

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 519**

51 Int. Cl.:

C08G 65/48 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 65/30 (2006.01)
C08G 65/32 (2006.01)
C08G 65/00 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2009 E 09843448 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014 EP 2419472**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de copoliéter glicol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2014

73 Titular/es:

**INVISTA TECHNOLOGIES S.À.R.L. (100.0%)
Zweigniederlassung St. Gallen,
Kreuzackerstrasse 9
9000 St. Gallen, CH**

72 Inventor/es:

**SUN, QUN y
ORLANDI, ROBERT D.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 465 519 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

Procedimiento de fabricación de copoliéter glicol

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la fabricación de copoliéter glicoles mediante polimerización de una mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano y una concentración elevada de al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido, al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo y un diluyente o disolvente específico. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento de polimerización continuo asistida por diluyente o disolvente para la fabricación de copoliéter glicoles con una incorporación molar elevada de óxido de alquileo. También se describen copoliéter glicoles que tienen una
10 incorporación molar elevada de óxido de alquileo fabricados en un procedimiento de polimerización continuo asistida por diluyente o disolvente.

Antecedentes de la invención

15 Los homopolímeros de tetrahidrofurano (THF), también conocidos como politetrametiléneter glicoles (PTMEG), son bien conocidos para usar como segmentos blandos en poliuretanos y otros elastómeros. Estos homopolímeros imparten propiedades dinámicas superiores a los elastómeros y fibras de poliuretano. Se conoce el uso de los copolímeros de THF y al menos un éter cíclico, también conocidos como copoliéter glicoles, en aplicaciones similares, en particular cuando la cristalinidad reducida impartida por el éter cíclico puede mejorar determinadas propiedades dinámicas de un poliuretano que contiene dicho copolímero como un segmento blando. Entre los éteres cíclicos usados para este fin se encuentran óxido de etileno y óxido de propileno. Los copoliéter glicoles que tienen
20 una incorporación molar alta de óxido de alquileo, por ejemplo al menos aproximadamente 50% molar, son deseables para una polaridad e hidrofiliidad más alta, así como propiedades dinámicas mejoradas, por ejemplo flexibilidad a temperaturas bajas debido a una cristalinidad más baja, de un poliuretano que contiene dicho copolímero como segmento blando.

25 Los copolímeros de THF y éter cíclico que tienen incorporaciones molares normales de óxido de alquileo, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 28 a aproximadamente 49% molar, por ejemplo de aproximadamente 30 a aproximadamente 45 % molar, son bien conocidos en la técnica. Su preparación se divulga, por ejemplo, por Pruckmayr en la patente de EE.UU. N° 4.139.567 y la patente de EE.UU. N° 4.153.786. Dichos copolímeros se pueden preparar mediante cualquiera de los procedimientos conocidos de polimerización de éter cíclico, descritos en, por ejemplo, "Polytetrahydrofuran" de P. Dreyfuss (Gordon y Breach, N.Y. 1982). Dichos procedimientos de polimerización incluyen catálisis mediante protones fuertes o ácidos de Lewis, mediante heteropoliácidos, así como mediante ácidos perfluorosulfónicos o resinas ácidas. En algunos casos, puede ser ventajoso usar un promotor de polimerización, tal como un anhídrido de ácido carboxílico como se divulga en la patente de EE.UU. N° 4.163.115. En estos casos, los productos poliméricos principales son diésteres, que se tienen que hidrolizar en una etapa posterior para obtener los poliéter glicoles deseados.

35 En la técnica se conocen otros procedimientos para la fabricación de copoliéter glicoles que tienen incorporaciones molares normales de óxido de alquileo, tales como, por ejemplo, como se muestra en las patentes de EE.UU. N° 4.192.943, 4.228.272, 4.564.671 y 4.585.592, y en las solicitudes de patente publicadas WO 03/076453 y WO 03/076494. Por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.564.671 se divulga un procedimiento para la polimerización de THF con un óxido de 1,2-alquileo en presencia de un compuesto que contiene hidrógeno reactivo y un catalizador de arcilla de lecho fijo en el que se añade menos del 30% en peso de una mezcla de THF, óxido de 1,2-alquileo y un compuesto que contiene hidrógeno reactivo a la mezcla de reacción, que después se recicla en el reactor. En la patente de EE.UU. N° 4.728.722 se divulga dicha polimerización discontinua con un óxido de 1,2-alquileo en presencia de compuestos que contienen hidrógeno reactivo sobre un catalizador del blanqueamiento de tierras o zeolita, introduciéndose el óxido de 1,2-alquileo en la mezcla de reacción de un modo tal que la
45 concentración del óxido de 1,2-alquileo en la mezcla de reacción se mantiene por debajo del 2% en peso durante la polimerización. En la patente de EE.UU. N° 5.268.345 se divulga la polimerización de THF con óxido de etileno cuando se usa el catalizador montmorillonita que se ha regenerado mediante el procedimiento divulgado en la misma. En la patente de EE.UU. N° 4.192.943 se divulga que el copoliéter glicol basado en THF y óxidos de alquileo varía con el procedimiento de producción. En la patente de EE.UU. N° 4.677.231 se divulga el uso de diluyente o disolvente para la purificación del copoliéter glicol que tiene una incorporación molar normal del óxido de alquileo fabricado en un procedimiento de fabricación usando una concentración normal de óxido de alquileo como componente de alimentación.
50

55 Ninguna de las publicaciones anteriores instruye sobre la producción continua de copoliéter glicoles mediante polimerización de una mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano y una concentración muy elevada de al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido, al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo y un diluyente o disolvente específico. Ninguna de las publicaciones anteriores instruye sobre la producción continua de copoliéter glicoles que tienen una incorporación elevada, tales como, por ejemplo, al menos aproximadamente un 50% molar, de óxido de alquileo. El ajuste de los procedimientos de las publicaciones anteriores para producir copoliéter glicoles mediante polimerización de una mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano y una concentración elevada de al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador
60

ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo añade complejidad, limitaciones del procesamiento y/o costes del procedimiento de fabricación. Se necesita un simple procedimiento económico para la copolimerización de una mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano y una concentración elevada de al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo para producir copoliéster glicol que tiene una incorporación molar elevada de óxido de alquileo.

Sumario de la invención

La materia sujeta de la presente invención son procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 20.

La presente invención proporciona un sencillo procedimiento continuo económico para la polimerización de THF y concentraciones elevadas de óxido de alquileo para fabricar copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, que minimiza o evita los problemas de temperaturas y viscosidad altas asociados con dicho procedimiento. El procedimiento comprende las etapas de:

a) polimerizar de 15 a 90 partes, por ejemplo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 partes, de materia prima que comprende de 10 a 90% en peso, de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 % en peso, tetrahidrofurano y de 10 a 90 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 % en peso, de al menos un óxido de alquileo; en presencia de 0,1 a 5 % en peso, por ejemplo de 0,1 a aproximadamente 2 % en peso, de al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos; de más de 10 a 40 % en peso, por ejemplo de 10 a aproximadamente 30 % en peso, de diluyente o disolvente específico, en lo sucesivo en el presente documento descrito más detalladamente; y un catalizador ácido, en lo sucesivo en el presente documento descrito más detalladamente; a una temperatura de 30 ° C a 80 ° C, para producir un producto de polimerización que comprende copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP; y

b) recuperar del producto de polimerización el copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento continuo para fabricar poli(tetrametilen-co-etilenéter) glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, que comprende las etapas de:

a) polimerizar de 15 a 90 partes, por ejemplo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 partes, de materia prima que comprende de 10 a 90% en peso, por ejemplo de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 % en peso, tetrahidrofurano y de 10 a 90 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 % en peso, de óxido de etileno; en presencia de 0,1 a 5 % en peso, por ejemplo de 0,1 a aproximadamente 2 % en peso, de al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos; de más de 10 a 40 % en peso, por ejemplo de 10 a aproximadamente 30% en peso, de diluyente o disolvente específico, en lo sucesivo en el presente documento descrito más detalladamente; y un catalizador ácido, en lo sucesivo en el presente documento descrito más detalladamente; a una temperatura de 30 ° C a 80° C, para producir un producto de polimerización que comprende politetrametilen-co-etilenéter glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP; y

b) recuperar del producto de polimerización el politetrametilen-co-etilenéter glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de etileno, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP.

