

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 616**

51 Int. Cl.:

C08G 65/20 (2006.01)

C08G 65/28 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010** **E 10838031 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2513195**

54 Título: **Procedimiento integrado de fabricación de glicol de co-poliéter**

30 Prioridad:

17.12.2009 US 287576 P

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

15.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OSBORNE, ROBERT B.;
SUN, QUN;
SUN, YANHUI;
SISLER, GREGG M.;
EISSMANN, ROY N. y
ORLANDI, ROBERT D.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 494 616 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 integrado de fabricación de glicol de co-poliéter.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado continuo y completamente integrado para la fabricación de glicoles de co-poliéter por medio de polimerización de una mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano (THF) y al menos otro éter cíclico, por ejemplo un óxido de alquileno (AO), en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos. Más particularmente, la invención se refiere a procedimientos continuos completamente integrados de operabilidad de procedimiento mejorada para la fabricación de glicoles de co-poliéter aleatorios que tienen una incorporación molar de óxido de alquileno de un 25 % en moles a un 55 % en moles, un peso molecular medio expresado en número de 650 dalton a 3500 dalton, una poli-dispersidad de 1,5 a 2,6, una baja cristalinidad, es decir, un punto de fusión bajo de menos de temperatura ambiente por ejemplo de aproximadamente -20 °C a menos de aproximadamente 10 °C, una baja viscosidad de 200 cP a 3000 cP a 40 °C dependiendo del peso molecular y de la proporción de co-polímero, bajo color de 0 a 50 APHA, por ejemplo de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 APHA, y un bajo contenido en OCE de 0,05 % en peso a 3,0 % en peso. Aún más, en la presente memoria se describen glicoles de co-poliéter aleatorios que tienen propiedades físicas mejoradas de incorporación óptima de óxido de alquileno, peso molecular y poli-dispersidad, así como también menor cristalinidad, color, contenido de éter cíclico oligomérico (OCE), y bajo peso molecular, por ejemplo, un peso molecular medio de aproximadamente 400 dalton, contenido de glicoles de cadena corta lineal.

25 **Antecedentes de la invención**

Los homopolímeros de THF, también conocidos como glicoles de éter de politetrametileno (PTMEG), se conocen bien para su uso como segmentos blandos en poliuretanos y otros elastómeros. Estos homopolímeros imparten propiedades mecánicas y dinámicas superiores a los elastómeros de poliuretano, fibras y otras formas de productos finales. Los co-polímeros aleatorios de THF y al menos otro éter cíclico, también conocidos como glicoles de co-poliéter, se conocen por su uso en aplicaciones similares, en particular cuando la cristalinidad reducida impartida por medio de la incorporación del segundo éter cíclico puede mejorar determinadas propiedades dinámicas de un poliuretano que contiene dicho co-polímero en forma de segmento blando. Entre los otros éteres cíclicos usados para tal fin están óxido de etileno y óxido de propileno. Los glicoles de co-poliéter que tienen una incorporación molar más elevada de óxido de alquileno resultan deseables por la elevada polaridad y naturaleza hidrófila, así como también por las propiedades dinámicas mejoradas, por ejemplo, flexibilidad a baja temperatura. Los glicoles de co-poliéter que tienen baja cristalinidad también resultan deseables para su uso en la fabricación de poliuretano y otro elastómero que contiene dicho co-polímero y un segmento blando.

Los co-polímeros de THF y otro éter cíclico que tienen incorporaciones molares normales de óxido de alquileno se conocen bien en la técnica. Su preparación se divulga, por ejemplo, por Pruckmayr en la patente de Estados Unidos N°. 4.139.567 y la patente de Estados Unidos N°. 4.153.786. Dichos co-polímeros se pueden preparar por medio de métodos de polimerización conocidos de éter cíclico, descritos por ejemplo en "Polytetrahydrofuran" por P. Dreyfuss (Gordon & Breach, N.Y., 1982). Dichos métodos de polimerización incluyen catálisis por medio de ácidos fuertes de Bronsted o Lewis, tales como heteropoli ácidos, así como también por medio de ácidos perfluorosulfónicos o resinas de ácido o BF₃ y similares. En algunos casos, puede resultar ventajoso usar un promotor de polimerización, tal como un anhídrido de ácido carboxílico, como se divulga en la patente de Estados Unidos N°. 4.163.115. En estos casos los productos poliméricos principales son diésteres, que requieren ser hidrolizados en una etapa posterior para obtener los productos finales deseados, los glicoles de poliéter.

Otros métodos de fabricación de los glicoles de poliéter que tienen incorporaciones molares normales de óxido de alquileno se conocen en la técnica, tales como por ejemplo las que se muestran en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.192.943; 4.228.272; 4.564.671 y 4.585.592; y las solicitudes de patente publicadas WO 03/076453 y WO 03/076494. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 4.564.671 divulga un procedimiento para la polimerización de THF con óxido de 1,2-alquileno en presencia de un compuesto que contiene hidrógeno reactivo y un catalizador de arcilla de lecho fijo en el que menos de 30 % en peso de una mezcla de óxido de 1,2-alquileno y THF, y un compuesto que contiene hidrógeno reactivo se añaden a la mezcla de reacción, que posteriormente se recicla al reactor. La patente de Estados Unidos N°. 4.728.722 divulga dicho lote de polimerización con óxido de 1,2-alquileno en presencia de compuestos que contienen hidrógeno reactivo sobre un catalizador de zeolita o tierra de blanqueo, alimentándose el óxido de 1,2-alquileno a la mezcla de reacción de tal forma que la concentración de óxido de 1,2-alquileno en la mezcla de reacción se mantenga por debajo de 2 % en peso durante la polimerización. La patente de Estados Unidos N°. 5.268.345 divulga la polimerización de THF con óxido de etileno cuando se usa el catalizador de montmorillonita que se regenera por medio del procedimiento descrito en la presente memoria. La patente de Estados Unidos N°. 4.192.943 divulga que el glicol de co-poliéter basado en THF y los óxidos de alquileno varían con el método de producción. La patente de Estados Unidos N°. 4.677.231 divulga el uso de un diluyente o disolvente para la purificación de glicol de co-poliéter que tiene una incorporación molar normal de óxido de alquileno fabricado en un procedimiento de polimerización utilizando una concentración normal de óxido de

alquileno como componente de materia prima.

La patente de Estados Unidos N^o. 4.585.592 describe un procedimiento para reducir el nivel de OCE producido en glicoles de co-poliéster obtenidos por medio de co-polimerización de THF con un óxido de 1,2-alquileno que contiene hidrógeno reactivo y un catalizador de tierra de blanqueo. El procedimiento de reducción de OCE en primer lugar trata el co-polímero con oxígeno o un gas que contiene oxígeno a una temperatura de 20 °C a 100 °C. Posteriormente, se destila la mezcla de co-polímeros a presión reducida por encima de 200 °C para aislar OCE y los glicoles de co-poliéster de cadena corta lineal que acompañan a OCE en el destilado. En este procedimiento tanto OCE como cualesquiera de los glicoles de co-poliéster de cadena corta lineal que acompañan incorporados representan una pérdida de materias primas. El producto co-polimérico es un polímero vivo (es decir, sujeto a polimerización adicional o des-polimerización), de forma que al someter el polímero a temperaturas elevadas en presencia de sitios de catalizador ácido se obtiene la des-polimerización hasta 1,4-dioxano (DEO), THF y otros productos secundarios. El THF formado es particularmente negativo para el procedimiento de purificación debido a que produce vapores que dificultan el hecho de mantener un nivel de vacío muy bajo.

La patente de Gran Bretaña N^o. 854958 divulga un procedimiento en el que el catalizador ácido es una tierra de blanqueo, por ejemplo, arcilla de montmorillonita. Los ejemplos muestran que la co-polimerización se puede llevar a cabo en un reactor bien de lecho fijo o bien por lotes. La patente de Estados Unidos N^o. 4.127.513 describe un procedimiento continuo en el que se dice que un catalizador de arcilla modificada reduce el contenido de OCE en la mezcla de producto final; en comparación con los ejemplos mostrados en la patente de Gran Bretaña N^o. 854958 anteriormente mencionada.

La patente de Estados Unidos N^o. 5.962.727 describe un método para fabricar diésteres de éteres de politetrametileno por medio de polimerización de THF con uno o más óxidos de alquileno, en presencia de un catalizador ácido sólido y un agente de control de peso molecular (MWCA) que consiste en ácido carboxílico con anhídrido de ácido carboxílico. El control de la temperatura de reacción aprovecha el hecho de operar a una presión reducida seleccionada. Se proporciona enfriamiento suficiente para tener en cuenta el calor exotérmico de reacción por medio de vaporización del THF que no ha reaccionado, enfriamiento de los vapores en un condensador y envío de la fracción condensada de nuevo al reactor. Este procedimiento de retirada de calor es denominado enfriamiento evaporativo. A continuación, se convierte el diacetato de éteres de politetrametileno (PTMEA) en glicoles de éter de politetrametileno (PTMEG) en etapas de procedimiento posteriores.

