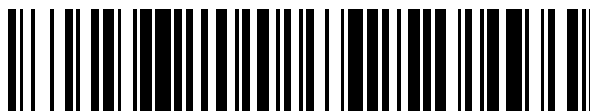


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 364**

51 Int. Cl.:

C08G 65/32 (2006.01)

C08G 65/20 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/10 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2009 E 09843446 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.09.2014 EP 2419471**

54 Título: **Proceso mejorado para la fabricación de glicol de copoliéter**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2014

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;
KISER, GARY L. y
ORLANDI, ROBERT D.**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO FACES, José

ES 2 525 364 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

Proceso mejorado para la fabricación de glicol de copoliéter.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de glicoles de poliéter mediante polimerización de tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivos. Más particularmente, la invención se refiere a un proceso para la fabricación de glicoles de poliéter que comprende reciclar para la reacción de polimerización al menos una parte de los éteres cíclicos oligoméricos que se co-producen con los glicoles de poliéter.

Antecedentes de la invención

Los homopolímeros de tetrahidrofurano (THF), también conocidos como politetrametileno éter glicoles (PTMEG), son bien conocidos por su uso como segmentos suaves en poliuretanos y otros elastómeros. Estos homopolímeros imparten propiedades mecánicas superiores a los elastómeros y fibras de poliuretano. Los copolímeros de THF y al menos un éter cíclico, también conocido como glicoles de copoliéter, son conocidos por su uso en aplicaciones similares, en particular donde la cristalinidad reducida impartida por el éter cíclico puede mejorar ciertas propiedades dinámicas de un poliuretano que contiene tal copolímero como un segmento suave. Entre los éteres cíclicos usados para este fin están óxido de etileno y óxido de propileno.

Los copolímeros de THF y al menos un éter cíclico son bien conocidos en la técnica. Su preparación la desvela, por ejemplo, Pruckmayr en la patente de Estados Unidos N° 4.139.567 y la patente de Estados Unidos N° 4.153.786. Tales copolímeros pueden prepararse mediante cualquier método conocido de polimerización de éter cíclico, descrito por ejemplo en "Politetrahidrofurano" por P. Dreyfuss (Gordon & Breach, NY, 1982). Tales métodos de polimerización incluyen catálisis mediante protón fuerte de ácidos de Lewis, mediante ácidos heteropoli así como mediante ácidos perfluorosulfónicos o resinas ácidas. En algunos casos puede ser ventajoso usar un promotor de polimerización, tal como anhídrido de ácido carboxílico, como se desvela en la patente de Estados Unidos N° 4.163.115. en estos casos los productos de polímero primario son diésteres, que necesitan hidrolizarse en una etapa posterior para obtener los glicoles de poliéter deseados.

En la copolimerización de THF, así como en la homopolimerización de THF, los éteres cíclicos oligoméricos (ECO) a menudo se co-producen con los glicoles de poliéter. Dependiendo del catalizador y de las condiciones de polimerización, la corriente del producto de polimerización puede tener un contenido ECO que oscila entre niveles bajos y va en ascenso hasta aproximadamente 18% por peso (%peso) ECO, como se desvela por ejemplos en las patentes de Estados Unidos Números 4.192.943; 4.228.272; 4.564.671; 4.585.592 y las solicitudes de patente publicada WO 03/076453 y WO 03/076494. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 4.564.671 desvela un proceso para la copolimerización 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 menos del 30% por peso de una mezcla de THF, óxido de 1,2-alquileo y un compuesto que contiene hidrógeno reactivo se añade a la mezcla de reacción, que después se recicla para el reactor. Esta patente desvela que no se forman virtualmente subproductos, en particular oligómeros cíclicos usando la copolimerización. La patente de Estados Unidos N° 4.728.722 desvela que la formación de cantidades significativas de Eco se evita si el THF se polimeriza mediante lotes con un óxido 1,2-alquileo en presencia de compuestos que contienen hidrógeno reactivo sobre una arcilla blanqueadora o catalizador de zeolita, introduciéndose el óxido de 1,2-alquileo en la mezcla de reacción de tal manera que la concentración del óxido de 1,2-alquileo en la mezcla de reacción se mantenga por debajo del 2% por peso durante la polimerización. La patente de Estados Unidos N° 5.268.345 desvela que en la copolimerización de THF con óxido de etileno (OE), la formación de ECO no deseable se reduce significativamente cuando se usa catalizador de montmorillonita que se ha regenerado mediante el proceso aquí desvelado. La patente de Estados Unidos N° 4.192.943 desvela que el contenido de ECO de glicoles de polietileno en base a THF y óxidos de alquileo varía con su método de producción y además desvela que los polimerizados crudos normalmente contienen desde aproximadamente 7 a aproximadamente 15% por peso de los éteres, y en algunos casos pueden contener tanto como desde 15 a 18% por peso.