Una realización de la presente invención proporciona un sencillo procedimiento continuo económico para la copolimerización de THF y concentraciones elevadas de óxido de alquileo para fabricar copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, que minimiza o evita los problemas de temperaturas y viscosidad altas asociados con dicho procedimiento, que comprende las etapas de:

a') polimerizar de 15 a 90 partes, por ejemplo de aproximadamente 15 a aproximadamente 75 partes, de materia prima que comprende de 10 a 90% en peso, de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 % en peso, tetrahidrofurano y de 10 a 90 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 % en peso, de al menos un óxido de alquileo; en presencia de 0,1 a 5 % en peso, por ejemplo de 0,1 a aproximadamente 2 % en peso, de al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos; de más de 10 a 40 % en peso, por ejemplo de 10 a aproximadamente 30° en peso, de diluyente o disolvente específico, en lo sucesivo en el presente documento descrito más detalladamente; y un catalizador ácido, en lo sucesivo en el presente documento descrito más detalladamente; a una temperatura de 30 ° C a 80° C, para producir una mezcla del producto de polimerización que comprende copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, éter oligomérico cíclico (EOC), al menos un dímero de óxido de alquileo, por ejemplo 1,4-dioxano, copoliéster glicol de cadena lineal corta y tetrahidrofurano.

- b') separar una mayoría del tetrahidrofurano y el dímero del óxido de alquileo de la mezcla de producto de polimerización de la etapa a') para producir una mezcla del producto bruto que comprende EOC, copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, y copoliéster glicol de cadena lineal corta;
- 5 c') separar al menos una porción del EOC y copoliéster glicol de cadena lineal corta de la mezcla de producto de la etapa b') para producir una corriente de EOC que comprende EOC y un copoliéster glicol de cadena lineal corta y una corriente de producto que comprende copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP;
- 10 d') recuperar de la corriente de producto de la etapa c'), teniendo el copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP;
- e') reciclar opcionalmente al menos una porción de la corriente de EOC de la etapa c') a la etapa de polimerización a'); y
- 15 f) separar opcionalmente al menos una porción del dímero del óxido de alquileo obtenido en la etapa b') del tetrahidrofurano obtenido en la etapa b'), y reciclar opcionalmente la etapa de polimerización a') al menos una porción del tetrahidrofurano obtenido de este modo.

Descripción detallada de la invención

20 Como resultado de una intensa investigación a la luz de lo anterior, los inventores han descubierto un procedimiento continuo por el cual pueden fabricar copoliéster glicoles que tienen una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, por ejemplo de 50 a aproximadamente 85 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4000 cP, procedimiento que minimiza o evita los problemas de temperatura y viscosidad altas asociados con dicho procedimiento. El procedimiento de la invención comprende la

25 etapa de polimerización de THF y una concentración elevada de al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido, al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo y un diluyente o disolvente específico. Tras la etapa de polimerización, se recuperan los copoliéster glicoles que tienen una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP. En este procedimiento, en la reacción se consume un porcentaje muy alto, tal como,

30 por ejemplo, de aproximadamente 95 a aproximadamente 100% en peso, del óxido de alquileo en la materia prima para la etapa de polimerización. En una realización de la presente invención, se eliminan el THF sin reaccionar, el óxido de alquileo sin reaccionar, el dímero del óxido de alquileo y cualquier componente de punto de ebullición más bajo presente y la fracción de copoliéster glicol, por ejemplo, se destila para eliminar al menos una porción del EOC. La porción del EOC eliminada se puede reciclar después en la etapa de polimerización, donde se puede incorporar en el producto de copoliéster glicol.

35 El término "polimerización, como se usa en el presente documento, incluye el término "copolimerización" dentro de su significado.

El término "PTMEG", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, significa poli(tetrametiléneter glicol). PTMEG también se conoce como polioxibutilenglicol.

40 El término "copoliéster glicol", como se usa en el presente documento en singular, a menos que se indique lo contrario, significa copolímeros de tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileo, que también se conocen como polioxibutileno polioxialquilenglicoles. Un ejemplo de un copoliéster glicol es un copolímero de tetrahidrofurano y óxido de etileno. Este copoliéster glicol también se conoce como poli(tetrametilén-co-etiléneter)glicol.

45 El término "copoliéster glicol de cadena lineal corta", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, significa copoliéster glicoles que tienen un peso molecular de 120 a 400 dalton. Un ejemplo de un copoliéster glicol de cadena lineal corta es $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

El término "THF", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, significa tetrahidrofurano e incluye en su significado tetrahidrofurano sustituido con alquilo capaz de copolimerizar con THF, por ejemplo 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano y 3-etiltetrahidrofurano.

50 La expresión "óxido de alquileo", como se usa en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, significa un compuesto que contiene dos, tres o cuatro átomos de carbono en su anillo de óxido de alquileo. El óxido de alquileo puede estar sustituido o no sustituido con, por ejemplo, alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 6 átomos de carbono, o arilo que está sustituido o no sustituido con alquilo y/o alcoxi de 1 o 2 átomos de carbono, o átomos de halógeno tales como cloro o flúor. Ejemplos de dichos compuestos incluyen óxido de etileno ("EO"); óxido de 1,2-propileno; óxido de 1,3-propileno; óxido de 1,2-butileno; óxido de 1,3-butileno; óxido de 2,3-butileno;

55 óxido de estireno; óxido de 2,2-bis-clorometil-1,3-propileno; epiclorohidrina; oxiranos de perfluoroalquilo, por ejemplo (1H,1H-perfluoropentil) oxirano y combinaciones de los mismos.

La expresión "éter oligomérico cíclico" (EOC), como se usa en el presente documento en singular, a menos que se indique lo contrario, significa uno o más de la serie de compuestos cíclicos comprendidos por fragmentos de éter constituyentes derivados de al menos un óxido de alquileo y/o THF y dispuestos de un modo aleatorio con el compuesto cíclico. Aunque usado en el presente documento como un término en singular, EOC se refiere a la distribución de éteres cíclicos formados durante la polimerización del THF y al menos un óxido de alquileo y, por tanto, se refiere a una serie de compuestos individuales. Como se usa en el presente documento, el término EOC excluye el dímero del comonómero de óxido de alquileo usado en la polimerización, aunque dicho dímero sea un ejemplo de éter cíclico. Por ejemplo, en el caso en el que el óxido de alquileo es óxido de etileno, el dímero del óxido de alquileo es 1,4-dioxano. Excluyendo el dímero del óxido de alquileo del término EOC, esta definición de EOC puede diferir de la de EOC divulgada en la técnica anterior.

En el caso de la copolimerización de, por ejemplo, óxido de etileno y THF, EOC comprende la serie de éteres oligoméricos cíclicos compuestos por unidades de repetición de óxido de etileno de anillo abierto y de THF de anillo abierto, representadas por la fórmula $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y]_n$. Ejemplos de dichos componentes de EOC se muestran en la Tabla A a continuación. Se observaron dos isómeros para el peso molecular 232. Probablemente se forman también otros componentes de EOC de peso molecular más alto no enumerados en la Tabla.

Tabla A. EOC individual identificado en la polimerización de EO/THF

Valor para x	Valor para y	Peso molecular
1	2	188
1	3	260
1	4	332
1	5	404
2	2	232
2	3	304
2	4	376
3	1	204
3	2	276
3	3	348
4	2	320
4	3	392

Una realización de la presente invención es un procedimiento continuo para la copolimerización de la materia prima que comprende THF y una concentración alta de óxido de alquileo que minimiza o evita los problemas de temperatura y viscosidad altas asociados con un procedimiento de este tipo. Otra realización de la presente invención es un procedimiento continuo para la copolimerización de la materia prima que comprende THF y una concentración alta de óxido de etileno que minimiza o evita los problemas de temperatura y viscosidad altas asociados con un procedimiento de este tipo. En el presente documento también se describe un producto de copoliéter glicol que tiene una incorporación molar alta, es decir de al menos 50% molar de óxido de alquileo.

