durante 1 hora.

Tras la neutralización, la temperatura se incrementó a  $90^\circ\text{C}$  y se mantuvo durante 3 horas a 10 mm de Hg para retirar el agua residual. Tras el secado, la mezcla se filtró bajo nitrógeno a 1 bar para obtener el polítrimetilen éter glicol purificado.

El tiempo de filtración fue de aproximadamente 7 horas.

#### Ejemplo 1

Este ejemplo describe la purificación de polítrimetilen éter glicol utilizando tolueno como disolvente inmiscible en agua añadido.

Se cargó un matraz de vidrio de 22 L con 1,3-propanodiol (11,9 kg) y 108 g de ácido sulfúrico y luego se calentó a  $166 \pm 1^\circ\text{C}$  bajo nitrógeno durante 24 horas para producir polítrimetilen éter glicol. Durante la reacción, se retiró agua subproducto mediante burbujeo con nitrógeno.

Tras la etapa de polimerización, se añadieron 4 kg de agua desionizada y la mezcla resultante se mantuvo a  $95^\circ\text{C}$  durante 4 horas bajo nitrógeno, para hidrolizar el éster ácido formado durante la policondensación catalizada ácida.

Tras la hidrólisis, se añadieron 2,6 kg de tolueno, seguido de agitación durante 10 minutos a  $95^\circ\text{C}$ . A continuación, se detuvo la agitación. Fueron necesarios aproximadamente 20 – 30 minutos para que la mezcla se separara en dos fases, la fase orgánica en la parte superior y la fase acuosa en la parte inferior.

Basándose en tritración de una muestra de la capa superior, se añadió 0,4 g de hidróxido de calcio a la fase orgánica para neutralizar el catalizador ácido residual, seguido de agitación a 70°C durante 1 hora.

5 Tras la neutralización, la mezcla se filtró bajo nitrógeno a 1 bar para retirar sólidos, y a continuación se calentó a 90°C durante 3 horas a 10 mm Hg en un evaporador rotatorio para retirar el agua residual y tolueno, y obtener el politrimetilen éter glicol purificado.

### Ejemplo comparativo 2

Este ejemplo describe la preparación de politrimetilen éter glicol (Mn de aproximadamente 800) sin el uso de disolvente añadido. Se presenta en comparación con el ejemplo siguiente, el cual utiliza disolvente según la invención.

10 Se cargó un matraz de vidrio de 22 L con 1,3-propanodiol (11,9 kg) y 108 g de ácido sulfúrico y luego se calentó a 166+/- 1°C bajo nitrógeno durante 12 horas para producir politrimetilen éter glicol. Durante la reacción, se retiró agua subproducto mediante burbujeo con nitrógeno.

15 Tras un período de calentamiento de 12 horas, se añadieron 8 kg de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a 95°C durante 4 horas bajo nitrógeno, para hidrolizar el éster ácido formado durante la policondensación catalizada ácida.

Tras la hidrólisis, la mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se dejó que se asentara para la separación de fases. Se necesitaron alrededor de 6 horas para la separación en dos fases, la capa inferior que es la fase orgánica y la capa superior que es la fase acuosa.

20 La fase orgánica se transfirió en un evaporador rotatorio. El material de la fase orgánica se analizó por tritración para determinar la cantidad de base necesaria para la neutralización del ácido residual, y se añadió 0,5 g de hidróxido de calcio. La mezcla resultante se agitó a 70°C durante 1 hora.

Tras la neutralización, la temperatura se incrementó a 90°C y se mantuvo durante 3 horas a 10 mm de Hg para retirar el agua residual. Tras el secado, la mezcla se filtró bajo nitrógeno a 1 bar para obtener el politrimetilen éter glicol purificado.

25 El tiempo de filtración fue de aproximadamente 3 horas.

### Ejemplo 2

Este ejemplo describe la preparación de politrimetilen éter glicol, utilizando tolueno como disolvente inmiscible en agua añadido.

30 La polimerización de 1,3-propanodiol se llevó a cabo como se describió antes en el Ejemplo comparativo 2. Tras la etapa de polimerización, se añadieron 4 kg de agua desionizada y la mezcla acuosa se mantuvo a 95°C durante 4 horas bajo nitrógeno, para hidrolizar el éster ácido formado durante la policondensación catalizada ácida.

Tras la hidrólisis, se añadieron 2,6 kg de tolueno, seguido de agitación durante 10 minutos a 95°C. A continuación, se detuvo la agitación. Fueron necesarios aproximadamente 20 – 30 minutos para que la mezcla se separara en dos fases, la fase orgánica en la parte superior y la fase acuosa en la parte inferior.