El ECO en PTMEG o producto de glicol de copoliéter generalmente no es deseable. Carente de grupos hidroxilos, ECO es un material inerte, y cuando los glicoles de copoliéter reaccionan con diisocianatos en la preparación de poliuretanos, el ECO inerte puede tener un efecto adverso, por ejemplo, en las propiedades mecánicas de los productos acabados. Los ECO pueden actuar como suavizantes y en general causan deterioro en las propiedades mecánicas de los productos de poliuretano acabados. El ECO puede además exudarse en la superficie de los productos acabados o puede disolverse mediante disolventes con resultado, por ejemplo, de afectar negativamente a la estabilidad dimensional de los productos acabados. Además, el ECO es una pérdida de rendimiento y, si se separa y aísla del glicol de poliéter deseado, se forma una corriente de desecho que requiere eliminación.

Se han desvelado varios métodos para reducir la cantidad de ECO co-producida en la polimerización de

THF y óxido de alquileno. La patente de Estados Unidos N° 4.192.943 desvela, por ejemplo, que el contenido de ECO se reduce significativamente poniendo en contacto a los polimerizados con un sodio activado con sodio o arcilla de montmorillonita de calcio. El contenido de ECO de polimerizados de THF/óxido de alquileno puede reducirse mediante extracción con agua, como se desvela en la patente de Estados Unidos N° 4.251.654 o con hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos, como se desvela por ejemplo en la patente de Estados Unidos N° 4.500.705 o con una mezcla disolvente consistente en un alcohol, un hidrocarburo y agua, como se desvela en la patente de Estados Unidos N° 4.762.951. La reducción de contenido de ECO mediante extracción con un gas supercrítico se desvela en la patente de Estados Unidos N° 4.306.058. alternativamente, el contenido de ECO en productos de glicol de copoliéter puede reducirse sometiendo al glicol de copoliéter a destilación bajo presión reducida p0or encima de 200 °C, como se desvela en la patente de Estados Unidos N° 4.585.592. La reducción de contenido de ECO mediante destilación bajo presión reducido seguido de extracción con una mezcla disolvente particular se desvela en la patente de Estados Unidos N° 4.933.503.

Los métodos anteriores para minimizar la co-producción de ECO o para reducir la cantidad de ECO en el producto de polimerización pueden añadir complejidad, límites de procesamiento y/o costes al proceso de fabricación. Se necesita un proceso económico simple para la copolimerización de THF y óxido de alquileno que evite la pérdida de rendimiento de ECO y/o contaminación de glicol de copoliéter con ECO.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona un proceso económico simple para la copolimerización de THF y óxido de alquileno que minimiza o evita la pérdida de rendimiento de ECO y/o contaminación de glicol de poliéter con ECO. El proceso comprende las etapas de:

a) polimerizar tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileno en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo a una temperatura de desde 50 °C a 80 °C para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende ECO, glicol de poliéter que tiene un peso molecular medio de desde 650 daltons a 5000 daltons, al menos un dímero del óxido de alquileno, glicol de copoliéter de cadena corta lineal y tetrahidrofurano;

b) separar una mayoría del tetrahidrofurano y el dímero del óxido de alquileno de la mezcla de producto de polimerización de la etapa a) para producir una mezcla de producto crudo que comprende ECO, glicol de copoliéter que tiene un peso molecular medio de desde 650 daltons a 5000 daltons y glicol de copoliéter de cadena corta lineal;

c) separar al menos una parte del ECO y el glicol de copoliéter de cadena corta lineal de la mezcla de producto crudo de la etapa b) para producir una corriente de ECO que comprende ECO y glicol de copoliéter de cadena corta lineal, y una corriente de producto que comprende glicol de copoliéter, que tiene un peso molecular medio de desde 650 daltons a 5000 daltons; y

d) reciclar al menos una parte de la corriente de ECO de la etapa c) para la etapa de polimerización a).