El THF usado como reactante en el procedimiento de la invención puede ser cualquiera de los disponibles usados comercialmente. Normalmente, el THF tiene un contenido en agua inferior a aproximadamente 0,03% en peso y un contenido en peróxido inferior a aproximadamente 0,005% en peso. Si el THF contiene compuestos insaturados, su concentración debería ser tal que no tienen un efecto perjudicial del procedimiento de polimerización de la presente invención o el producto de polimerización del mismo. Por ejemplo, para algunas aplicaciones se prefiere que el producto de copoliéter glicol de la presente invención que tiene una concentración molar elevada de óxido de alquileo tiene un color APHA bajo, tal como, por ejemplo, menos de aproximadamente unidades APHA. Opcionalmente, el THF puede contener un inhibidor de la oxidación, tal como hidroxitolueno butilado (BHT) para evitar la formación de subproductos y color indeseables. Si se desea, uno o más THF sustituidos con alquilo capaces de copolimerizar con THF se pueden usar como correactante, en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 70% en peso del THF. Ejemplos de dichos THF sustituidos con alquilo incluyen 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano y 3-etiltetrahidrofurano.

El óxido de alquileo, como se usa como reactante en el presente procedimiento, como se ha indicado anteriormente, puede ser un compuesto que contiene dos, tres o cuatro átomos de carbono en su anillo de óxido de

alquileno. Se puede seleccionar de, por ejemplo, el grupo consistente en óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,3-butileno y combinaciones de los mismos. Preferentemente, el óxido de alquileno tiene un contenido en agua inferior a aproximadamente 0,03 % en peso, un contenido total en aldehído de menos de aproximadamente 0,01 % en peso y una acidez (como ácido acético) inferior a aproximadamente 0,002 % en peso. El óxido de alquileno debería ser bajo en cuanto a color y residuo no volátil.

Si, por ejemplo, el reactante óxido de alquileno es EO y puede ser cualquiera de los disponibles comercialmente. Preferentemente, el EO tiene un contenido en agua inferior a aproximadamente 0,03 % en peso, un contenido total en aldehído de menos de aproximadamente 0,01 % en peso y una acidez (como ácido acético) inferior a aproximadamente 0,002 % en peso. El EO debería ser bajo en cuanto a color y residuo no volátil.

Ejemplos de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos que son adecuados para usar en el procedimiento de la presente invención incluyen agua, etilenglicol, 1,4-butanodiol, PTMEG que tiene un peso molecular de aproximadamente 162 a 400 dalton, copoliéster glicoles que tienen un peso molecular de aproximadamente 134 a 400 dalton y combinaciones de los mismos. Un ejemplo de un copoliéster glicol adecuado para usar como compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos es poli(tetrametilen-co-etilenéter) glicol que tiene un peso molecular de aproximadamente 134 a 400 dalton. Estos compuestos también podrían usarse en combinación para regular el peso molecular del producto final.

El catalizador ácido útil en la presente invención incluye ampliamente cualquier catalizador de ácido fuerte y superácido capaz de polimerizar con abertura de anillo éteres cíclicos como generalmente se conoce en la técnica. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores heterogéneos se pueden usar en forma de extruidos o en suspensión. El uso de un catalizador heterogéneo puede facilitar la separación del producto del catalizador, especialmente cuando el catalizador se usa en forma de extruido.

Los catalizadores de ácido homogéneo adecuados para usar en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo pero sin limitaciones, heteropolioácidos, como se divulga en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 4.658.065.

Catalizadores de ácido heterogéneo adecuados para usar en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo pero sin limitaciones, zeolitas activadas opcionalmente mediante tratamiento ácido, dióxido de circonio dopado con sulfato, comprendiendo los catalizadores soportados al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo y/o una mezcla de dichos compuestos aplicados a un soporte óxido, catalizadores poliméricos que contienen grupos de ácido sulfónico (opcionalmente con o sin grupos de ácido carboxílico) y combinaciones de los mismos.

Zeolitas naturales o sintéticas, una clase de hidrosilicatos de aluminio (también conocidos como aluminosilicatos cristalinos), que tienen una estructura abierta de redes tridimensionales con poros y canales definidos en el cristal, se pueden usar como catalizadores de ácido heterogéneo en el procedimiento de la presente invención. Las zeolitas adecuadas para usar en el presente documento tienen una proporción molar de $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 100:1, por ejemplo de aproximadamente 6:1 a aproximadamente 90:1, o de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 80:1. El tamaño de partícula de la zeolita puede ser inferior de aproximadamente 0,5 micrómetros, por ejemplo inferior a aproximadamente 0,1 micrómetros o inferior a aproximadamente 0,05 micrómetros. Las zeolitas se usan en forma de hidrógeno (ácido) y opcionalmente se pueden activar mediante tratamiento ácido. Ejemplos de zeolitas acidificadas para usar en el presente documento son faujasita (descrita en el documento EP-A 492807), zeolita Y, zeolita Beta (descrita en la patente de EE.UU. N° 3.308.069), ZSM-5 (descrita en la patente de EE.UU. N° 3.702.886), MCM-22 (descrita en la patente de EE.UU. N° 4.954.325), MCM-36 (descrita en la patente de EE.UU. N° 5.250.277), MCM-49 (descrita en la patente de EE.UU. N° 5.236.575), MCM-56 (descrita en la patente de EE.UU. N° 5.362.697), PSH-3 (descrita en la patente de EE.UU. N° 4.439.409), SSZ-25 (descrita en la patente de EE.UU. N° 4.826.667) y similares.

La preparación de dióxido de circonio dopado con sulfato se divulga en, por ejemplo, la patente de EE.UU. n° 5.149.862.

También son útiles como catalizadores heterogéneos son los que comprenden al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo o una mezcla de dichos compuestos aplicados a un soporte óxido como se divulga en, por ejemplo, la patente de EE.UU. N° 6.197.979. Ejemplos de soportes óxidos adecuados incluyen dióxido de circonio, dióxido de titanio, óxido de hafnio, óxido de ytrio, óxido de hierro (III), óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), óxido de silicio, óxido de cinc o una mezcla de estos óxidos. Los catalizadores en soporte pueden, por ejemplo, doparse adicionalmente con grupos sulfato o fosfato, como se divulga en la solicitud de patente alemana DE-A 44 33606, pretratarse con un agente reductor como se describe en el documento DE 196 41481 o calcinarse y comprender además un promotor que comprende al menos un elemento o compuesto de un elemento de los grupos 2, 3 (incluyendo los lantánidos), 5, 6, 7, 8 y 14 de la tabla periódica de elementos, como se divulga en el documento DE 196 49803.

Los catalizadores heterogéneos preferidos anteriormente, por ejemplo zeolitas naturales o sintéticas, molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno activo soportado con óxido y dióxido de circonio tienen forma esférica, de modo que son más resistentes al desgaste y adecuados para usar en un reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR).

Entre los catalizadores poliméricos adecuados que contienen grupos de ácido sulfónico, opcionalmente con o sin grupos de ácido carboxílico, son aquéllos cuyas cadenas poliméricas son copolímeros de tetrafluoroetileno o de clorotrifluoroetileno y un éter de perfluoroalquilvinilo que contiene precursores de ácido sulfónico (de nuevo con o sin grupos de ácido carboxílico) como se divulga en las patentes de EE.UU. N° 4.163.115 y 5.118.869 y como suministra comercialmente by E. I. du Pont de Nemours and Company con el nombre comercial Nafion®. Dichos catalizadores poliméricos también se denominan polímeros que comprenden ácidos alfa-fluorosulfónicos. Un ejemplo de este tipo de catalizador para usar en el presente documento es una resina de ácido perfluorosulfónico, es decir comprende una estructura de perfluorocarbono y la cadena lateral está representada por la fórmula $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$. Los polímeros de este tipo se divulgan en la patente de EE.UU. N° 3.282.875 y se pueden fabricar mediante copolimerización de tetrafluoroetileno (TFE) y el éter de vinilo perfluorado $CF_2=CF-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_2F$, perfluoro (fluoruro de 3,6-dioxa-4-metil-7-octenosulfonilo) (PDMOF), seguido de la conversión en grupos sulfonato mediante hidrólisis de los grupos de fluoruro de sulfinilo e intercambio iónico según sea necesario para convertirlos en la forma ácida deseada. Véase también en la patente de EE.UU. N° 4.139.567 una descripción de catalizador de la resina de ácido perfluorosulfónico útil en el presente documento.