35 Basándose en tritración de una muestra de la capa superior, se añadió 5,0 g de hidróxido de calcio a la fase orgánica para neutralizar el catalizador ácido residual, seguido de agitación a 70°C durante 1 hora.

Tras la neutralización, la mezcla se filtró bajo nitrógeno a 1 bar para retirar sólidos, y a continuación se calentó a 90°C durante 3 horas a 10 mm Hg en un evaporador rotatorio para retirar el agua residual y tolueno, y obtener el politrimetilen éter glicol purificado.

### 40 Ejemplo comparativo 3

Este ejemplo describe la preparación de politrimetilen éter glicol (Mn de aproximadamente 2.400) sin el uso de disolvente añadido. Se presenta en comparación con el ejemplo siguiente, el cual utiliza disolvente según la invención.

45 Se cargó un matraz de vidrio de 22 L con 1,3-propanodiol (11,9 kg) y 108 g de ácido sulfúrico y luego se calentó a 166+/- 1°C bajo nitrógeno durante 33 horas para producir politrimetilen éter glicol. Durante la reacción, se retiró agua subproducto mediante burbujeo con nitrógeno.

Tras el período de calentamiento de 33 horas, se añadieron 8 kg de agua desionizada y la mezcla acuosa resultante se mantuvo a 95°C durante 4 horas bajo nitrógeno, para hidrolizar el éster ácido formado durante la policondensación catalizada ácida.

Tras la hidrólisis, la mezcla de reacción se enfrió a 60°C y se dejó que se asentara para la separación de fases. Se necesitaron alrededor de 35 horas para la separación en dos fases, la capa inferior que es la fase orgánica y la capa superior que es la fase acuosa.

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

Tras la neutralización, la temperatura se incrementó a 90°C y se mantuvo durante 3 horas a 10 mm de Hg para retirar el agua residual. Tras el secado, la mezcla se filtró bajo nitrógeno a 1 bar para obtener el polítrimetilen éter glicol purificado.

10 El tiempo de filtración fue de aproximadamente 9 horas.

### Ejemplo 3

Este ejemplo describe la preparación de polítrimetilen éter glicol, utilizando tolueno como disolvente inmiscible en agua añadido.

15 La polimerización de 1,3-propanodiol se llevó a cabo como se describió antes en el Ejemplo comparativo 3. Tras la etapa de polimerización, se añadieron 4 kg de agua desionizada y la mezcla acuosa se mantuvo a 95°C durante 4 horas bajo nitrógeno, para hidrolizar el éster ácido formado durante la policondensación catalizada ácida.

Tras la hidrólisis, se añadieron 3,5 kg de tolueno, seguido de agitación durante 10 minutos a 95°C. A continuación, se detuvo la agitación. Fueron necesarios aproximadamente 30 minutos para que la mezcla se separara en dos fases, la fase orgánica en la parte superior y la fase acuosa en la parte inferior.

20 Basándose en tritrición de una muestra de la capa superior, se añadieron 3,14 g de hidróxido de calcio a la fase orgánica para neutralizar el catalizador ácido residual, seguido de agitación a 70°C durante 1 hora.

Tras la neutralización, la mezcla se filtró bajo nitrógeno a 1 bar para retirar sólidos, y a continuación de calentó a 90°C durante 3 horas a 10 mm Hg en un evaporador rotatorio para retirar el agua residual y tolueno, y obtener el polítrimetilen éter glicol purificado.

25 **Tabla 1**

	Disolvente	Tiempo de separación de fases, h	Tiempo de filtración, h	Mn	Rendimiento total, %
Eje. Comp. 1	Ninguno	12	7	2.000	72
Ejemplo 1	Tolueno	0,5	0,5	1.822	83
Eje. Comp. 2	Ninguno	6	3	795	65
Ejemplo 2	Tolueno	0,5	0,5	713	83
Eje. Comp. 3	Ninguno	35	9	2.458	74
Ejemplo 3	Tolueno	0,5	0,5	2.375	82

Los resultados de la Tabla 1, muestran que la adición de disolvente reduce drásticamente los tiempos de separación de fases y de filtración, al mismo tiempo que, no tiene ningún efecto sustancial sobre las propiedades del polítrimetilen éter glicol. Además, la presente invención también logró rendimientos significativamente mejorados del polímero.