La patente de Estados Unidos N^o. 4.638.097 describe un procedimiento para reducir el nivel de OCE en PTMEG o co-polímeros de THF y óxidos de alquileno con un peso molecular medio de 200 a 450 por medio del uso de un procedimiento de extracción acuosa con un co-disolvente de hidrocarburo. Se mezclan las fases acuosa y de hidrocarburos juntas y se recogen PTMEG o los co-polímeros a partir de la fase acuosa y se recoge el OCE a partir de la fase de hidrocarburos. Se purifican el PTMEG o los co-polímeros y el OCE en sus respectivas fases por medio de evaporación del disolvente. El equipo necesario para poner en contacto y separar las fases y para recuperar el producto y la fase de disolvente es complejo y costoso de operar debido a la gran cantidad de energía consumida en la evaporación de grandes corrientes de disolvente. El OCE recogido con una determinada cantidad de PTMEG o co-polímeros que pueden separarse en una fase de hidrocarburos representan una pérdida de rendimiento de las materias primas para este procedimiento.

Ninguna de las publicaciones anteriores muestra un procedimiento continuo y complemente integrado de operabilidad de procedimiento mejorada para la fabricación de glicoles de co-poliéster que tenga propiedades físicas mejoradas por medio de polimerización de una mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano y al menos otro éter cíclico, por ejemplo óxido de alquileno, en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos. Ninguna de las publicaciones anteriores muestra glicoles de co-poliéster que tengan propiedades físicas mejoradas de mayor incorporación de óxido de alquileno, con un intervalo más amplio de peso molecular medio y poli-dispersidad, así como también menor cristalinidad, color y contenido de éteres cíclicos orgánicos (OCE). El ajuste de los métodos de las publicaciones anteriores con el fin de producir glicoles de co-poliéster que tienen propiedades físicas mejoradas añade complejidad, limitaciones de procesado y/o coste al procedimiento de fabricación. Por ejemplo, en comparación con el método descrito en la patente de Estados Unidos N^o. 5.962.727, una ventaja de la presente invención es que el producto de polímero se genera en una etapa de procedimiento de reacción individual a un coste de inversión menor. Se reconoce bien que un elevado contenido de óxido de alquileno en el co-polímero conduce a una elevada conversión y tiene como resultado una viscosidad mayor de la mezcla de producto bruto, lo que a su vez hace que sea problemático conservar el catalizador en los casos en los que se emplea un catalizador heterogéneo. Por tanto, resulta muy difícil mantener la temperatura del reactor en un equipo a escala comercial debido a la naturaleza exotérmica sustancialmente elevada de la co-polimerización en, por ejemplo, un procedimiento de reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR). La mayoría de los catalizadores ácidos sólidos citados en las patentes anteriores tales como tierra de blanqueo, arcilla de montmorillonita y similares presentan el defecto de la cantidad prohibitiva de rozamiento cuando se emplean en un procedimiento de CSTR. El calor de la reacción de co-polimerización que implica óxido de etileno (OE) y THF incluye el calor de reacción de aproximadamente 23 kcal/g mol de EO que ha reaccionado además hasta 6 kcal/g mol de THF que ha reaccionado. De este modo, se requiere una carga de refrigerante sustancialmente más elevada. Por tanto, se requiere un procedimiento continuo, integrado, rentable y simple para la co-polimerización de una

mezcla de reacción que comprende tetrahidrofurano y al menos otro óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos para producir un glicol de co-poliéster que tiene propiedades físicas mejoradas.

5 Sumario de la invención

La materia objeto de la presente invención son procedimientos continuos de acuerdo con las reivindicaciones 1-3.

10 La presente invención proporciona un procedimiento continuo, completamente integrado, rentable y simple para la polimerización de THF y óxido de alquileo con el fin de fabricar glicol de co-poliéster que tiene propiedades físicas mejoradas de mayor incorporación de óxido de alquileo, con un intervalo más amplio de peso molecular medio y poli-dispersidad, así como también menor cristalinidad, color, contenido de OCE y peso molecular bajo, por ejemplo, un peso molecular medio de hasta 400 dalton, contenido de glicol de cadena corta lineal, que minimiza o evita los problemas que normalmente se encuentran asociados a dicho procedimiento. El procedimiento de la invención es un
15 procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las etapas de:

- a) preparar una mezcla de alimentación que comprende de 10,0 a 95,9 partes de tetrahidrofurano total (THF) y de 4,0 a 50,0 partes de óxido de alquileo total (AO);
- 20 b) alimentar la mezcla de reacción de la etapa a) en un reactor de polimerización, por ejemplo un CSTR, de manera que el reactor contenga de 2 partes a 15 partes de un catalizador ácido sólido resistente a la atrición, de 0,1 a 5 partes de un agente de control de peso molecular (MWCA) que comprende un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo, de 0 a 10 partes de oligómeros de bajo peso molecular (LMWO), de 0 a 30 partes de éter cíclico oligomérico (OCE) y de 0 a 75 partes de THF reciclado, de manera que la proporción en peso de los componentes de la mezcla de reactor de
25 polimerización, basada en AO, sea:

THF/AO = de 1,7 a 24,0

30 MWCA/AO = de 0,01 a 2,0

LMWO/AO = de 0 a 2,5

35 OCE/AO = de 0 a 7,5;

- c) polimerizar la mezcla de reacción de la etapa a) en el reactor de polimerización de la etapa b) a una temperatura de 40 °C a 80 °C, por ejemplo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 75 °C, y la presión de reactor suficiente para mantener los reaccionantes en la fase líquida, que es de 13,3 a 1.333 kPa, por ejemplo de aproximadamente 33,3 a aproximadamente 93,3 kPa, durante un tiempo de residencia medio eficaz de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 10,0 horas en el reactor, para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende (1) un glicol de co-poliéster que tiene de 25 % en moles a 55 % en moles de óxido de alquileo, un peso molecular medio expresado en número de 650 dalton a 3500 dalton, una poli-dispersidad de 1,5 a 2,6, una baja cristalinidad reflejada por un bajo punto de fusión por debajo de temperatura ambiente (es decir, por debajo de 23 °C), por ejemplo de aproximadamente -20 °C a menos de aproximadamente 10°C, una baja viscosidad desde 200 cP hasta 3000 cP @ 40 °C, bajo color de 0 APHA a aproximadamente 50 APHA, por ejemplo, de aproximadamente 5 APHA a aproximadamente 25 APHA, un bajo contenido de OCE de 0,05 % en peso a 3 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 1,0 % en peso, (2) OCE, (3) al menos un dímero de AO, (4) glicoles de co-poliéster de cadena corta lineal y (5) AO que no ha reaccionado, THF y MWCA;
- 40
45
50

- d) recuperar la mezcla de producto de polimerización de la etapa c);

- 55 e) separar la composición de glicol de co-poliéster bruto de la mezcla de producto de polimerización de la etapa d) gracias a un medio de separación que comprende dos etapas;

- f) filtrar la composición de glicol de co-poliéster bruto de la etapa e) para retirar los sólidos de peso molecular elevado con el fin de proporcionar una fracción filtrada que comprende la composición de glicol de co-poliéster, OCE, al menos un dímero de AO, glicol de co-poliéster de cadena corta lineal y tetrahidrofurano;
- 60

- g) destilar la fracción filtrada de la etapa f) por medio de destilación de vacío para formar una corriente de producto de composición de glicol de co-poliéster y una corriente que comprende OCE y glicol de co-poliéster de cadena corta; y
- 65

h) recuperar el producto de composición de glicol de co-poliéter de la etapa g).

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento continuo completamente integrado para la fabricación de glicol de poli(tetrametilen-co-etilenéter) que tiene propiedades físicas mejoradas de mayor incorporación de óxido de etileno, un intervalo más amplio de peso molecular medio y poli-dispersidad, así como también menor cristalinidad, color y contenido de OCE.

Descripción detallada de la invención

Como resultado de una investigación intensa a la vista de lo anterior, los inventores han descubierto un procedimiento continuo, completamente integrado y mejorado, con operabilidad de procedimiento mejorada, para la fabricación de glicoles de co-poliéter que tienen propiedades físicas mejoradas de incorporación óptima de óxido de alquileno, peso molecular y poli-dispersidad, así como también menor cristalinidad, color, contenido de OCE oligomérico y bajo peso molecular, por ejemplo, un peso molecular medio de hasta aproximadamente 400 dalton, por ejemplo, hasta aproximadamente 280 dalton, contenido de glicol de cadena corta lineal.

En una realización de la presente invención, el procedimiento comprende preparar una mezcla de alimentación que comprende de 10,0 a 95,9 partes de tetrahidrofurano total (THF) y de 4,0 a 50,0 partes de óxido de alquileno total (AO), seguido de alimentación de la mezcla de reacción al interior de un reactor de polimerización junto con un contenido de 0,1 a 5,0 partes de agente de control de peso molecular (MWCA), conteniendo el reactor de polimerización de 2,0 a 15,0 partes de catalizador ácido sólido resistente a la atrición.

En otra realización, el procedimiento comprende polimerizar la mezcla de reacción en el reactor de polimerización a una temperatura de 40 °C a 80 °C, por ejemplo de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 75 °C, y una presión de reactor de 13,3 a 1.333 kPa, por ejemplo de aproximadamente 33,3 a 93,3 kPa, durante un tiempo de residencia medio eficaz de 1,0 a 10,0 horas en el reactor, para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende (1) una composición de glicol de co-poliéter que tiene de un 25 % en moles a un 55 % en moles de óxido de alquileno, un peso molecular medio expresado en número de 650 dalton a 3500 dalton, una poli-dispersidad de 1,5 a 2,6, una baja cristalinidad reflejada por un punto de fusión reducido por debajo de temperatura ambiente (es decir, por debajo de 23 °C), por ejemplo de aproximadamente -20 °C hasta menos de aproximadamente 10 °C, una viscosidad baja de 200 cP hasta 3000 cP @ 40 °C, bajo color de 0 APHA a 50 APHA, por ejemplo de aproximadamente 5 APHA a aproximadamente 25 APHA, un bajo contenido de OCE de 0,05 % en peso a 3,0 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 1,0 % en peso, (2) OCE, (3) al menos un dímero de óxido de alquileno, por ejemplo 1,4-dioxano, (4) glicoles de co-poliéter de cadena corta lineal y (5) óxido de alquileno que no ha reaccionado, THF y MWCA, seguido de la recuperación de la composición de glicol de co-poliéter a partir de la mezcla producto de polimerización.