Los catalizadores heterogéneos poliméricos que se pueden usar de acuerdo con la presente invención se pueden usar en forma de polvos o como cuerpos conformados, por ejemplo en forma de esferas, extruidos cilíndricos, esferas, anillos, espirales o gránulos. El tipo de resina de ácido perfluorosulfónico de catalizador heterogéneo polimérico se puede pretratar (hidrotreatar) colocándolo con agua desionizada en una proporción en peso de resina/agua de aproximadamente 1/4 a aproximadamente 1/10 en una autoclave de acero inoxidable limpia, calentándola a una temperatura de, por ejemplo, aproximadamente 170° C a aproximadamente 210° C en agitación y manteniéndola a dicha temperatura durante hasta aproximadamente 12 horas, por ejemplo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas.

La etapa de polimerización a) o a') de la presente invención debe llevarse a cabo con un diluyente o disolvente adecuado. Dicho diluyente o disolvente en la etapa de polimerización incluye, por ejemplo, diluyentes o disolventes inertes, tales como uno o más hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. También es posible usar el o los dímeros de los comonomeros de óxido(s) de alquileo, por ejemplo 1,4-dioxano en el caso de óxido de etileno, como diluyente o disolvente, solo o en combinación con otro diluyente o disolvente, por ejemplo un hidrocarburo alifático, cicloalifático o aromático.

La etapa de polimerización de la presente invención generalmente se lleva a cabo a de 30 °C a 80°C, tal como de aproximadamente 50°C a aproximadamente 72°C, por ejemplo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 65 °C. Dicha intervalo de temperatura es adecuado para la incorporación de EOC en el producto de copoliéster glicol en el presente procedimiento asistido por diluyente o disolvente. La presión usada generalmente es de aproximadamente 27.000 a aproximadamente 106 kPa, por ejemplo de aproximadamente 40 a aproximadamente 67kPa, dependiendo del diluyente o disolvente usado.

Para evitar la formación de peróxidos, la etapa de polimerización del presente procedimiento se puede realizar en una atmósfera de gas inerte. Ejemplos no limitantes de gases inertes adecuados para usar en el presente documento incluyen nitrógeno, dióxido de carbono o gases nobles.

La etapa de polimerización de la presente invención también se puede llevar a cabo en presencia de hidrógeno a una presión de hidrógeno de aproximadamente 10. a aproximadamente 1.000kPa.

La etapa de polimerización del procedimiento de la presente invención se lleva a cabo de forma continua para mantener la consistencia en los productos, levándose a cabo una o más etapas del procedimiento de forma continua o discontinua, es decir la materia se puede preparar en un lote grande y polimerizar de forma continua hasta consumir el lote. De un modo similar, el producto podría almacenarse y procesarse después de procesar completamente el lote en el reactor de polimerización.

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en reactores convencionales o equipos de reactores convencionales adecuados para procedimientos continuos en un modo de suspensión o de lecho fijo, por ejemplo en reactores de bucle o reactores agitados en el caso de un procedimiento de suspensión o en reactores de tubo o en reactores de lecho fijo en el caso de un procedimiento de lecho fijo. Un reactor de tanque en agitación continua (CSTR) es deseable debido a la necesidad de un buen mezclado en el presente procedimiento, especialmente cuando los productos se producen en modo de un único pase.

En dicho aparato reactor de polimerización continua, el catalizador se puede pretratar, si se desea, antes o después de que se ha introducido en el o los reactores. Ejemplos de pretratamientos catalizadores incluyen secado por medio de gases, por ejemplo aire o nitrógeno, que se ha calentado hasta 80 - 200 ° C, o, en el caso de los catalizadores con sopote que comprenden una cantidad catalíticamente activa de al menos un compuesto de molibdeno o tungsteno que contiene oxígeno, el pretratamiento con un agente reductor como se divulga en el documento DE 19641481. El catalizador también se puede usar sin pretratamiento.

En un modo de procedimiento de lecho fijo, el aparato reactor de polimerización se puede operar en modo de flujo ascendente, es decir, la mezcla de reacción se transporta de abajo arriba, o en modo de flujo descendente, es decir, la mezcla de reacción se transporta por el reactor de arriba abajo.

El reactor de polimerización se puede operar usando una recirculación interna del producto sin un solo pase, tal como en un CSTR. El reactor de polimerización también se puede operar en el modo de circulación, es decir se hace circular la mezcla de polimerización que sale del reactor. En el modo de circulación, la proporción entre reciclaje y alimentación es inferior a 100:1, por ejemplo inferior a 50:1, o, por ejemplo, inferior a 40:1.

5 La materia prima se puede introducir en el reactor de polimerización usando sistemas de liberación habituales en la práctica de ingeniería actual, bien de forma continua o de forma discontinua. Un procedimiento preferido de liberación de la materia combina, por ejemplo EO y THF, como una materia de alimentación mixta líquida en el reactor, por ejemplo un CSTR, de forma continua junto con los otros ingredientes de alimentación. El compuesto que contiene hidrógeno reactivo y cualquier corriente de EOC reciclada se miden de forma independiente o en forma de proporción en el reactor. Parte o toda una corriente rica en THF separada corriente abajo del reactor de polimerización se puede reciclar y usar en lugar de parte de la alimentación de THF neta. La gama de óxido de alquileno, por ejemplo EO, en la alimentación es de 10 a 90% en peso, por ejemplo de aproximadamente 20 a aproximadamente 50% en peso. El intervalo de THF en la alimentación es de 10 a 90% en peso, por ejemplo de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso. El intervalo de EOC en la alimentación es de 0 (antes de cualquier reciclado o corriente de EOC separada corriente abajo) a aproximadamente 20% en peso, por ejemplo de aproximadamente 0 a aproximadamente 15% en peso. El intervalo de copoliéster glicoles de cadena lineal corta en la alimentación es de 0 (antes de cualquier reciclado de la corriente de EOC separada corriente abajo) a aproximadamente 10% en peso, por ejemplo de 0 (de cualquier reciclado de la corriente de EOC separada corriente abajo) a aproximadamente 5% en peso. El intervalo del compuesto que contiene hidrógeno reactivo puede ser de 0,1 a 5% en peso como agua, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% en peso. El intervalo del diluyente o disolvente adecuado en la alimentación es de más de 10 a 40% en peso, por ejemplo de 10 a aproximadamente 30 % en peso.

Si la polimerización se ha llevado a cabo en el modo de suspensión, la mayor parte del catalizador de la polimerización requiere la separación de la mezcla del producto de polimerización, es decir retenida en el reactor de polimerización, en el procesado de la salida de la etapa de polimerización, por ejemplo mediante filtración, decantación o centrifugación. En otras palabras, la mezcla del producto de polimerización resultante se puede pasar directamente a la etapa de separación del THF y el dímero de óxido de alquileno a partir de la mezcla del producto de polímero u opcionalmente, se puede tratar primero para eliminar cualquier residuo del catalizador o producto corriente abajo del catalizador antes de pasarlo a la etapa de separación.

30 La incorporación molar de óxido de alquileno, por ejemplo óxido de etileno, en el producto de copoliéster glicol de la etapa de reacción de polimerización de la presente invención es al menos 50% molar, por ejemplo de 50 a aproximadamente 85% molar. La concentración del copoliéster glicol en la corriente del producto de la etapa de reacción de polimerización es inferior a aproximadamente 75% en peso, por ejemplo de aproximadamente 40 a menos de aproximadamente 75% en peso, por ejemplo de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 % en peso.

35 En la realización del presente procedimiento que implica una etapa de separación de una mayoría del THF y el dímero de óxido de alquileno, y óxido de alquileno, de la mezcla del producto de polimerización, por ejemplo la etapa b') anterior, se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. Por mayoría de THF y dímero en esta etapa, los inventores quieren decir de al menos aproximadamente 95% en peso a aproximadamente 100% en peso, por ejemplo de al menos aproximadamente 98% en peso. La separación se realiza mediante destilación que separa la mayoría del THF, el óxido de alquileno, el dímero de óxido de alquileno y cualquier producto de ebullición baja, tal como acetaldehído o 2-metil-1,3-dioxolano de la mezcla del producto de polimerización. La separación del THF en esta etapa puede llevarse a cabo, en principio, en una etapa de destilación, o puede llevarse a cabo en una pluralidad de etapas de destilación, por ejemplo dos o tres etapas de destilación, seguidas de una etapa de desorción. Es ventajoso llevar a cabo las etapas de destilación en diferentes presiones.

45 La configuración de la operación de separación depende del óxido de alquileno, el o los compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos usados en la etapa de polimerización, y el diluyente usado. Dependiendo de la tarea de separación, los posibles aparatos de destilación son columnas o evaporadores adecuados, tales como los evaporadores de película descendente o los evaporadores de película fina. También puede ser ventajoso usar columnas en bandeja o empaquetadas.