30

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de politrimetilen éter glicol, que comprende:
  - (a) policondensar reactante que comprende diol, seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol dímero y 1,3-propanodiol trímero, o mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de policondensación ácido para formar politrimetilen éter glicol;
  - (b) añadir agua al politrimetilen éter glicol para formar una mezcla acuosa;
  - (c) calentar la mezcla acuosa para hidrolizar los ésteres ácidos formados durante la policondensación catalizada ácida;
  - (d) añadir a la mezcla acuosa hidrolizada, disolvente orgánico inmisible en agua que sea miscible con politrimetilen éter glicol para formar (i) una fase orgánica que contiene politrimetilen éter glicol y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación y (ii) fase acuosa;
  - (e) separar la fase acuosa y la fase orgánica;
  - (f) añadir base a la fase orgánica separada para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual, mediante la formación de sales del catalizador de policondensación ácido residual;
  - (g) separar la fase orgánica en (i) fase líquida que comprende el politrimetilen éter glicol, el disolvente orgánico y cualquier agua residual, y en (ii) fase sólida que comprende sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base sin reaccionar; y
  - (h) retirar el disolvente orgánico y el agua residual de la fase líquida para obtener politrimetilen éter glicol.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el reactante comprende 90% o más en peso de 1,3-propanodiol.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el disolvente inmisible en agua se selecciona del grupo que consiste en tolueno, etilacetato, butilacetato, n-hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que el disolvente orgánico comprende tolueno.
5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la cantidad de disolvente orgánico añadido es de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 100% en peso, basado en el peso del politrimetilen éter glicol.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad de disolvente orgánico añadido es de aproximadamente 15% en peso a aproximadamente 50% en peso, basado en el peso del politrimetilen éter glicol.
7. El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la cantidad de disolvente orgánico añadido es de hasta aproximadamente 30% en peso, basado en el peso del politrimetilen éter glicol.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, el que además comprende entre las etapas (c) y (d), la etapa de permitir que la mezcla de reacción repose sin agitación, a una temperatura de aproximadamente 5 a aproximadamente 20°C por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente orgánico, durante un tiempo suficiente para que las fases orgánica y acuosa se separen.
9. El procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las etapas de:
  - (a) policondensar reactante que comprende 90% o más en peso de diol seleccionado del grupo que consiste en 1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol dímero y 1,3-propanodiol trímero, o mezclas de los mismos, en presencia de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 3% en peso, basado en el peso del reactante de catalizador de policondensación ácido, a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 210°C, para formar politrimetilen éter glicol con un peso molecular medio numérico, Mn (del inglés, number average molecular weight) de aproximadamente 250 a aproximadamente 5.000;
  - (b) añadir 10 a 200% en peso del politrimetilen éter glicol, agua al politrimetilen éter glicol para formar una mezcla acuosa;
  - (c) calentar la mezcla acuosa de aproximadamente 80 a aproximadamente 110°C, a una presión de aproximadamente 700 mm Hg a aproximadamente 1.600 mm Hg, para hidrolizar los ésteres ácidos formados durante la policondensación catalizada ácida;
  - (d) añadir a la mezcla acuosa hidrolizada aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 100% en peso, basado en el peso del politrimetilen éter glicol, de disolvente orgánico inmisible en agua que sea miscible con

el politrimetilen éter glicol, seleccionado del grupo que consiste en tolueno, etilacetato, butilacetato, n-hexano, ciclohexano y mezclas de los mismos, a una temperatura de 5 a 20°C por debajo del punto de ebullición del disolvente para formar (i) una fase orgánica que contiene politrimetilen éter glicol y catalizador de policondensación ácido residual de la policondensación y (ii) fase acuosa;

5 (e) permitir que la mezcla de reacción repose a una temperatura de aproximadamente 5 a 20°C por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente orgánico, durante un tiempo suficiente para que las fases orgánica y acuosa se separen;

(f) separar la fase acuosa y la fase orgánica por decantación o drenaje;

10 (g) añadir base seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos metálicos alcalinotérreos, óxidos metálicos alcalinotérreos y carbonatos metálicos alcalinotérreos a la fase orgánica separada, para neutralizar el catalizador de policondensación ácido residual mediante la formación de sales del catalizador de policondensación ácido residual;

15 (h) separar filtrando, centrifugando, o una de sus combinaciones, la fase orgánica en (i) fase líquida que comprende el politrimetilen éter glicol, el disolvente orgánico y cualquier agua residual, y en (ii) fase sólida que comprende sales del catalizador de policondensación ácido residual y la base sin reaccionar; y

(i) retirar el disolvente orgánico y el agua residual de la fase líquida mediante separación por vacío para obtener politrimetilen éter glicol.