En otra realización de la presente invención, el óxido de alquileno que no ha reaccionado, THF y MWCA, dímero de óxido de alquileno y cualesquiera componentes de bajo punto de ebullición tales como acetaldehído, 2-metil-1,3-dioxolano y similares presentes en la mezcla de producto bruta separada de la mezcla de producto de polimerización se retiran por medio de destilación, y la fracción de glicol de co-poliéter, por ejemplo, se destila de manera adicional por medio de destilación de mecanismo corto (SPD) para retirar al menos una parte de OCE y los glicoles de cadena corta de bajo peso molecular tras filtrar cualesquiera impurezas sólidas o de tipo gel. La parte de OCE retirada se puede reciclar opcionalmente a la etapa de polimerización, en la que se puede re-incorporar al producto de glicol de co-poliéter si se desea.

El término "polimerización", según se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, incluye el término "co-polimerización" dentro de su significado.

El término "PTMEG", según se usa en la presente memoria, a menos que se especifique lo contrario, significa poli(glicol de tetrametilen éter). PTMEG también se conoce como glicol de polioxibutileno.

El término "glicol de co-poliéter", según se usa en la presente memoria en singular, a menos que se especifique lo contrario, significa co-polímeros de tetrahidrofurano y al menos otro óxido de alquileno, que también se conocen como glicoles de polioxibutileno y polioxialquileno. Un ejemplo de glicol de co-poliéter es un co-polímero de tetrahidrofurano y óxido de etileno. Este glicol de co-poliéter también se conoce como glicol de poli(tetrametilen-co-etilenéter). Los co-polímeros producidos en el presente procedimiento son co-polímeros de naturaleza aleatoria.

La expresión "glicol de co-poliéter de cadena corta lineal", según se usa en la presente memoria en singular, a menos que se especifique lo contrario, significa glicoles de co-poliéter que tienen un peso molecular de aproximadamente 130 dalton a aproximadamente 400 dalton. Un ejemplo de glicol de co-poliéter de cadena corta lineal es $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

El término "THF", según se usa en la presente memoria, a menos que se especifique lo contrario, significa tetrahidrofurano capaz de co-polimerizar con THF, por ejemplo, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano y 3-etiltetrahidrofurano.

El término "óxido de alquileo", según se usa en la presente memoria, a menos que se especifique lo contrario, significa un compuesto que contiene dos, tres o cuatro átomos de carbono en un anillo de óxido de alquileo. El óxido de alquileo puede estar sustituido o no con, por ejemplo, un alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, o arilo que está sustituido o no por alquilo y/o alcoxi de 1 ó 2 átomos de carbono, o átomos de halógeno tal 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; óxido de estireno; óxido de 2,2-bisclorometil-1,3-propileno; epiclóridrina; perfluoroalquil oxiranos, por ejemplo (1 H, 1H-pefluoropentil)oxirano; y sus combinaciones.

La expresión "agente de control de peso molecular" (MW-CA), según se usa en la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, significa un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo. Ejemplos no limitantes de dichos compuestos incluyen agua, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, etilen glicol, PTMEG que tiene un peso molecular de 130 a 400 dalton, glicol de co-poliéter que tiene un peso molecular de 130 a 400 dalton, y sus combinaciones. Un ejemplo de glicol de co-poliéter apropiado para su uso como agente de control de peso molecular es glicol de poli(tetrametilen-co-etilenéter) que tiene un peso molecular de aproximadamente 134 a 400 dalton.

El término "éter cíclico oligomérico" (OCE), según se usa en la presente memoria en singular, a menos que se indique lo contrario, significa una o más de las series de compuestos cíclicos formados por fragmentos de éter constituyente procedentes de al menos un óxido de alquileo y/o THF y dispuestos de forma aleatoria dentro del compuesto cíclico. Aunque usado en la presente memoria como término singular, OCE se refiere a la distribución de éteres cíclicos formados durante la polimerización de THF y al menos un óxido de alquileo y, de este modo, se refiere a series de compuestos individuales. Según se usa en la presente memoria, el término OCE excluye el dímero de co-monómero de óxido de alquileo usado en la polimerización, incluso cuando dicho dímero es un ejemplo de éter cíclico. Por ejemplo, en el caso en el que óxido de alquileo sea óxido de etileno, dos dímeros de óxido de alquileo son 1,4-dioxano y 2-metil-1,3-dioxolano. Por medio de la exclusión del dímero de óxido de alquileo del término de OCE, la presente definición de OCE puede diferir de la de OCE divulgada en la técnica anterior.

En el caso de co-polimerización, por ejemplo, de EO y THF, OCE comprende la serie de éteres oligoméricos cíclicos formada por óxido de etileno de anillo abierto y unidades de repetición de THF de anillo abierto, como viene representado por medio de la fórmula $[(CH_2CH_2O)_x(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_y]_n$. La Tabla A siguiente muestra ejemplos de dichos componentes de OCE. Se observan dos isómeros para el peso molecular de 232. También se pueden formar otros componentes de OCE de peso molecular más elevado no listados en la Tabla.

Tabla A. OCE individual identificado en polimerización de EO/THF

Valor de x	Valor de 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

El término "poli-dispersidad", según se usa en la presente memoria, indica el estado de no uniformidad del producto de composición de glicol de co-poliéter del presente procedimiento, determinado como se indica a continuación.

Una realización de la presente invención es un procedimiento continuo, completamente integrado para la co-polimerización de materias primas que comprenden THF y óxido de alquileo, que proporciona una composición de glicol de co-poliéter que tiene propiedades mejoradas de incorporación óptima de óxido de alquileo, un intervalo más amplio de peso molecular y poli-dispersidad, así como una menor cristalinidad, color, contenido de OCE, y bajo peso molecular, por ejemplo, un peso molecular medio de hasta aproximadamente 400 dalton, por ejemplo, de hasta aproximadamente 280 dalton, contenido de oligómero lineal. Otra realización de la presente invención es un procedimiento continuo, completamente integrado para la co-polimerización de materias primas que comprenden THF y EO, que proporciona glicol de poli(tetrametilen-co-etilenéter) que tiene propiedades físicas mejoradas de incorporación óptima de óxido de alquileo, peso molecular y poli-dispersidad, así como menor cristalinidad, color, contenido de OCE y bajo peso molecular, por ejemplo, un peso molecular medio de hasta aproximadamente 400 dalton, por ejemplo, de hasta aproximadamente 280 dalton, contenido de oligómero lineal. Una realización adicional

de la presente invención es un producto de glicol de co-poliéster del presente procedimiento.

El THF usado como reaccionante en el procedimiento de la invención puede ser cualquiera de los disponibles a nivel comercial. Normalmente, el THF tiene un contenido de agua de menos de aproximadamente 0,03 % en peso y un contenido de peróxido de menos de aproximadamente 0,005 % en peso. Si el THF contiene compuestos insaturados, su concentración debería ser tal que no tenga un efecto negativo sobre el procedimiento de polimerización de la presente invención o su producto de polimerización. Por ejemplo, para algunas aplicaciones, es preferible que el producto de glicol de co-poliéster de la presente invención que tiene una concentración molar elevada de óxido de alquileo tenga un bajo color APHA, tal como, por ejemplo, menos de aproximadamente 40 unidades APHA. Opcionalmente, el THF puede contener un inhibidor de oxidación tal como hidroxitolueno butilado (BHT) para evitar la formación de sub-productos no deseados y color. Para el procedimiento de co-polimerización continuo y completamente integrado de la presente invención, podría resultar beneficioso usar THF recién preparado sin la presencia de BHT. Si se desea, se pueden usar uno o más compuestos de THF con sustitución de alquilo capaces de co-polimerizar con THF como co-reaccionantes, en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 70 % en peso de THF. Ejemplos de dichos compuestos de THF con sustitución de alquilo incluyen 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, 3-etiltetrahidrofurano y sus combinaciones. Las calidades apropiadas de THF comercialmente disponible son generalmente aceptables para su uso en el procedimiento. En una realización, el THF puede ser mayor de 96 % en peso de THF, con el equilibrio de otros constituyentes tales como agua y estabilizador. En otra realización, la alimentación de THF puede ser THF purificado que contiene más de 99,9 % en peso de THF con 500 ppm o menos de impurezas orgánicas, exclusivas del estabilizador.

El óxido de alquileo usado como reaccionante 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 alquileo. Puede estar seleccionado entre, por ejemplo, el grupo que consiste en óxido de etileno; 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 sus combinaciones. El óxido de alquileo puede tener un contenido de agua de menos de aproximadamente 0,03 % en peso, un contenido total de aldehído de menos de aproximadamente 0,01 % en peso, y una acidez (como ácido acético) de menos de aproximadamente 0,002 % en peso. El óxido de alquileo debería ser de bajo de color y de residuo no volátil.