50 A continuación se divulgan con más detalle varias realizaciones no limitantes para la separación de THF y dímero de óxido de alquileno de la mezcla del producto de polimerización cuando se usa THF, óxido de etileno (EO) y agua en la etapa de polimerización.

La eliminación de la mayor parte del THF sin reaccionar a presión casi atmosférica (por ejemplo, a 59,8-119,7 kPa) se puede llevar a cabo en un evaporador ultrarrápido circulante de operación continua. La mezcla del producto de polimerización, que opcionalmente se ha filtrado para eliminar cualquier residuo de catalizador o productos del catalizador corriente abajo, se introduce en un evaporador ultrarrápido a través de una corriente de circulación calentada en el lado cerca de la parte superior del evaporador donde destella. La mezcla del producto de polimerización de esta realización, por ejemplo la etapa a') anterior, normalmente tiene un contenido en THF de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 40% en peso, dependiendo de la temperatura de operación y la presión seleccionadas. Generalmente, el 1,4-dioxano está presente de aproximadamente 0,1% en peso a

aproximadamente 5% en peso. En general, el contenido en agua no es superior a aproximadamente 2.500 ppm, el contenido en óxido de alquileo, por ejemplo EO, es de aproximadamente 200 a aproximadamente 5.000 ppm y la concentración de 2-metil-1,3-dioxolano es de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 2.000 ppm. Otros compuestos, tales como etilenglicol (normalmente de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 1000 ppm) y 1,4-butanodiol (normalmente de aproximadamente 30 ppm a aproximadamente 300 ppm), también están presentes. A una temperatura circulante en la parte superior de aproximadamente 100° C a aproximadamente 160° C y una temperatura en la parte inferior de aproximadamente 100° C a aproximadamente 200° C, por ejemplo de aproximadamente 100° C a aproximadamente 120° C, la mayor parte del agua, óxido de alquileo sin reaccionar, por ejemplo EO, y acetaldehído mezclados con THF y 1,4-dioxano se destilan por la parte superior. La fracción de tetrahidrofurano obtenida como destilado se condensa y toda o parte de ella, tal como, por ejemplo, al menos aproximadamente 99%, se puede devolver después a la etapa de polimerización tras la purificación mediante, por ejemplo, destilación. La mezcla del producto bruto obtenida como residuo de destilación en el fondo del evaporador comprende copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo y un peso molecular medio de 650 a 4000 dalton, EOC y una cantidad muy pequeña de THF, dímero del óxido de alquileo, por ejemplo 1,4-dioxano, el diluyente y otros productos de bajo punto de ebullición.

Como alternativa, la eliminación de la mayor parte del THF sin tratar a presión atmosférica se puede llevar a cabo en un evaporador de película fina o columna de destilación, por ejemplo un evaporador de película descendente con circulación que funciona a de aproximadamente 100°C a aproximadamente 200°C, por ejemplo de aproximadamente 120° C a aproximadamente 180° C. La composición de la fracción de THF obtenida como destilado y la de la mezcla del producto bruto obtenida como residuo de destilación corresponde a los descritos anteriormente.

El residuo de destilación obtenido de la primera etapa de destilación se libera después de la mayoría del THF residual a presión reducida, por ejemplo en un segundo evaporador ultrarrápido de circulación a de aproximadamente 100° C a aproximadamente 150° C (por ejemplo a aproximadamente 120° C) y de aproximadamente 10,6 kPa a aproximadamente 21,2 kPa (por ejemplo a aproximadamente 17,2 kPa) con la temperatura de circulación de aproximadamente 2° C a aproximadamente 5° C mayor que la temperatura del evaporador. El producto bruto que sale de la segunda etapa de recuperación generalmente contiene menos de aproximadamente 10 ppm de EO, menos de aproximadamente 50 ppm de agua, menos de aproximadamente 200 ppm de 2-metil-1,3-dioxolano, menos de aproximadamente 3.000 ppm de 1,4-dioxano y menos de aproximadamente 1,5% en peso de THF. Toda o parte de la fracción obtenida como destilado, que comprende principalmente THF, tal como, por ejemplo, al menos aproximadamente 99%, se puede devolver a la etapa de polimerización tras la purificación en la columna de destilación. El diluyente purificado puede también devolverse a la etapa de polimerización de un modo similar al del THF.

Para reducir el THF y el dímero restante, se puede usar por ejemplo 1,4-dioxano, una tercera etapa con vacío ultrabajo, por ejemplo menos de 400 Pa, o desorción con gas inerte, por ejemplo con nitrógeno. La tercera etapa podría usar evaporadores de película fina, evaporadores de película renovada, contactores de disco y corona o columnas empaquetadas. Por ejemplo, cuando se usa desorción con nitrógeno en una columna empaquetada con nitrógeno a aproximadamente 170 °C, alimentación a aproximadamente 170°C en el fondo y el producto bruto a aproximadamente 120 °C alimentado en la parte superior, el producto bruto que sale por la parte inferior de la columna podría haber descendido únicamente en aproximadamente 1 a 2 °C, por ejemplo de aproximadamente 118 °C a 119 °C. El contenido en EO y agua generalmente sería inferior a aproximadamente 1 ppm. El diluyente restante dependerá del punto de ebullición del compuesto, por ejemplo cuando se usa 1,4-dioxano como diluyente, sería inferior a 250 ppm. Otros compuestos de punto de ebullición alto como etilenglicol y 1,4-butanodiol se reducirían ligeramente pero permanecerían principalmente en el producto bruto.

Después de que se ha separado una mayoría del THF y el dímero de óxido de alquileo de la mezcla del producto de polimerización para producir una mezcla del producto bruto que comprende EOC, copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, y copoliéster glicol de cadena lineal corta, la mezcla del producto bruto se puede tratar para eliminar cualquier residuo del catalizador o productos corriente abajo del catalizador después de pasarlo a la etapa de separación de al menos una porción del EOC de la mezcla del producto bruto.

Una o las dos de mezcla del producto de polimerización y la mezcla del producto bruto se pueden tratar para eliminar cualquier residuo catalizador o producto corriente abajo del catalizador que puede ser el resultado de, por ejemplo, el agotamiento o la fuga del catalizador durante el pretratamiento o durante la polimerización. Ejemplos de estos incluyen catalizador desgastado finamente dividido, suspendido o emulsionado que comprende catalizador sin modificar, el soporte del catalizador y/o el componente de catalizador activo. En el caso de los catalizadores en soporte que comprenden un material de soporte óxido al que se han aplicado compuestos de molibdeno o de tungsteno que contienen oxígeno o mezclas de dichos compuestos como compuestos catalíticamente activos, el material desgastando es, en consecuencia, catalizador sin modificar, material de soporte y/o compuestos de molibdeno o de tungsteno que contienen oxígeno activo. Los productos corriente abajo del catalizador son, por ejemplo, cationes o aniones disueltos de los compuestos activos, por ejemplo cationes de molibdeno o tungsteno o aniones de molibdeno o tungsteno. En el caso de los intercambiadores iónicos que contienen grupos de ácido sulfónico, por ejemplo Nafion®, el producto corriente abajo puede incluir iones fluoruro y/o ácidos sulfónicos; en el caso de los óxidos de metales dopados con sulfato, el producto corriente abajo puede incluir ácido sulfúrico y/o

cationes o aniones metálicos.

Aunque la cantidad de dicho catalizador y/o productos corriente abajo del catalizador es pequeña y generalmente no supera el 0,1% en peso, por ejemplo el 0,01% en peso, en base a la salida de la etapa de polimerización, este material deberá eliminarse o, de lo contrario, permanecería en el copoliéster glicol y cambiaría los datos de especificación y, por tanto, las propiedades del producto de copoliéster glicol.

El catalizador y/o los productos corriente abajo del catalizador se pueden separar de la mezcla de producto de polimerización y/o la mezcla del producto bruto mediante filtración, por ejemplo ultrafiltración, adsorción sobre adsorbentes sólidos, por ejemplo carbón activado, y/o por medio de intercambiadores iónicos, por ejemplo tamices moleculares que tienen tamaños de poro de 2 a 10 Angstrom. La adsorción sobre adsorbente sólidos también se puede combinar con neutralización usando ácidos o bases. La filtración también elimina otras impurezas insolubles en el producto de la alimentación, es decir polietilenglicol (PEG) de peso molecular alto en EO, o del procedimiento o equipo, es decir óxido y otros materiales extraños.