La presente invención por lo tanto proporciona un proceso para fabricar poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol que tiene un peso molecular medio de desde 650 daltons a 5000 daltons que comprende las etapas de:

a) polimerizar tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileno en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo seleccionado del grupo consistente en agua, 1,4-butanodiol, poli(tetrametileno éter) glicol que tiene un peso molecular de desde 130 daltons a 400 daltons y poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol que tiene un peso molecular de desde 130 daltons a 400 daltons, a una temperatura de desde 50 °C a 80 °C para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende ECO, poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol, 1,4-dioxano, glicol de copoliéter de cadena corta lineal y tetrahidrofurano;

b) separar una mayoría del tetrahidrofurano y el 1,4-dioxano de la mezcla de producto de polimerización de la etapa a) para producir una mezcla de producto crudo que comprende ECO, poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol y glicol de copoliéter de cadena corta lineal;

c) separar al menos una parte del ECO y glicol de copoliéter de cadena corta lineal de la mezcla de producto crudo de la etapa b) para producir una corriente de ECO que comprende ECO y glicol de copoliéter de cadena corta lineal, y una corriente de producto que comprende poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol; y

d) reciclar al menos una parte de la corriente de ECO de la etapa c) para la etapa de polimerización a).

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra un flujo esquemático de una realización del presente proceso.

La Fig. 2 muestra un flujo esquemático de otra realización del presente proceso que incluye la separación

de al menos una parte del dímero del óxido de alquileo del tetrahidrofurano.

Descripción detallada de la invención

5 Como resultado de una intensa investigación en vista de lo anterior, hemos descubierto que podemos fabricar glicoles de copoliéter que tienen un peso molecular medio de 650 daltons a 500 daltons sin trabas por el significativo ECO no deseable co-producido. El proceso de la invención comprende la etapa de polimerización de THF y al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo. Después de la etapa de polimerización, el THF no reaccionado, óxido de alquileo no reaccionado, dímero y el óxido de alquileo y cualquier componente de menor ebullición se eliminan, y la fracción de glicol de copoliéter, por ejemplo, se destila para eliminar al menos una parte del ECO. La parte de ECO eliminada se recicla después para la etapa de polimerización, donde puede incorporarse al producto de glicol de copoliéter.

10 El término "polimerización", como se usa aquí, a menos que se indique lo contrario, incluye el término "copolimerización" en su significado.

15 El término "PTMEG", como aquí se usa, a menos que se indique lo contrario, significa poli(tetrametileno éter glicol). PTMEG también se conoce como glicol de polioxibutileno.

20 Los términos "glicol de copoliéter", como aquí se usan en singular, a menos que se indique lo contrario, significan copolímeros de tetrahidrofurano y al menos un óxido de 1,2-alquileo, que también se conocen como glicoles de polioxibutileno polioxialquileo. Un ejemplo de un glicol de copoliéter es un copolímero de tetrahidrofurano y óxido de etileno. El glicol de copolietileno es también conocido como poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol.

25 Los términos "glicol de copoliéter de cadena corta lineal", como aquí se usa en singular, a menos que se indique lo contrario, significan glicoles de copoliéter que tiene un peso molecular de desde 130 a 400 daltons. Un ejemplo de glicol de copoliéter de cadena corta lineal es HOCH₂CH₂OCH₂CH₂CH₂CH₂OH.

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

35 El término "óxido de alquileo", como aquí se usa, 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 no sustituirse o sustituirse, por ejemplo, por un alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono, o arilo que no se sustituye o se sustituye por alquilo y/o alcoxi de 1 ó 2 átomos de carbono, o átomos de halógeno tales como cloro o flúor. Ejemplos de tales compuestos incluyen óxido de etileno; 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-bis-clorometil-1,3-propileno; epiclohidrina; oxiranos de perfluoroalquilo, por ejemplo (1H,1H-perfluoropentil) oxirano; y combinaciones de los mismos.