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

El agente de control de peso molecular (MWCA) que puede resultar útil en la etapa b) o b') del presente procedimiento incluye, como ejemplos no limitantes, agua, etilen glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, PTMEG que tiene un peso molecular de aproximadamente 162 dalton a aproximadamente 400 dalton, glicoles de co-poliéster que tienen un peso molecular de aproximadamente 134 dalton a aproximadamente 400 dalton, y sus combinaciones. Un ejemplo de glicol de co-poliéster apropiado para su uso como compuesto de MWCA que contiene átomos de hidrógeno reactivo es glicol de poli(tetrametilen-co-etilenéter) que tiene un peso molecular de aproximadamente 134 a aproximadamente 400 dalton. Estos compuestos también pueden usarse en combinación para regular el peso molecular del producto final. Aunque se afirma generalmente que MWCA puede ser agua o alcanodiol (véase la patente de EE.UU. N.º. 4.139.567) para un procedimiento de co-polimerización de THF y óxido de alquileo, se descubrió en la presente invención que los alcanodiolos pueden usarse únicamente cuando existe una concentración relativamente baja de óxido de alquileo tal como EO en la alimentación, por ejemplo menos de 20 % en peso. Los inventores descubrieron que cuando se usan alcanodiolos tales como 1,4-butanodiol con una concentración de EO elevada en la alimentación, el producto tiene un color elevado no deseado. El agua es MWCA preferida para obtener los co-polímeros con bajo color cuando se usa una concentración elevada de EO, por ejemplo 20 % en peso o más.

Los oligómeros de bajo peso molecular que pueden resultar útiles en la etapa b) o b') del presente procedimiento incluyen, como ejemplos no limitantes, PTMEG de bajo peso molecular tal como calidad T-250, glicoles lineales de cadena corta que proceden del presente procedimiento o sus combinaciones.

El catalizador ácido es un catalizador polimérico ácido sólido resistente a la atrición que contiene grupos de ácido sulfónico.

Entre los catalizadores poliméricos apropiados que contienen grupos de ácido sulfónico, opcionalmente con o sin grupos de ácido carboxílico, están aquellos cuyas cadenas poliméricas son co-polímeros de tetrafluoroetileno o clorotrifluoroetileno y un éter perfluoroalquil vinílico que contiene precursores de grupo de ácido sulfónico (de nuevo con y sin grupos de ácido carboxílico) como se divulga en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.163.115 y 5.118.869 y como se suministra comercialmente por parte de E. I. Du Pont de Nemours and Company con el nombre comercial de catalizador de resina de Nafion®. Dichos catalizadores poliméricos también se denominan polímeros que comprenden ácidos alfafluorosulfónicos. Un ejemplo de este tipo de catalizador para su uso en la presente memoria es una resina de ácido perfluorosulfónico, es decir, que comprende una cadena principal de perfluorocarburo y una cadena lateral que viene representada por medio de la fórmula $-O-CF_2CF(CF_3)-O-CF_2CF_2SO_3H$. Los polímeros de este tipo se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º. 3.282.875 y se pueden

preparar por medio de co-polimerización de tetrafluoroetileno (TFE) y el éter vinílico perfluorado $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, perfluoro(fluoruro de 3,6-dioxa-4-metil-7-octenosulfonilo) (PDMOF), seguido de conversión en grupos sulfonato por medio de hidrólisis de los grupos de fluoruro de sulfonilo y sometido a intercambio iónico, según sea necesario, para convertirlos en la forma ácida deseada. Véase también la patente de Estados Unidos N°. 4.139.567 para una descripción de catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico útil en la presente memoria.

Los catalizadores heterogéneos poliméricos que se pueden emplear de acuerdo con la presente invención se pueden usar en forma de polvos o en forma de cuerpos conformados, por ejemplo en forma de perlas, fracciones cilíndricas sometidas a extrusión, esferas, anillos, espirales o gránulos.

La etapa c) de polimerización de la presente invención se lleva a cabo en presencia de 0 a 40 % en peso de un diluyente apropiado o disolvente. Dicho diluyente o disolvente de la etapa de polimerización está relacionado con diluyentes o disolventes inertes seleccionados entre el grupo que consiste en uno o una combinación de hidrocarburos de cadena corta lineal o ramificada de 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos de 5 a 8 átomos de carbono, fracciones oxigenadas orgánicas e hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos, teniendo dicho diluyente o disolvente un punto de ebullición de 40 °C a 90 °C. Ejemplos no limitantes de dicho diluyente o disolvente incluyen uno o más hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos tales como, por ejemplo, hexano, heptano, ciclohexano, tolueno y xileno. La presente invención facilita el enfriamiento evaporativo del contenido del reactor, por ejemplo, la ebullición en condiciones de reacción, por medio de la combinación de temperatura y presión.

La etapa de polimerización de la presente invención se lleva a cabo de 40 °C a 80 °C, tal como de 50 °C a 75 °C, por ejemplo de 50 °C a aproximadamente 72 °C o de 50 °C a aproximadamente 65 °C. Dicho intervalo de temperatura es apropiado para la incorporación de OCE en el producto de glicol de co-poliéster en el presente procedimiento. La presión empleada es de 13,3 a 1.333 kPa, tal como 33,3 a 93,3 por ejemplo de aproximadamente 46,6 a aproximadamente 66,6, dependiendo del diluyente o disolvente usado. La temperatura de reacción en el reactor de polimerización, por ejemplo, un CSTR, se controla de manera conveniente por medio de enfriamiento evaporativo a la presión indicada por medio de ebullición tanto de THF como de EO fuera de la superficie en condiciones de vacío, al tiempo que se condensa el vapor en los condensadores externos refrigerados por agua para su reciclaje al reactor.

Con el fin de evitar la formación de peróxidos, la etapa de polimerización del presente procedimiento se puede llevar a cabo bajo una atmósfera de gas inerte. Ejemplos no limitantes de gases inertes apropiados para su uso en la presente memoria incluyen nitrógeno, dióxido de carbono o gases nobles.

La etapa del procedimiento de polimerización de la presente invención se lleva a cabo de forma continua para mantener la consistencia de los productos, llevándose a cabo una o más etapas diferentes del procedimiento de forma continua o por lotes, es decir, se puede preparar la totalidad o parte de la alimentación en un lote de gran tamaño y se puede polimerizar de forma continua hasta que se consuma el lote. De manera similar, se puede almacenar el producto y se puede procesar después de que el lote se haya procesado por completo en el reactor de polimerización.

Se puede llevar a cabo la reacción de polimerización en reactores convencionales o conjuntos de reactores apropiados para los 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 reactores de lecho fijo en el caso de un procedimiento de lecho fijo. Un reactor de tanque agitado de forma continua (CSTR) resulta deseable, debido a la necesidad de una buena mezcla en el presente procedimiento, especialmente cuando los productos se generan en un modo de paso individual.

En dicho aparato de reactor de polimerización continuo, si se desea, el catalizador se puede pre-tratar antes o después de haberse introducido en el(los) reactor(es). Ejemplos de pre-tratamientos de catalizador incluyen el secado por medio de gases, por ejemplo aire o nitrógeno, que se han calentado a 80-200 °C, o, en el caso de catalizadores sobre soporte que comprenden una cantidad catalíticamente activa de al menos un compuesto de tungsteno y/o molibdeno que contiene oxígeno, pre-tratamiento con un agente reductor como se divulga en el documento DE 19641481. El catalizador también se puede usar sin pre-tratamiento.

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

Se puede operar el reactor de polimerización usando un paso individual sin recirculación interna del producto, tal como en CSTR. El reactor de polimerización también se puede operar en modo de circulación, es decir, se hace circular la mezcla de polimerización que abandona el reactor tal como cuando se usa un reactor de lecho fijo. En el modo de circulación, la proporción de reciclaje con respecto a alimentación es menor de 100:1, por ejemplo menor de 50:1, o por ejemplo menor de 40:1.

Se puede introducir la materia prima en el reactor de polimerización usando sistemas de suministro comunes en la práctica corriente de ingeniería, bien por lotes o de forma continua. Un método de suministro de alimentación preferido combina, por ejemplo EO y THF, en forma de alimentación mixta líquida en el reactor, por ejemplo un CSTR, de forma continua junto con los otros componentes de alimentación. El compuesto que contiene hidrógeno reactivo y cualesquiera corrientes de THF u OCE se dosifican de forma independiente o en base a una proporción al reactor. Se puede reciclar parte o la totalidad de una corriente rica en THF separada aguas abajo del reactor de polimerización y se puede usar en lugar de una parte de la alimentación neta de THF. El intervalo de óxido de alquileno, por ejemplo EO, en la alimentación puede ser de 4 a 50 % en peso, por ejemplo de 4 a aproximadamente 35 % en peso. El intervalo de THF en la alimentación es de 10 a 95,9 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 30 a 95,9 % en peso, tal como de aproximadamente 60 a 95,9 % en peso. El intervalo de THF reciclado u OCE en la alimentación es de 0 (antes de cualquier reciclaje de corriente de THF u OCE separada aguas abajo) hasta aproximadamente 20 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 0 a aproximadamente 15 % en peso. El intervalo de glicoles de co-poliéter de cadena corta lineal en la alimentación es de 0 (antes de cualquier reciclaje de la corriente de OCE separada aguas abajo) a aproximadamente 10 % en peso, por ejemplo de 0 a aproximadamente 5 % en peso. El intervalo de compuesto que contiene hidrógeno reactivo puede ser de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso de agua, por ejemplo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 % en peso. El intervalo de diluyente o disolvente en la alimentación es de más de 0 a 40 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 10 a 30 % en peso.