La separación de al menos una porción, tal como de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 % en peso, del EOC de la mezcla de producto bruto y de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 8 % en peso, del copoliéster glicol de cadena lineal corta de la mezcla de producto bruto, por ejemplo de la etapa b'), para producir una corriente de EOC que comprende EOC y copoliéster glicol de cadena lineal corta, y una corriente del producto que comprende de aproximadamente 95,0 a aproximadamente 99,9 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 98,0 a aproximadamente 99,8 % en peso de copoliéster glicol, por ejemplo en la etapa c'), se puede poner en práctica mediante destilación usando un aparato de destilación a presión reducida convencional. Por ejemplo, la destilación se puede llevar a cabo de forma discontinua desde un aparato de destilación discontinua, sin rectificación. Los aparatos de destilación de recorrido corto, por ejemplo evaporadores de película convencionales con una distribución de superficie mecánica o distribución automática, son ventajosos. En el caso de los evaporadores de película, el procedimiento continuo suele ser el preferido, mientras que la destilación a partir de un aparato de destilación discontinua se lleva a cabo de forma discontinua en la mayoría de los casos. Los evaporadores ultrarrápidos también son adecuados para la separación del EOC. En estos aparatos, la energía de evaporación necesaria se introduce en el producto en forma de calor sensible, tras lo cual el producto se deja en un vaso adecuado a presión reducida. Durante este procedimiento, el EOC presente en el mismo se evapora. La destilación se puede reforzar mediante desorción adicional con un gas inerte, tal como nitrógeno o vapor supercalentado. Para este fin, los evaporadores de película fina disponibles, los evaporadores de película descendentes y/o las unidades de destilación de recorrido corto son útiles.

En esta separación, por ejemplo la etapa c'), EOC y los copoliéster glicoles de peso molecular bajo que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 dalton se separan en al menos una etapa de destilación a una presión de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 13 Pa, por ejemplo de aproximadamente 0,11 a aproximadamente 9 Pa, o por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 Pa, y a una temperatura de aproximadamente 180° C a aproximadamente 250° C, por ejemplo de aproximadamente 190° C a aproximadamente 230° C, y se aísla copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo, un peso molecular medio de 650 dalton a 4000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP.

En la etapa d') se recupera una mayoría, tal como más de aproximadamente un 50% en peso, por ejemplo de más de aproximadamente un 50% en peso a aproximadamente 99% en peso, de la corriente de EOC de la etapa c') y, si se desea, se recicla en la etapa de polimerización a').

Diluyente o disolvente

Los inventores han descubierto que el uso del diluyente o disolvente adecuado en la mezcla de reacción de polimerización para el presente procedimiento supera las deficiencias de la técnica anterior para la copolimerización de la materia prima, que comprende THF y concentraciones altas de óxido de alquileo en presencia de un compuesto que contiene hidrógeno activo en un procedimiento de polimerización continuo, tal como en un CSTR, y especialmente cuando se usa un catalizador heterogéneo. La dilución del contenido del reactor de polimerización con el diluyente o disolvente específico reduce la viscosidad del sistema y facilita la retención del catalizador en el reactor. El diluyente o disolvente para usar en el presente documento debe tener un punto de ebullición adecuado de modo que el calor de la reacción puede llevarse a cabo con eficiencia mediante enfriamiento evaporador usando los reactivos sin reaccionar y el diluyente o disolvente inerte a través de un condensador externo.

El diluyente o disolvente no participa en el mecanismo de la reacción de polimerización y se puede decir que es inerte con relación a la misma. Por ejemplo, puede ser uno o una combinación de hidrocarburos lineales o ramificados de cadena corta o de 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos de 5 a 8 átomos de carbono, oxigenados estables tales como 1,4-dioxano e hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos. Ejemplos no limitantes de dichos diluyentes o disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, hexano, heptano, ciclohexano, 1,4-dioxano, tolueno y xileno. Un criterio importante es que el diluyente o disolvente tiene un punto de ebullición de 40° C a 150° C, por ejemplo de aproximadamente 50°C a aproximadamente 120°C. Esto permite el uso de agua de refrigeración para enfriar el reactor de polimerización, una gran ventaja, por ejemplo costes más bajos y simplicidad del procedimiento, en comparación con el uso de sistemas de refrigeración. La refrigeración evaporativa del reactor

de polimerización es altamente preferida para un procedimiento comercial de esta naturaleza. La presente invención facilita la refrigeración evaporativa del contenido del reactor, por ejemplo ebullición en las condiciones de reacción, que son la combinación de la temperatura y la presión.

- 5 Los ejemplos siguientes demuestran la presente invención y su capacidad para usar. La invención es capaz de otras formas de realización y otras diferentes, y sus diversos detalles son susceptibles de modificar en varios aspectos evidentes, sin desviarse del ámbito y espíritu de la presente invención. En consecuencia, los ejemplos deben considerarse de naturaleza ilustrativa y no limitantes.

Materiales

- 10 El THF se obtuvo de Chemcentral Corporation. EO se adquirió de ARC Specialty Products y se usó sin purificación adicional. El catalizador de la resina de ácido sulfónico perfluorada NR50 Nafion® se obtuvo de E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, EE.UU., y se trató con hidratación como se ha indicado anteriormente. El auxiliar del filtro se adquirió de Aldrich Chemical y se usó agua desionizada.

Procedimientos analíticos

- 15 La conversión en copolímeros se define por el porcentaje en peso de los residuos no volátiles en la mezcla del producto bruto recogido de la salida del reactor, que se midió mediante eliminación en horno de vacío (130 °C y aproximadamente 26,6 kPa) de los residuos volátiles en la mezcla del producto bruto.

- 20 La conversión general también se determinó mediante destilación del THF sin tratar, óxido de alquileo y subproductos relativamente volátiles, por ejemplo 1,4-dioxano, a presión reducida y 100°C., el porcentaje del residuo que queda en el matraz del evaporador rotatorio comparado con la mezcla de reacción de partida es la conversión en porcentaje global. La mezcla de producto bruto se destiló adicionalmente a aproximadamente 200 °C a < 40 Pa con una unidad de destilación de recorrido corto para eliminar los oligómeros de bajo peso molecular que comprendía una combinación de moléculas lineales y cíclicas. El producto final se caracterizó con RMN para determinar el peso molecular, así como la incorporación del óxido de alquileo.

- 25 Tanto el peso molecular y el porcentaje de incorporación de óxido de alquileo se midieron mediante RMN de ¹H según el método D 4875 de ASTM.

- 30 Los contenidos en glicol de cadena corta t EOC se determinaron mediante cromatografía de fases usando una columna DB1701 de 5 metros de longitud con un detector FID. La programación de la temperatura comenzó a 50 °C, se mantuvo durante 2 minutos a 50 °C, se subió a 20°C/minutos hasta 250°C, se mantuvo a 250 °C durante 22,5 minutos, después se redujo hasta 50 °C. La dilución de la muestra fue 1:4 en peso con tolueno y el tamaño de la inyección de la muestra fue de 1 microlitro.

El número de hidroxilo se determinó mediante titulación de los grupos terminales de hidroxilo según el método E222 ASTM.

El color APHA de los productos se determinó según el método D 4890 de ASTM.

- 35 La polidispersidad se determinó mediante GPC, que se realizó con una cromatografía de líquidos HP 1090 de serie II con una columna Waters Ultrastaygel 500 A. El THF se usó como eluyente. Se usaron patrones de poliestireno y PTMEG para la calibración. La polidispersidad se calculó como la proporción entre Mw/Mn.

La viscosidad del producto final se determinó usando el método D4878 de ASTM a 40° C y se expresa en centipoises (cP).

Ejemplos

- 40 Todas las partes y porcentajes se expresan en peso a menos que se indique lo contrario.