40 Los términos "éter cíclico oligomérico" (ECO), como aquí se usa en singular, a menos que se indique lo contrario, significa uno o más de los compuestos cíclicos compuestos por fragmentos constituyentes de éter derivados al menos de un óxido de alquileo y/o THF y dispuestos de una manera arbitraria en el compuesto cíclico. Aunque aquí se usa como un término singular, ECO 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 una serie de compuestos individuales. Como aquí se usa, el término ECO excluye el dímero del co-monómero de óxido de alquileo usado en la polimerización, a pesar de que tal dímero es 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. Al excluir el dímero del óxido de alquileo del término ECO, esta definición de ECO puede diferir de la de ECO desvelada en la técnica anterior.

45 En el caso de copolimerización, por ejemplo, de óxido de etileno y THF, ECO comprende una serie de éteres cíclicos oligoméricos compuestos por óxido de etileno con apertura de anillo y unidades de repetición THF con apertura de anillo, como se lo representa la fórmula [(CH₂CH₂O)_x(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_y]_n. Ejemplos de tales componentes ECO se muestran en la Tabla A más abajo. Se observaron dos isómeros para peso molecular 232. También es posible la formación de otros componentes ECO de mayor peso molecular aunque no estén enumerados en la Tabla.

60

65

Tabla A. ECOs individuales identificados en polimerización OE/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 proceso para la copolimerización de THF y óxido de alquileo que minimiza o evita la pérdida de rendimiento de ECO y/o contaminación de glicol de copoliéster con ECO. Otra realización de la presente invención es un proceso para la copolimerización de THF y óxido de etileno que minimiza o evita la pérdida de rendimiento de ECO y/o contaminación de glicol de copoliéster con ECO.

El THF usado como un reactivo en el proceso de la invención puede ser cualquiera de los disponibles en el mercado. Típicamente, el THF tiene un contenido de agua inferior a aproximadamente 0,03% por peso y un contenido de peróxido inferior a aproximadamente 0,0005% por peso. Si el THF contiene compuestos no saturados, su concentración debería ser tal que no tenga un efecto perjudicial en el proceso de polimerización de la presente invención o el producto de polimerización del mismo. Por ejemplo, para algunas aplicaciones es preferente que el producto de glicol de copoliésteres de la presente invención tenga un color de APHA (asociación americana de la salud pública) bajo, tal como por ejemplo, inferior a aproximadamente 250 unidades de APHA. Opcionalmente, el THF puede contener un inhibidor de oxidación tal como hidroxitolueno butilado (HTB) para prevenir la formación de subproductos y colores no deseables. Si se desea, puede usarse uno o más THFs sustituidos de alquilo capaces de polimerizarse con THF como un co-reactivo, en una cantidad de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 70% por peso de THF. Ejemplos de THFs sustituidos de alquilo incluyen 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano y 3-etiltetrahidrofurano.

El óxido de alquileo usado como un reactivo en el presente proceso, 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 seleccionarse, por ejemplo, del grupo consistente 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 combinaciones de los mismos. Preferentemente, el óxido de alquileo tiene un contenido de agua inferior a aproximadamente 0,03% por peso, un contenido total de aldehído inferior a aproximadamente 0,01% por peso, y una acidez (como ácido acético) inferior a aproximadamente 0,002% por peso. El óxido de alquileo debería ser inferior en color y un residuo no volátil.

Si, por ejemplo, el reactivo de óxido de alquileo es OE, puede ser cualquiera de aquellos disponibles en el mercado. Preferentemente, el OE tiene un contenido de agua inferior a aproximadamente 0,01% por peso, un contenido total de aldehído inferior a aproximadamente 0,01% por peso, y una acidez (como ácido acético) inferior a aproximadamente 0,002% por peso. El OE debería ser inferior en color y un residuo no volátil.

Ejemplos de compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivo que son adecuados para su uso en el proceso de esta invención incluyen agua, 1,4-butanodiol, PTMEG que tiene un peso molecular de desde aproximadamente 162 a aproximadamente 400 daltons, glicoles de copoliéster que tienen un peso molecular de desde aproximadamente 134 a aproximadamente 400 daltons, y combinaciones de los mismos. Un ejemplo de un glicol de copoliéster adecuado para su uso como un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo es poli(tetrametileno-co-etilenoéter) glicol que tiene un peso molecular de desde aproximadamente 134 a aproximadamente 400 daltons.

El catalizador ácido útil en la presente invención incluye, en términos generales, cualquier catalizador ácido fuerte o superácido capaz de polimerización por apertura de anillo de éteres cíclicos como generalmente se conoce en la técnica. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. Los catalizadores pueden ser homogéneos o

heterogéneos. Los catalizadores heterogéneos pueden usarse en forma extrudida o en suspensión. El uso de un catalizador heterogéneo puede facilitar la separación de producto del catalizador, especialmente cuando el catalizador es usado en forma extrudida.