Si la polimerización se lleva a cabo en modo de suspensión, la parte principal del catalizador de polimerización requiere separación de la mezcla de producto de polimerización, es decir retenida en el reactor de polimerización, en el tratamiento de la salida procedente de la etapa de polimerización, por ejemplo por medio de filtración interna, decantación o centrifugación. En otras palabras, la mezcla de producto de polimerización resultante se puede hacer pasar directamente a la etapa de separación de THF y dímero de óxido de alquileno procedente de la mezcla de producto de polimerización, u opcionalmente se puede tratar primero para retirar cualesquiera partículas finas de catalizador o productos de catalizador aguas abajo, antes de provocar el paso a la etapa de separación.

La incorporación molar de óxido de alquileno, por ejemplo EO, en el producto de glicol de co-poliéter a partir de la etapa de reacción de polimerización de la presente invención es de al menos 25 % en moles, por ejemplo de 25 a aproximadamente 55 % en moles. La concentración de glicol de co-poliéter en la corriente producto de la etapa de polimerización es de 25 a menos de 75 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 % en peso.

En la realización del presente procedimiento que implica una etapa de separación de una mayoría de THF y dímero de óxido de alquileno a partir de la mezcla de producto de polimerización, se puede llevar a cabo bien por lotes o bien de forma continua. Por la mayoría de THF y dímero en esta etapa los inventores se refieren a al menos de aproximadamente 95 % a aproximadamente 100 % en peso, por ejemplo al menos aproximadamente 98 % en peso. La separación inicial se lleva a cabo por medio de destilación que separa la mayoría de THF que no ha reaccionado, el óxido de alquileno que no ha reaccionado, posteriormente los dímeros de óxido de alquileno y los productos de isomerización, las fracciones inferiores de caldera tales como acetaldehído y óxido de alquileno, las fracciones medias de caldera tales como 2,3-dihidrofurano, 2-butenal y 2-metil-1,3-dioxolano, y las fracciones superiores de caldera tales como 1,4-dioxano con trazas de éteres cíclicos oligoméricos y, de este modo, se retiran a partir de la mezcla de productos de polimerización. La separación de THF en esta etapa se lleva a cabo en una pluralidad de etapas de destilación, por ejemplo dos o tres etapas de destilación seguidas de una etapa de separación. Resulta ventajoso llevar a cabo las etapas de destilación a presiones diferentes.

La configuración de la operación de separación depende del óxido de alquileno, el(los) compuesto(s) que contienen átomos de hidrógeno reactivo usado(s) en la etapa de polimerización, y el diluyente si se usa. Dependiendo de la cuestión de separación, posibles aparatos de destilación son columnas o evaporadores apropiados tales como evaporadores de película que cae o evaporadores de película fina. También puede resultar ventajoso usar columnas de bandejas o con relleno.

A continuación se describen con más detalle varias realizaciones no limitantes para la separación de THF y dímero de óxido de alquileno a partir de la mezcla de productos de polimerización cuando se usan THF, EO y agua en la etapa de polimerización.

La retirada de la parte principal del THF que no ha reaccionado a presión casi atmosférica (por ejemplo a 59,9 a 119,9 kPa) se puede llevar a cabo en un evaporador instantáneo circulante que opera de forma continua. La mezcla de productos de polimerización, que opcionalmente se ha filtrado para retirar cualesquiera partículas finas de catalizador o productos de catalizador aguas abajo, se alimenta al interior de un evaporador instantáneo por medio de una corriente de circulación caliente al interior del lado que se encuentra próximo a la parte superior del evaporador donde tiene lugar la evaporación instantánea. La mezcla de productos de polimerización procedente de esta realización, por ejemplo de la etapa c') anterior, normalmente tiene un contenido de THF de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, dependiendo de la temperatura y presión de operación seleccionadas. Generalmente, el 1,4-dioxano está presente de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente

5 % en peso. Generalmente, el contenido de agua no es de más de aproximadamente 2500 ppm, el contenido de óxido de alquileo, por ejemplo EO, es de aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 5000 ppm, y la concentración de 2-metil-1,3-dioxolano es de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 200 ppm, normalmente de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 2000 ppm. También están presentes otros compuestos tales como etilen glicol en cantidades tan bajas que resultan indetectables y tan elevadas como 2000 ppm, de manera más normal de aproximadamente 100 ppm a menos de aproximadamente 1000 ppm, y 1,4-butanodiol puede estar presente en cantidad tan baja que resulte indetectable y tan elevada como aproximadamente 2000 ppm, de manera más normal menos de aproximadamente 1000 ppm, por ejemplo, de aproximadamente 30 ppm a aproximadamente 300 ppm. A una temperatura de circulación 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 parte principal del agua, óxido de alquileo que no ha reaccionado, por ejemplo EO, y acetaldehído en la mezcla con THF y 1,4-dioxano se destilan de la parte superior. La fracción de THF obtenida en forma de destilado se condensa y parte o la totalidad de la misma, tal como por ejemplo al menos aproximadamente 99 %, se puede devolver posteriormente a la etapa de polimerización tras la purificación, por ejemplo por medio de destilación. La mezcla de producto bruto obtenida en forma de residuo de destilación en la parte inferior del evaporador comprende el glicol de co-poliéster de la presente invención, OCE, y una cantidad muy pequeña de THF, dímero de óxido de alquileo, por ejemplo 1,4-dioxano, el diluyente y otras fracciones inferiores de caldera.

En una realización, se purifica la fracción destilada de THF, por ejemplo por medio de destilación, antes de retornar el THF purificado a la etapa de polimerización. Ejemplos no limitantes de productos secundarios que se pueden retirar de THF en esta etapa de purificación incluyen acetaldehído, 2-metil-1,3-dioxano y 1,4-dioxano.

La destilación para separar THF purificado a partir de impurezas de punto de ebullición bajo/medio/alto (con respecto a THF) se puede conseguir alimentando la mezcla a la bandeja inferior de una columna de destilación, retirando las fracciones de alto y bajo punto de ebullición de la parte superior e inferior de la columna respectivamente y extrayendo el THF purificado en forma de corriente secundaria. Se aumenta la pureza de THF desde 95-99 % (dependiendo del contenido de óxido de alquileo) hasta más de 99,7 % de pureza. Las impurezas principales del THF refinado final pueden incluir 2-metil-1,3-dioxolano y 1,4-dioxano en forma de trazas. Generalmente, el acetaldehído de bajo punto de ebullición y el óxido de alquileo que no ha reaccionado son inferiores a aproximadamente 100 ppm. Posteriormente, se puede reciclar esta corriente en forma de alimentación de THF al reactor, con un impacto mínimo sobre la calidad evaluada por medio de respuesta de color. Se puede ajustar la receta global de alimentación para tener en cuenta el reciclaje de agente de control de peso molecular (normalmente agua) con el fin de mantener una producción estacionaria de peso molecular del polímero.

Como alternativa, la retirada de la mayor parte de THF que no ha reaccionado a presión atmosférica se puede llevar a cabo en un evaporador de película fina o columna de destilación, por ejemplo un evaporador de película que cae con circulación, que se opera 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 en forma de destilado y la de la mezcla de producto bruto obtenida en forma de residuo de destilación corresponden a las descritas anteriormente.

El residuo de destilación obtenido a partir de la primera etapa de destilación se desprovee posteriormente de la mayoría de THF residual a presión reducida, por ejemplo, en un segundo evaporador instantáneo circulante que opera a aproximadamente 100 °C a aproximadamente 150 °C (por ejemplo a aproximadamente 120 °C) y de aproximadamente 10,6 a aproximadamente 21,3 kPa (por ejemplo a aproximadamente 17,3 kPa) con una temperatura de circulación de aproximadamente 2 °C a aproximadamente 5 °C mayor que la temperatura del evaporador. El producto bruto que abandona la segunda etapa de recuperación generalmente contiene menos de aproximadamente 10 ppm de EO, menos de aproximadamente 50 ppm de agua, menos de aproximadamente 100 ppm de 2-metil-1,3-dioxolano, menos de aproximadamente 1000 ppm de 1,4-dioxano, y menos de aproximadamente 0,5 % en peso de THF. Todo o parte de la fracción de THF obtenida como destilado, que comprende predominantemente THF, tal como por ejemplo al menos aproximadamente de 98 a 99 %, se puede devolver a la etapa de polimerización tras la purificación en una columna de destilación hasta 99,7 a 99,9 % de THF. El diluyente purificado, si se desea, también se puede devolver de nuevo a la etapa de polimerización de manera similar a la del THF.

Para reducir el THF restante y el dímero, por ejemplo, 1,4-dioxano, se puede emplear una tercera etapa que usa vacío ultra reducido, por ejemplo, menos de 3 mm de Hg, o separación de gas inerte, por ejemplo con nitrógeno. La tercera etapa podría usar evaporadores de película fina, evaporadores de película humedecida, contactores de disco o de donut, o columnas rellenas. Por ejemplo, cuando se usan separadores de nitrógeno en una columna rellena con nitrógeno a aproximadamente 170 °C alimentado en la parte inferior y producto bruto a aproximadamente 120 °C alimentado en la parte superior, el producto bruto que abandona la parte inferior de la columna podría únicamente caer aproximadamente 1 ó 2 °C, por ejemplo hasta un valor de aproximadamente 118 °C a 119 °C. El EO y el contenido de agua generalmente serían menores de aproximadamente 1 ppm, la concentración de 2-metil-1,3-dioxolano menor de aproximadamente 3 ppm, la concentración de THF menor de aproximadamente 40 ppm, y la concentración de 1,4-dioxolano menor de aproximadamente 250 ppm. El diluyente restante que sobra depende del

punto de ebullición del compuesto, por ejemplo cuando se usa 1,4-dioxano como diluyente, sería de menos de 250 ppm. Se podrían reducir ligeramente otros compuestos de alto punto de ebullición, tal como etilen glicol y 1,4-butanodiol, pero quedarían principalmente en el producto bruto.