Preacondicionamiento del catalizador

- 45 Antes de usar en los experimentos de polimerización descritos más adelante, se cargaron 90 gramos (en base seca) de la resina de ácido perfluorosulfónico y 14 gramos de agua en un sistema de reactor con camisa CSTR de acero inoxidable de un litro. El catalizador se acondicionó introduciendo 4,8% en peso de EO y 0,24 % en peso de agua en THF durante 24 horas a 58 °C con un tiempo de retención de 1,5 horas. Después, el catalizador se trató con la misma alimentación durante 18 horas a 60°C con un tiempo de retención de 1,2 horas. La alimentación se interrumpió y el sistema reactor se dejó enfriar hasta aproximadamente 30 °C. El catalizador se descargó, se filtró, se aclaró con THF y después se secó en un embudo de Buckner en condiciones ambientales en vacío doméstico. Después de secar, el catalizador contenía 13,5 % en peso de residuos volátiles determinado mediante secado en
50 horno del catalizador a 130°C.

Ejemplo 1

Una mezcla líquida de 1.830 gramos de 1,4-dioxano y 35,4 gramos de agua desionizada se cargó en 2.100 gramos

de THF en un vaso de 20l sin aire equipado con un agitador y un conjunto de tres deflectores para fabricar una solución de THF. Se suministró corriente eléctrica al agitador y se añadieron 2.135 gramos de EO a la solución de THF con agua en refrigeración suministrada al vaso. Tras 30 minutos de mezclado, la mezcla se transfirió a un tanque de transferencia de meza de 4 galones. La mezcla de alimentación se introdujo en un tanque de suministro, se convirtió en inerte con nitrógeno en el espacio libre y se introdujo en un sistema reactor de CSTR de acero inoxidable de 0,5 litros con camisa usando una bomba dosificadora. El agitador en el reactor se equipó con un único conjunto de impulsores inclinados 45 grados, para proporcionar bombeo descendente de los contenidos del reactor. La alimentación líquida se introdujo a la misma altura que el impulsor inferior.

El sistema reactor de 0,5 litros con camisa se cargó con 45 gramos del catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico pretratado. El reactor se cargó primero con una solución de 2 % en peso de 1,4-butanodiol y 9,8% en peso de THF. La mezcla del reactor se calentó hasta 62 °C a 500 rpm de agitación y una presión de nitrógeno de 275,8 kPa mientras se añadía la solución de alimentación a 125 ml/hora para dar un tiempo de retención de 4 horas. La solución de alimentación comprendía 35,0 % en peso de óxido de etileno, 30,0 % en peso de diluyente o disolvente de 1,4-dioxano, 0,58 % en peso de agua y el resto con THF. Las condiciones en equilibrio se alcanzaron tras aproximadamente 8 recambios en el reactor, con un tiempo de retención de 4 horas/recambio, como pone de manifiesto el porcentaje de conversión constante en base al peso de la muestra tras evaporación rotatoria y por el peso molecular constante del producto de copoliéster glicol.

El % en peso de EP o dioxanos en el producto bruto se determinó mediante GC en una muestra obtenida tras la salida del reactor.

El producto del experimento (material tanto en equilibrio como en no equilibrio) se mantuvo como una muestra individual y se sometió a evaporación rotatoria para eliminar los residuos volátiles. La muestra sometida a evaporación rotatoria se caracterizó después para determinar el % del nivel de conversión, el contenido en EOC y el color APHA.

Después de la evaporación rotatoria, la muestra se filtró. El auxiliar de filtración (Celpure® 300) se añadió al papel de filtro y a la muestra. Después, la muestra se introdujo en la unidad de destilación de recorrido corto (unidad de 5 o 10 cm de Pope Scientific). Las condiciones fueron una temperatura de la pared de 190 °C, vacío a 13 Pa y con una velocidad de alimentación de aproximadamente 300 a 500 gramos/hora. Después de la destilación de recorrido corto, el residuo, el copoliéster glicol, se caracterizó para determinar el contenido en EOC, el PM y el % molar de EO incorporado. El destilado, el EOC, se analizó para determinar el contenido en glicol de cadena corta.

El análisis de la mezcla en la salida del reactor de polimerización mostró que la conversión global era de 56,4 % en peso (la conversión son el diluyente 1,4-dioxano sería de aproximadamente 80,1% en peso), la cantidad de oligómeros de bajo peso molecular eliminados mediante la etapa de destilación de recorrido corto fue de 5,0 % en peso, el peso molecular del producto de copoliéster glicol final fue de 1.968 g/mol (1.968 dalton) y la incorporación de EO fue de 67,8 % mol. La polidispersidad del copoliéster glicol fue 1,94 y el color fue de 14 unidades APHA. La viscosidad del producto de copoliéster glicol final fue de 517 cP.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo un experimento similar al del ejemplo 1 en un sistema reactor CSTR de acero inoxidable de un litro y con camisa con 90 gramos del catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico pretratado. Se usó un tiempo de retención de 6 horas y una temperatura de 56 °C. La alimentación contenía un 36,0 % en peso de EO, 30,0 % en peso del diluyente o disolvente 1,4-dioxano, 1,0 % de agua destilada y el resto con THF. En una nueva condición en el equilibrio, la conversión global fue de 54,8 % en peso, de los oligómeros de bajo peso molecular eliminados mediante la unidad de destilación de recorrido corto fue del 6,6 % en peso, el peso molecular del producto final fue 1.209 g/mol (1.209 dalton) y la incorporación de EO en el producto había alcanzado un 71,3 % molar. La polidispersidad del copoliéster glicol fue 1,66 y el color fue de 22 unidades APHA. La viscosidad del producto de copoliéster glicol final fue de 224 cP.

Ejemplo 3

Se repitió el ejemplo 2 a excepción de que una nueva materia prima se introdujo en el reactor, que contenía un 36,0 % en peso de EO, 30,0 % en peso del diluyente o disolvente 1,4-dioxano, 0,7 % de agua destilada y el resto con THF. En una nueva condición en el equilibrio, la conversión global fue de 57,8 % en peso, de los oligómeros de bajo peso molecular eliminados mediante la unidad de destilación de recorrido corto fue del 4,9 % en peso, el peso molecular del producto final fue 1.674 g/mol (1674 dalton) y la incorporación de EO en el producto había alcanzado un 69,9 % molar. La polidispersidad del copoliéster glicol fue 1,91 y el color fue de 52 unidades APHA. La viscosidad del producto de copoliéster glicol final fue de 377 cP.

Ejemplo comparativo 1

El ejemplo 2 se repitió de nuevo a excepción de que la reacción se realizó a 58°C y un tiempo de retención de 1,2 horas, con una nueva alimentación que contenía 3,9 % en peso de EO, 0,51 % en peso de agua desionizada y el resto THF. En una nueva condición en el equilibrio, la conversión global fue de 17,6 % en peso, de los oligómeros de

bajo peso molecular eliminados mediante la unidad de destilación de recorrido corto fue del 16,7 % en peso, el peso molecular del producto final fue 1.009 g/mol (1.009 dalton) y la incorporación de EO en el producto había alcanzado un 31,9 % molar. La polidispersidad del copoliéster glicol fue 1,90 y el color fue de 22 unidades APHA. La viscosidad del producto de copoliéster glicol final fue de 204 cP.

5 Ejemplo comparativo 2

El ejemplo 2 se repitió de nuevo a excepción de que la reacción se realizó a 56°C y un tiempo de retención de 2,0 horas, con una nueva alimentación que contenía 13,8 % en peso de EO, 0,31 % en peso de agua desionizada y el resto THF. En una nueva condición en el equilibrio, la conversión global fue de 49,7 % en peso, de los oligómeros de bajo peso molecular eliminados mediante la unidad de destilación de recorrido corto fue del 13,0 % en peso, el peso molecular del producto final fue 2.970 g/mol (2970 dalton) y la incorporación de EO en el producto había alcanzado un 38,6 % molar. La polidispersidad del copoliéster glicol fue 2,60 y el color fue de 12 unidades APHA. La viscosidad del producto de copoliéster glicol final fue de 2891 cP.

A partir de los resultados de los ejemplos comparativos anteriores se observa que la conversión global aumenta rápidamente con un contenido creciente del óxido de etileno en la alimentación en condiciones de reacción similares, por ejemplo con una conversión de casi el 100% del óxido de etileno, cuando no se usó un diluyente. Los datos muestran claramente que el incremento del contenido en EO en la alimentación del reactor de polimerización (por ejemplo, superior a 27 % en peso) o en el producto final (por ejemplo, superior al 50% molar) conduce a una conversión global extremadamente alta. Esto producirá dos problemas prácticos en un procedimiento de CSTR comercial sin el diluyente o disolvente adecuado, especialmente cuando se usa un catalizador heterogéneo. En primer lugar, la mezcla de reacción será muy viscosa y eso dificulta mucho la retención del catalizador, por ejemplo un problema de filtración. En segundo lugar, el THF sin reaccionar en el equilibrio no será suficiente para llevar a cabo el calor de la reacción mediante un sistema de refrigeración evaporativo, que no es un problema en las conversiones globales relativamente menores. Ambos problemas se abordan adecuadamente usando un diluyente o disolvente inerte adecuado como en la presente invención, por ejemplo diluyendo la mezcla de reacción para facilitar la filtración y proporcionar más medio evaporativo para enfriar el reactor en una operación en equilibrio.