5 Catalizadores ácidos homogéneos adecuados para su uso aquí incluyen, a modo de ejemplo pero sin limitación, heteropoliácidos como se desvela, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 4.658.065.

10 Catalizadores ácidos heterogéneos adecuados para su uso aquí incluyen, a modo de ejemplo pero sin limitación, zeolitas opcionalmente activadas mediante tratamiento ácido, dióxido de zirconio dopado con sulfato, catalizadores soportados que comprende al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo o una mezcla de tales compuestos aplicados a un soporte oxidico, catalizadores poliméricos que contienen grupos de ácido sulfónico (opcionalmente con o sin grupos de ácido carboxílico) y combinaciones de los mismos.

15 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, pueden usarse como catalizadores ácidos heterogéneos en el proceso de la presente invención. Zeolitas adecuadas para su uso aquí tienen una proporción molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que oscila entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 100:1, por ejemplo desde aproximadamente 6:1 a aproximadamente 90:1 o desde aproximadamente 10:1 a aproximadamente 80:1. El tamaño de partícula de la zeolita puede ser inferior a aproximadamente 0,5 micrón, por ejemplo inferior a aproximadamente 0,1 micrón o inferior a aproximadamente 0,05 micrón. Las zeolitas se usan en forma de (ácido) hidrógeno y pueden opcionalmente activarse mediante tratamiento ácido.

25 La preparación de dióxido de zirconio dopado con sulfato se desvela, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 5.149.862.

30 También útiles como catalizadores heterogéneos son aquellos que comprenden al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo o una mezcla de tales compuestos aplicados a un soporte oxidico como se desvela, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 6.197.979. Ejemplos de soportes oxidicos adecuados incluyen dióxido de zirconio, dióxido de titanio, óxido de hafnio, óxido de itrio, óxido de hierro (III), óxido de aluminio, óxido de estaño (IV), dióxido de silicio, óxido de zinc o una mezcla de estos óxidos. El catalizador soportado puede estar, por ejemplo, adicionalmente dopado con grupos de sulfato o fosfato, como se desvela en la solicitud de patente alemana DE-A 44 33606, pre-tratado con un agente reductor como se describe en DE 196 41481, o calcinado y comprender además un promotor que comprende al menos un elemento o compuesto de un elemento de grupos 2, 3 (incluyendo los lantánidos), 5, 6, 7, 8 y 14 de la tabla periódica de los elementos, como se desvela en DE 196 49803.

40 Entre los catalizadores poliméricos adecuados que contienen grupos de ácido sulfónico, opcionalmente con o sin grupos de ácido carboxílico, son aquellos cuyas cadenas de polímero son copolímeros de tetrafluoroetileno o clorotrifluoroetileno y un éter de perfluoroalquilo vinilo que contiene precursores del grupo de ácido sulfónico (de nuevo con o sin grupos de ácido carboxílico) como se desvela en las patentes de Estados Unidos Números 4.163.115 y 5.118.869 y como los suministran en el mercado E. I. du Pont de Nemours y Compañía bajo el nombre comercial Nafion®. Tales catalizadores poliméricos también son referidos como polímero que comprenden ácidos alfa-fluorosulfónicos. Un ejemplo de este tipo de catalizador para su uso aquí es una resina de ácido perfluorosulfónico, esto es, comprende un segmento principal de prefluorocarbono y la cadena lateral está representada por la fórmula $\text{O-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$. Los polímeros de este tipo se desvelan en la patente de Estados Unidos N° 3.282.875 y pueden estar hechos mediante copolimerización de tetrahidrofurano (THF) y el éter de vinilo perfluorado $\text{CF}_2 = \text{CF-O-CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$, perfluoro(3,6-dioxa-4-metil-7-octanosulfonilo fluoruro), seguido de conversión a grupos sulfonatos mediante hidrólisis de los grupos de fluoruro sulfonilo e ión intercambiados como es necesario para convertirlos en la forma ácida deseada. El tipo de resina de ácido perfluorosulfónico de catalizador heterogéneo polimérico puede pre-tratarse (hidrotratarse) colocándolo junto con agua desionizada en una proporción de peso de agua/resina de desde aproximadamente $\frac{1}{4}$ a aproximadamente $\frac{1}{10}$ en una autoclave limpia de acero inoxidable, calentando a una temperatura, por ejemplo de desde aproximadamente 170 °C a aproximadamente 210 °C bajo agitación, y manteniéndolo a esta temperatura durante hasta 12 horas, por ejemplos desde aproximadamente 1 hora a aproximadamente 8 horas.