Después de que la mayoría de THF y dímero de óxido de alquieno se hayan separado de la mezcla de productos de polimerización para producir una mezcla de productos brutos que comprende OCE, se pueden tratar el glicol de co-poliéter de la presente invención, y el glicol de co-poliéter de cadena corta lineal, la mezcla de productos brutos, para retirar cualesquiera partículas finas de catalizador o productos de catalizador aguas abajo, antes de provocar el paso a la etapa de separación de al menos una parte del OCE procedente de la mezcla de producto bruto.

Cualquiera o ambas de la mezcla de producto de polimerización y mezcla de producto bruto se pueden tratar para retirar las partículas finas de catalizador o los productos de catalizador aguas abajo que puedan resultar, por ejemplo, del rozamiento o lixiviado del catalizador durante el pre-tratamiento o durante la polimerización. Ejemplos de estos incluyen catalizador sometido a abrasión emulsionado, suspendido o finamente dividido que comprende catalizador no modificado, el soporte de catalizador y/o el componente activo del catalizador. En el caso de catalizadores sobre soporte que comprenden un material de soporte oxidico al cual se han aplicado compuestos de tungsteno o molibdeno que contienen oxígeno o mezclas de dichos compuestos, en forma de compuestos catalíticamente activos, por consiguiente el material sometido a abrasión es catalizador no modificado, material de soporte y/o componentes de tungsteno o molibdeno que contienen oxígeno. Los productos de aguas abajo del catalizador son, por ejemplo, cationes disueltos o aniones de los componentes activos y sus contra-iones, por ejemplo cationes de tungsteno o molibdeno o aniones de molibdato o tungstato. En el caso de los intercambiadores iónicos que contienen grupos de ácido sulfónico, por ejemplo catalizador de resina de Nation®, el producto de aguas abajo puede incluir polímeros de bajo peso molecular y/o ácidos sulfónicos. En el caso de óxidos de metal impurificados con sulfato, el producto de aguas abajo puede incluir ácido sulfúrico y/o cationes metálicos o aniones y sus contra-iones.

Aunque la cantidad de dicho catalizador y/o productos de catalizador aguas abajo sea pequeña y generalmente no supere un 0,1 % en peso, por ejemplo 0,01 % en peso, basada en el rendimiento de la etapa de polimerización, se debería retirar este material o, por el contrario, debería permanecer en el glicol de co-poliéter y cambiar los datos de especificación y, con ello, las propiedades del producto de glicol de co-poliéter.

El catalizador y/o los productos de catalizador aguas abajo se pueden separar de la mezcla de producto de polimerización y/o de la mezcla de producto bruto por medio de métodos de separación física. Ejemplos de medios de separación física incluyen filtración y sorción. Ejemplos de filtración incluyen ultra-filtración con o sin un coadyuvante de filtración tal como ceniza de cáscara de arroz, carbono activado y tierras diatomeas tales como tierras diatomeas de tipo Celpure®. Ejemplos de separación física por medio de sorción incluyen adsorción sobre adsorbentes sólidos, por ejemplo carbono activado y/o por medio de intercambiadores iónicos, por ejemplo tamices moleculares que tienen tamaños de poro de 3 a 10 angstrom. La adsorción sobre adsorbentes sólidos se puede también conseguir con neutralización usando ácidos o bases. La filtración también retira otras impurezas insolubles en el producto a partir de la alimentación, por ejemplo polietilen glicol de alto peso molecular (PEG) en EO, o a partir del procedimiento o el equipo, por ejemplo corrosión de otros materiales extraños.

La separación de al menos una parte, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 % en peso, por ejemplo de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 % en peso, de OCE procedente 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, de glicol de co-poliéter de cadena corta lineal procedente de la mezcla de producto bruto, para producir una corriente de OCE que comprende OCE y un glicol de co-poliéter de cadena corta lineal, y una corriente de 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 glicol de co-poliéter, se puede llevar a cabo en la práctica por medio de destilación usando un aparato convencional de destilación a presión reducida. Por ejemplo, la destilación se puede llevar a cabo por lotes a partir de un aparato de destilación por lotes, sin rectificación. Los dispositivos de destilación de mecanismo corto (SPD), por ejemplo los evaporadores de película fina convencionales con distribución de superficie mecánica o distribución automática, resultan ventajosos. En el caso de los evaporadores de película fina, generalmente el procedimiento continuo resulta preferido, mientras que la destilación procedente de un aparato de destilación por lotes se lleva a cabo de forma discontinua en la mayoría de los casos. Los evaporadores instantáneos también son apropiados para separar al menos una parte de OCE. En estos aparatos, se introduce la energía de evaporación requerida en el interior del producto en forma de calor sensible, después de lo cual se deposita el producto en un recipiente apropiado a presión reducida. Durante este procedimiento, se vaporizan OCE y los glicoles presentes de cadena corta. Se puede reforzar la destilación por medio de separación adicional con un gas inerte, tal como nitrógeno o vapor sobre-calentado. Para ello, los evaporadores de película fina, los evaporadores de película que cae y/o las unidades de destilación de mecanismo corto resultan útiles.

En esta separación, se separan OCE y los glicoles de co-poliéter de peso molecular bajo que tienen un peso molecular medio de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 dalton, en al menos una etapa de destilación a una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 130 μ bar, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 90 μ bar, o por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 μ bar, y una temperatura

de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 250 °C, por ejemplo de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 220 °C, y se aísla un glicol de co-poliéter que tiene una incorporación molar elevada de óxido de alquileo, un peso molecular medio de 650 dalton a 3500 dalton y una viscosidad de 200 cP a aproximadamente 3000 cP.

5 En una realización de la invención, el OCE se puede separar opcionalmente y se puede reciclar a la zona de reacción de polimerización. Generalmente, el OCE reciclado incluye una fracción (por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 % en peso) de glicoles oligoméricos EO-THF de cadena corta que tienen un peso molecular de hasta aproximadamente 250 dalton.

10 Un diluyente o disolvente puede estar presente en la mezcla de reacción de polimerización para el presente procedimiento, tal como en un CSTR, y especialmente cuando se emplea un catalizador heterogéneo. En tal caso, se reduce la viscosidad del sistema y esto facilita la retención del catalizador en el reactor. El diluyente o disolvente para su uso en la presente memoria puede estar seleccionado de manera que tenga un punto de ebullición apropiado para que se pueda extraer de manera eficaz el calor de reacción por medio de refrigeración evaporativa, usando reactivos que no han reaccionado y el diluyente inerte o disolvente a través de un condensador externo.

15 Los siguientes Ejemplos demuestran la presente invención y su capacidad de uso. La invención es capaz de otras realizaciones diferentes, y sus diferentes detalles son susceptibles de modificaciones en varios aspectos evidentes. Por consiguiente, los Ejemplos deben entenderse como de naturaleza ilustrativa y no limitante.

Materiales

25 Se obtuvo THF a partir de ChemCentral Corporation. Se adquirió EO a partir de ARC Specialty Products y se usó sin purificación adicional. El agua desionizada usada como agente de control de peso molecular (MWCA) se produjo con un sistema de purificación de agua de Millipore. Los otros materiales de MWCA, por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol y etilen glicol, se adquirieron en Aldrich Chemical. El catalizador de resina de ácido sulfónico perfluorado Nafion® NR50 se obtuvo a partir de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. El coadyuvante de filtración se obtuvo en Aldrich Chemical. Todo el agua de procedimiento fue agua desionizada.

Procesado y caracterización de producto

30 Se define la conversión en co-polímeros por medio del porcentaje en peso de materiales no volátiles en la mezcla de producto bruto recogida en la salida del reactor, que se midió por medio de retirada de los volátiles en un horno de vacío (130 °C y aproximadamente 26,6 kPa) procedentes de la mezcla de producto bruto.

40 También se determinó la conversión total por medio de destilación de THF que no había reaccionado, óxido de alquileo y sub-productos relativamente volátiles, por ejemplo, 1,4-dioxano, 2-metil-1,3-dioxolano y similares, a presión reducida y 100 °C. El porcentaje de residuo que queda en el matraz de evaporación rotatoria, en comparación con la mezcla de reacción de partida, fue el porcentaje de conversión total.

Tras la destilación en el evaporador rotatorio, se filtró la mezcla de polímeros brutos con un coadyuvante de filtro de Celpure® 300 sobre un embudo Buckner que se calentó por medio de vapor.

45 Tras la purificación por medio de filtración, se destilaron las mezclas de producto de manera adicional a alrededor de 200 °C bajo < 39,9 Pa de presión con una unidad de destilación de mecanismo corto para retirar los oligómeros de bajo peso molecular que comprendían una combinación de co-polímeros lineales y cíclicos. Se caracterizó el peso molecular de los productos finales por medio de RMN así como también la incorporación de óxido de alquileo.