Cuando en el presente documento se enumeran límites inferiores numéricos y límites superiores numéricos, se contemplan los intervalos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

Aunque las realizaciones ilustrativas de la invención se han descrito con particularidad, se entenderá que serán evidentes otras diversas modificaciones, que podrán realizar fácilmente los expertos en la técnica.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la fabricación de copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, que comprende las etapas de:

5 a) polimerizar de 15 a 90 partes de la materia prima que comprende de 10 a 90% en peso de tetrahidrofurano y de 10 a 90 % en peso de al menos un óxido de alquileo; en presencia de 0,1 a 5 % en peso de al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos, de 10 a 40 % en peso de diluyente o disolvente que tiene un punto de ebullición de 40°C a 150°C y un catalizador ácido, a una temperatura de 30 ° C a 80 ° C, para producir un producto de polimerización que comprende copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP; y

b) recuperar el copoliéster glicol del producto de polimerización,

15 en el que el peso molecular medio y la incorporación molar de óxido de alquileo se miden mediante RMN de ¹H de acuerdo con ASTM D 4875 y la viscosidad se determina usando ASTM D 4878 a 40°C y en el que dicho copoliéster glicol es un copolímero de tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileo.

2. Un procedimiento continuo de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de poli(tetrametilen-co-etilenéter) glicol que tiene una concentración molar elevada de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, que comprende las etapas de:

20 a) polimerizar de 15 a 90 partes de materia prima, que comprende de 30 a 70 % en peso de tetrahidrofurano y de 20 a 50% en peso de óxido de etileno; en presencia de 0,1 a 5 % en peso de al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos seleccionados del grupo que consiste en agua, etilenglicol, 1,4-butanodiol, poli(tetrametilenéter) glicol que tiene un peso molecular de 130 dalton a 400 dalton, copoliéster glicol que tiene un peso molecular de 130 dalton a 400 dalton y combinaciones de los mismos; de más de 10 a 40 % en peso del diluyente o disolvente inerte seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos de cadena lineal o ramificada corta de 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos de 5 a 8 átomos de carbono, oxigenados estables, hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos y combinaciones de los mismos, teniendo dicho diluyente o disolvente un punto de ebullición de 40° C a 150° C; y un catalizador ácido a una temperatura de 30° C a 80° C para producir un producto de polimerización que comprende poli(tetrametilen-co-etilenéter) glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de etileno de al menos 50 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4000 cP; y

b) recuperar el poli(tetrametilen-co-etilenéter) glicol del producto de polimerización.

35 3. Un procedimiento continuo para la fabricación de copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, que comprende las etapas de:

40 a') polimerizar de 15 a 90 partes de la materia prima que comprende de 10 a 90% en peso de tetrahidrofurano y de 10 a 90 % en peso de al menos un óxido de alquileo; en presencia de 0,1 a 5 % en peso de al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos, de 10 a 40 % en peso del diluyente o disolvente inerte que tiene un punto de ebullición de 40°C a 150°C y un catalizador ácido, a una temperatura de 30 ° C a 80 ° C, para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende éteres oligoméricos cíclicos (EOC), copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50 % molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de aproximadamente 80 cP a 4.000 cP, al menos un dímero del óxido de alquileo, copoliéster glicol de cadena lineal corta y tetrahidrofurano;

45 b') separar una mayoría del tetrahidrofurano y el dímero del óxido de alquileo de la mezcla de producto de polimerización de la etapa a') para producir una mezcla del producto bruto que comprende éteres oligoméricos cíclicos (EOC), copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 Dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP, y copoliéster glicol de cadena lineal corta;

50 c') separar al menos una porción de los éteres oligoméricos cíclicos (EOC) y copoliéster glicol de cadena lineal corta de la mezcla de producto de la etapa b') para producir una corriente de éteres oligoméricos cíclicos (EOC) que comprende éteres oligoméricos cíclicos (EOC) y un copoliéster glicol de cadena lineal corta y una corriente de producto que comprende copoliéster glicol que tiene una incorporación molar alta de óxido de alquileo de al menos 50% molar, un peso molecular medio de 650 dalton a 4.000 dalton y una viscosidad de 80 cP a 4.000 cP; y

55 d') reciclar opcionalmente al menos una porción de la corriente de éteres oligoméricos cíclicos (EOC) de

la etapa c') a la etapa de polimerización a');

- 5 en el que el peso molecular medio y la incorporación molar de óxido de alquileo se miden mediante RMN de ^1H de acuerdo con ASTM D 4875 y la viscosidad se determina usando ASTM D 4878 a 40°C y en el que dicho copoliéster glicol es un copolímero de tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileo; y en el que la expresión éteres cíclicos oligoméricos (EOC) excluye el dímero del comonomero de óxido de alquileo usado en la polimerización.
4. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el óxido de etileno se selecciona del grupo que consiste en óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,3-butileno y combinaciones de los mismos.
- 10 5 El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos se selecciona del grupo que consiste en agua, etilenglicol, 1,4-butanodiol, poli(tetrametiléter) glicol que tiene un peso molecular de 130 dalton a 400 dalton, copoliéster glicol que tienen un peso molecular de 130 dalton a 400 dalton y combinaciones de los mismos.
- 15 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en zeolitas activadas opcionalmente mediante tratamiento ácido, dióxido de circonio dopado con sulfato, catalizadores soportados que comprenden al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo o una mezcla de dichos compuestos aplicados a un soporte óxido, catalizadores poliméricos que contienen grupos de ácido sulfónico y combinaciones de los mismos.
- 20 7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el catalizador polimérico comprende una resina de ácido perfluorosulfónico.
8. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el tetrahidrofurano comprende además al menos un alquiltetrahidrofurano seleccionado del grupo que consiste en 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, 3-etiltetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.
- 25 9. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en el que el diluyente o disolvente se selecciona del grupo que consiste en uno o una combinación de hidrocarburos de cadena lineal o ramificada corta de 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos de 5 a 8 átomos de carbono, oxigenados estables e hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos, teniendo dicho diluyente o disolvente que tiene un punto de ebullición de 40°C a 150°C .
10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el diluyente o disolvente comprende hexano, heptano, ciclohexano, 1,4-dioxano, tolueno, xileno o combinaciones de los mismos.
- 30 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de polimerización a) se realiza en un reactor en tanque en agitación continua.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el catalizador ácido comprende un catalizador polimérico que contiene grupos de ácido sulfónico.
13. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la etapa de polimerización a) se realiza en un reactor en tanque en agitación continua.
- 35 14. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la etapa de polimerización a') se realiza en un reactor en tanque en agitación continua.
15. El procedimiento de la reivindicación 2 o la reivindicación 14, en el que el catalizador ácido es un catalizador polimérico que contiene grupos de ácido sulfónico.
- 40 16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el catalizador polimérico comprende una resina de ácido perfluorosulfónico.
17. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en zeolitas activadas opcionalmente mediante tratamiento ácido, dióxido de circonio dopado con sulfato, catalizadores soportados que comprenden al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo o una mezcla de dichos compuestos aplicados a un soporte óxido, catalizadores poliméricos que contienen grupos de ácido sulfónico y combinaciones de los mismos.
- 45 18. El procedimiento de la reivindicación 3, que además comprende filtrar la mezcla del producto de polimerización de la etapa a') antes de la etapa b') y filtrar la mezcla del producto bruto de la etapa b') antes de la etapa c').
19. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que el óxido de alquileo comprende óxido de etileno y el dímero del óxido de alquileo comprende 1,4-dioxano.
- 50 20. El procedimiento de la reivindicación 3, que comprende adicionalmente separar al menos una porción del dímero del óxido de alquileo obtenido en la etapa b') del tetrahidrofurano obtenido en la etapa b') y reciclar opcionalmente la etapa de polimerización a') al menos una porción del tetrahidrofurano obtenido de este modo.