50 Se midieron tanto el peso molecular como el porcentaje de incorporación de óxido de alquileo por medio de RMN ¹H equivalente al método ASTM D4875. También se puede determinar el peso molecular del glicol final por medio de valoración de los grupos terminales de hidroxilo por valoración potenciométrica INVISTA, usando isocianato de toluen sulfonilo para reaccionar con los terminales hidroxilo, seguido de valoración con hidróxido de t-butil amonio (equivalente a método ASTM E222).

55 Los contenidos de glicol de cadena corta y OCE en las mezclas poliméricas brutas y los productos poliméricos finales se determinaron por medio de cromatografía usando una columna DB 1701 de 5 metros de longitud con un detector FID. Se comenzó la programación de temperatura en 50 °C, se mantuvo durante 2 minutos a 50 °C, posteriormente se aumentó a 20 °C/minuto hasta 250 °C, se mantuvo a 250 °C durante 22,5 minutos, posteriormente se redujo hasta 50 °C. La dilución de la muestra fue de 1:4 en peso con tolueno; y el tamaño de inyección de muestra fue de 1 microlitro.

Se determinaron los colores APHA de los productos por medio de color de triestímulo de Hunter.

65 Se determinó la poli-dispersidad por medio de GPC, que se llevó a cabo por cromatografía líquida II serie HP 1090 con una columna Waters Ultrastayragel 500 A. Se usó THF como eluyente. Se usaron patrones de PTMEG y

poliestireno para la calibración. Se calculó la poli-dispersidad como la proporción entre Mw/Mn.

Se determinaron las viscosidades de los productos finales usando el método ASTM D4878 a 40 °C (tubos Cannon-Fenske) y se expresó en centipoise (cP).

5

Ejemplos

Todas la partes y porcentajes están en peso a menos que se indique lo contrario.

10 Pre-acondicionamiento de catalizador

15 Antes de su uso en los experimentos de polimerización descritos anteriormente, se introdujeron 90 gramos (base seca) de catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico Nafion® y 14 gramos de agua en un sistema de reactor de CSTR de acero inoxidable de un litro equipado con camisa. Se acondicionó el catalizador por medio de la alimentación de 4,8 % en peso de EO y 0,24 % en peso de THF durante 24 horas a 58 °C con un tiempo de residencia de 1,5 horas. Se trató el catalizador con la misma alimentación durante 18 horas a 60 °C con un tiempo de residencia de 1,2 horas. Posteriormente, se interrumpió la alimentación y se dejó enfriar el reactor hasta aproximadamente 30 °C. Se descargó el catalizador, se filtró, lavó con THF y a continuación se secó sobre un embudo de Buchner en condiciones ambientales y a vacío. Tras el secado, el catalizador contiene 13,5 % en peso de sustancias volátiles determinado por medio de secado en horno del catalizador a 130 °C.

20

Reactor

25 En los experimentos para estos ejemplos, se introdujeron 90 gramos de catalizador de resina perfluorosulfónica de Nafion® pre-tratada en un reactor de acero inoxidable de 1 litro de 96 mm de diámetro interno y 168 mm de alto que contenía tres álabes de 165 mm de longitud y 7,9 mm de anchura con tres aletas de agitación montadas sobre un eje de 9,5 mm. La aleta de agitación inferior es una unidad de cuatro cuchillas de bombeo con un ángulo de cuchillas de 45° que tiene un diámetro externo de 60 mm y una altura de 15,9 mm. Las dos aletas superiores son unidades de bombeo de 2 cuchillas idénticas con un ángulo de cuchillas de 45°, un diámetro externo de 47,6 mm, una profundidad de 12,7 mm montadas a 90° una de otra y a aproximadamente 64 mm y 127 mm por encima de la aleta inferior. Se alimenta el reactor a través de un tubo de acero inoxidable de 6,4 mm hasta 3,2 mm que termina aproximadamente 3 mm por encima de la aleta de agitación inferior. Se mide la temperatura por medio de 2 termopares de 3,2 mm separados, uno ubicado aproximadamente a 29 mm de la parte superior y otro a aproximadamente 29 mm de la parte inferior. Se retira el producto a una presión de sistema a través de un tubo de 35 6,4 mm por medio de un filtro próximo a la parte superior.

Ejemplo 1

40 Se pre-mezcla una composición de alimentación que consiste en 13,9 % en peso de EO, 1,8 % en peso de butanodiol en forma de MWCA y se equilibra con THF, en un recipiente de acero inoxidable. Se introduce la alimentación a través del reactor descrito anteriormente en condiciones de tiempo de residencia en el reactor de 2,25 horas; la temperatura del reactor es de 61,9 °C y la velocidad de agitación se ajusta a 500 rpm. La conversión de la alimentación es de 50,0 % en peso y la fracción de OCE es de 11,5 % en peso del 50 % en peso de polímero bruto. El producto final tiene un peso molecular de 2613 g/mol, una poli-dispersidad de 2,40, una incorporación de EO de 38,2 % en moles y un color de 14 APHA.

45

Ejemplo 2

50 Se pre-mezcla una composición de alimentación que consiste en 19,2 % en peso de EO, 1,29 % en peso de agua desionizada en forma de MWCA y se equilibra con THF, en un recipiente de acero inoxidable. Se introduce la alimentación a través del reactor descrito anteriormente en condiciones de tiempo de residencia en el reactor de 2,50 horas; la temperatura del reactor es de 58,0 °C y la velocidad de agitación se ajusta a 500 rpm. La conversión de la alimentación es de 49,9 % en peso y la fracción de OCE es de 9,1 % en peso. El producto final tiene un peso molecular de 941 g/mol, una poli-dispersidad de 1,60, una incorporación de EO de 49,4 % en moles y un color de 8 APHA.

55

Ejemplo 3

60 Se pre-mezcla una composición de alimentación que consiste en 27,0 % en peso de EO, 0,41 % en peso de agua desionizada en forma de MWCA y se equilibra con THF, en un recipiente de acero inoxidable. Se introduce la alimentación a través del reactor descrito anteriormente en condiciones de tiempo de residencia en el reactor de 3,25 horas; la temperatura del reactor es de 62,1 °C y la velocidad de agitación se ajusta a 500 rpm. La conversión de la alimentación es de 69,5 % en peso y la fracción de OCE es de 6,5 % en peso. El producto final tiene un peso molecular de 3277 g/mol, una poli-dispersidad de 2,00, una incorporación de EO de 49,5 % en moles y un color de 65 18 APHA.

65

Ejemplo 4

Se pre-mezcla una composición de alimentación que consiste en 12,5 % en peso de EO, 0,62 % en peso de agua desionizada en forma de MWCA y se equilibra con THF, en un recipiente de acero inoxidable. Se introduce la alimentación a través del reactor descrito anteriormente en condiciones de tiempo de residencia en el reactor de 2,0 horas; la temperatura del reactor es de 58,0 °C y la velocidad de agitación se ajusta a 500 rpm. La conversión de la alimentación es de 43,0 % en peso y la fracción de OCE es de 10,3 % en peso. El producto final tiene un peso molecular de 1492 g/mol, una poli-dispersidad de 1,98, una incorporación de EO de 40,4 % en moles y un color de 10 APHA.

Ejemplo 5

Se lleva a cabo un experimento con THF de reciclaje purificado creando una composición de mezcla de reacción con 27,0 % en peso de EO y 0,535 % en peso de agua desionizada en THF. Se introduce esta alimentación en el reactor descrito anteriormente usando un tiempo de residencia de 5,1 horas con una carga de catalizador de 7 % en peso a 64 °C para preparar un co-polímero con un peso molecular de 2500 dalton y con una composición de de producto de EO de 48-50 % en moles. Se reviste la producción usando THF nuevo virgen en la mezcla de alimentación con una conversión de 67,8 % para proporcionar un producto de co-polímero con un peso molecular de 2520 dalton y un color de 17 APHA.

Ejemplo Comparativo 1

Siguiendo el experimento del Ejemplo 5, se reciclan directamente los monómeros que no han reaccionado (principalmente THF), recuperados a partir de la composición de producto del Ejemplo 5, a la mezcla de alimentación del reactor sin refinado en ciclos de cuatro lotes que constituyen 19 vueltas de reactor. Esto tiene como resultado un aumento del contenido de impurezas en cada ciclo. El color del contenido del reactor aumenta de forma estacionaria en paralelo con el contenido de impurezas de la alimentación integrada, hasta un color de producto final de 106 APHA. Las impurezas de alimentación incluyen aproximadamente 220 ppm de acetaldehído, 3 ppm de 2,3-DHF, 3470 ppm de 2-metil-1,3-dioxolano y 2,10 % de 1,4-dioxano para la reacción de color elevado.

Ejemplo Comparativo 2

Se pre-mezcla una composición de alimentación que consiste en 27,0 % en peso de EO, 2,0 % en peso de butanodiol en forma de MWCA y se equilibra con THF, en un recipiente de acero inoxidable. Se introduce la alimentación a través del reactor descrito anteriormente en condiciones de tiempo de residencia en el reactor de 3,25 horas; la temperatura del reactor es de 62,5 °C y la velocidad de agitación se ajusta a 500 rpm. La conversión de la alimentación es de 68,9 % en peso y la fracción de OCE es de 6,5 % en peso. El producto final tiene un peso molecular de 3328 g/mol, una poli-dispersidad de 2,21, una incorporación de EO de 49,4 % en moles y un color de 457 APHA.

Se observa a partir de los resultados del Ejemplo Comparativo 2 anterior que el butanodiol no es un MWCA muy eficaz cuando existe una concentración elevada, es decir mayor de 20 % en peso de EO en la mezcla de alimentación, lo que conduce a un elevado color de producto. Los resultados del Ejemplo Comparativo 1 indican que, preferentemente, el THF reciclado debería purificarse para retirar los sub-productos con el fin de generar productos de buena calidad. Los datos muestran claramente que el agua, por ejemplo agua desionizada, es un MWCA más apropiado para preparar co-poliolos con niveles muy elevados de incorporación de EO, es decir, más de 40 % en moles; y que debería tratarse el THF de reciclaje, por ejemplo por medio de destilación, con el fin de limitar el 2-metil-1,3-dioxolano por debajo de 200 ppm, y similares.

Ejemplo 6

Siguiendo el Ejemplo Comparativo 2 anteriores, se refina la corriente monomérica que no había reaccionado para su uso en la mezcla de alimentación del reactor en una columna de extracción lateral de 25 bandejas para producir un material de THF reciclado con una pureza de 99,9 %. Se ajusta la mezcla de alimentación con el fin de mantener la proporción de EO:THF para preparar un co-polímero que tiene un peso molecular de aproximadamente 2500 g/mol, 48-50 % en moles de contenido de EO con impurezas reducidas (4 ppm de acetaldehído, 0 ppm de DHF, 110 ppm de 2-metil-1,3-dioxolano y 9 ppm de 1,4-dioxano). El color del contenido del reactor para este experimento disminuye de forma rápida durante cuatro ciclos de refinado de THF por lotes (33 vueltas de reactor) para dar un producto que tiene un peso molecular de 2507 g/mol y un color de 38 APHA.

Ejemplo 7

Se pre-separa un glicol con un peso molecular de 2500 g/mol, 38 % en moles de incorporación de EO, y que contenía 13,3 % en peso de OCE, en un evaporador de película humedecida (WFE) hasta menos de 0,1 % en peso combinado de THF y dioxano. Posteriormente, se pretrata el glicol bruto separado hasta 175 °C y se evapora de forma instantánea a 533,3 Pa al interior de una cámara de desgasificación para retirar las fracciones ligeras

adicionales. Se alimenta la corriente desgasificada de forma continua en una unidad de destilación de mecanismo corto que operaba a 200 °C y 3,9 kPa. Se minimiza el tiempo de residencia a temperatura elevada para proteger el polímero. Se recoge el contenido de OCE a partir del condensador interno de la unidad de destilación de mecanismo corto. El glicol residual contenía un 0,3 % en peso de OCE con un peso molecular no modificado de 2500 g/mol y un color de producto de 6 APHA.

- 5
- Cuando se listan los límites inferiores numéricos y los límites superiores numéricos en la presente memoria, se contemplan los intervalos a partir de cualquier límite inferior hasta cualquier límite superior.
- 10 Aunque se han descrito las realizaciones ilustrativas de la invención con particularidad, se entiende que otras modificaciones diferentes resultarán evidentes y que se pueden preparar fácilmente por parte de los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento continuo de fabricación de un producto de composición de glicol de co-poliéster que tiene de 25 % en moles a 55 % en moles de óxido de alquileo, un peso molecular medio expresado en número de 650 dalton a 3500 dalton, una poli-dispersidad de 1,5 a 2,6, un baja cristalinidad que viene reflejada por un punto de fusión bajo inferior a temperatura ambiente, siendo dicha temperatura ambiente de 23 °C, una viscosidad de 200 cP a 3000 cP a 40 °C, bajo color de 0 APHA a 50 APHA, y un bajo contenido de OCE de 0,05 % en peso a 3,0 % en peso, que comprende las etapas de:
- 10 a) preparar una mezcla de alimentación que comprende de 10,0 a 95,9 partes tetrahidrofurano total (THF) y de 4 a 50 partes de óxido de alquileo total (AO);
- 15 b) alimentar la mezcla de reacción de la etapa a) en un reactor de polimerización de manera que el reactor contenga de 2 partes a 15 partes de un catalizador polimérico ácido sólido resistente a la atrición que contiene grupos de ácido sulfónico, de 0,1 a 5 partes de un agente de control de peso molecular (MWCA) que comprende un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo, de 0 a 10 partes de oligómeros de bajo peso molecular (LMWO), de 0 a 30 partes de éter cíclico oligomérico (OCE), de 0 a 75 partes de THF de reciclaje, y de 0 a 40 % en peso de diluyente o disolvente añadido, estando seleccionado dicho diluyente o disolvente entre el grupo que consiste en uno o una combinación de hidrocarburos de cadena corta lineal o ramificada de 5 a 8 átomos de carbono, hidrocarburos cíclicos de 5 a 8 átomos de carbono, fracciones oxigenadas estables e hidrocarburos aromáticos sustituidos o no sustituidos, teniendo dicho diluyente o disolvente un punto de ebullición de 40 °C a 90 °C, en el que la proporción en peso de los componentes del reactor de polimerización, basados en AO, es:
- 25 $THF/AO = \text{de } 1,7 \text{ a } 24,0$
- $MWCA/AO = \text{de } 0,01 \text{ a } 2,0$
- 30 $LMWO/AO = \text{de } 0 \text{ a } 2,5$
- $OCE/AO = \text{de } 0 \text{ a } 7,5;$
- 35 c) polimerizar la mezcla de reacción de la etapa a) en el reactor de polimerización de la etapa b) a una temperatura de 40 °C a 80 °C y la presión de reactor de 13,3 a 1.333 kPa, para producir una mezcla de producto de polimerización,
- 40 d) recuperar la mezcla de producto de polimerización de la etapa c), que comprende de 25 a menos de 75 % en peso de la composición de glicol de co-poliéster, éter cíclico oligomérico, al menos un dímero del óxido de alquileo, glicol de co-poliéster de cadena corta lineal, tetrahidrofurano y sólidos de elevado peso molecular;
- 45 e) separar la composición de glicol de co-poliéster bruto de la mezcla de producto de polimerización de la etapa d) mediante un medio de separación que comprende dos etapas, en el que se separa un destilado que comprende tetrahidrofurano y un dímero de óxido de alquileo de dos etapas y seguido de una etapa adicional de destilación para obtener un destilado que comprende THF sustancialmente puro, en el que se proporciona el THF sustancialmente puro en forma de reciclaje a la etapa b);
- 50 f) filtrar la composición de glicol de co-poliéster bruto de la etapa e) para retirar los sólidos de peso molecular elevado con el fin de proporcionar una fracción filtrada que comprenda la composición de glicol de co-poliéster, éter cíclico oligomérico, al menos un dímero de óxido de alquileo, glicol de co-poliéster de cadena corta lineal y tetrahidrofurano;
- 55 g) destilar la fracción filtrada de la etapa f) por medio de destilación de vacío para formar una corriente de producto de composición de glicol de co-poliéster que comprenda la composición de glicol de co-poliéster, al menos un dímero del óxido de alquileo y tetrahidrofurano y una corriente que comprende éter cíclico oligomérico y dicho glicol de co-poliéster de cadena corta; y
- 60 h) recuperar el producto de composición de glicol de co-poliéster de la etapa g),
en el que
- (i) el peso molecular medio expresado en número y el porcentaje de incorporación de óxido de alquileo (AO) vienen determinados por medio de RMN ¹H de acuerdo con el método ASTM D4875;
- 65 (ii) la poli-dispersidad es determinada por GPC;
- (iii) la viscosidad se determina usando el método ASTM D4878 a 40 °C; y

(iv) el color APHA se determina por medio de colorimetría de tri-estímulo.

- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo está seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de etileno; 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 sus combinaciones.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tetrahidrofurano comprende además al menos un alquiltetrahidrofurano seleccionado entre el grupo que consiste en 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, 3-etiltetrahidrofurano y sus combinaciones.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo está seleccionado entre el grupo que consiste en agua, etilen glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, poli(tetrametilen éter)glicol que tiene un peso molecular de 130 dalton a 400 dalton, glicoles de co-poliéter que tienen un peso molecular de 130 dalton a 400 dalton y sus combinaciones.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo contiene agua.
6. El procedimiento de la reivindicación 1 que contiene un diluyente o disolvente añadido en el reactor de polimerización de 10 a 30 % en peso, dicho disolvente o diluyente.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador polimérico comprende una resina de ácido perfluorosulfónico.
- 25 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el reactor de polimerización es un reactor de tanque agitado de forma continua.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se mantiene la temperatura de reacción de polimerización esencialmente uniforme durante todo el reactor de polimerización por medio de vaporización de tetrahidrofurano y óxido de alquileo fuera de la superficie, a vacío, a una presión de 13,3 a 1.333 kPa, mientras que se condensa el vapor en uno o más condensadores externos refrigerados por agua para el reciclaje al reactor.
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo comprende óxido de etileno, el compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo comprende agua, el catalizador ácido comprende un catalizador polimérico que comprende una resina de ácido perfluorosulfónico, y el reactor de polimerización es un reactor de tanque agitado de forma continua.
- 40 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las condiciones de reacción de polimerización de la etapa c) incluyen una temperatura de 50 °C a 75 °C y una presión de reactor de 33,3 a 93,3 kPa.
- 45 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de polimerización c) se lleva a cabo bajo una atmósfera de gas inerte, estando seleccionado dicho gas inerte entre el grupo que consiste en nitrógeno, dióxido de carbono, un gas noble o sus combinaciones.

50