60 Los catalizadores heterogéneos que pueden emplearse de acuerdo con la presente invención pueden usarse en forma de polvos o como cuerpos con forma, por ejemplo en forma de gotas, extrudados cilíndricos, esferas, anillos, espirales o gránulos.

65 La etapa de polimerización a) de la presente invención puede realizarse con o sin un disolvente. El exceso de THF puede servir como un disolvente para la etapa del proceso de polimerización, o puede usarse un disolvente inerte, tal como uno o más hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, si se desea. También es posible usar dímeros de los co-monómeros de óxido de alqueno, por ejemplo, 1,4-dioxano en el caso de óxido de etileno, como un disolvente, solo o junto con otro disolvente, por ejemplo THF.

5 La etapa de polimerización de la presente invención generalmente se realiza desde 50 °C a 80 °C, por ejemplo, desde 56 °C a 72 °C. Tal rango de temperatura es adecuado para la incorporación de ECO en el producto de glicol de copoliéster. La presión empleada generalmente no es crucial para el resultado de la polimerización, y pueden usarse presiones tales como presión atmosférica, la presión autógena del sistema de polimerización y las presiones elevadas.

10 Para evitar la formación de peróxidos, la etapa de polimerización del presente proceso puede realizarse bajo una atmósfera de gas inerte. Ejemplos no limitativos de gases inertes adecuados para su uso aquí incluyen nitrógeno, dióxido de carbono o los gases nobles.

15 La etapa de polimerización de la presente invención puede también realizarse en presencia de hidrógeno en presión de hidrógeno de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 bares.

20 El proceso de la invención puede realizarse de manera continua, o con una o más etapas del proceso realizándose mediante lotes.

25 La reacción de polimerización puede realizarse en reactores convencionales o montajes de reactor adecuados para procesos continuos en una modo de suspensión o de lecho fijo, por ejemplo, en reactores de ciclo continuo o reactores agitados en el caso de un proceso de suspensión o en reactores de tubo o reactores de lecho fijo en el caso de un proceso de lecho fijo. Un reactor continuo de tanque agitado (RCTA) es deseable debido a la necesidad de una buena mezcla en el presente proceso, especialmente cuando los productos se producen en un modo de un único paso.

30 Cuando se usa un aparato reactor de polimerización continua, el catalizador, si se desea, puede pre-tratarse después de haberse introducido en el reactor o reactores. Ejemplos de pre-tratamientos de catalizador incluyen secado por medio de gases, por ejemplo aire o nitrógeno, que se han calentado a 80-200 °C o, en el caso de catalizadores soportados que contienen un cantidad catalíticamente activa de al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno, pre-tratamiento con un agente reductor como el desvelado en DE 19641481. El catalizador también puede usarse sin pre-tratamiento.

35 En un proceso de lecho fijo, el aparato reactor de polimerización puede funcionar en el modo en flujo ascendente, esto es, la mezcla de la reacción se transporta desde la parte inferior hacia arriba, o en el modo en flujo descendente, esto es, la mezcla de la reacción se transporta a través del reactor desde la parte superior hacia abajo.

40 El reactor de polimerización puede funcionar usando un único paso sin re-circulación interna del producto, tal como un RCTA. El reactor de polimerización puede también funcionar en el modo de circulación, esto es, la mezcla de polimerización que deja el reactor circula. En el modo de circulación, la proporción de re-ciclo para introducir es inferior a 100:1, por ejemplo inferior a 50:1 o pro ejemplo inferior a 40:1.

45 La alimentación pueden introducirse en el reactor de polimerización usando sistemas de entrega comunes en la práctica actual de ingeniería bien mediante lotes o de manera continua, un método preferente de entrega de la alimentación combina OE y THF como una mezcla líquida introducida en el reactor, por ejemplo un RCTA, de una manera continua junto con los otros ingredientes de alimentación. El compuesto que contiene hidrógeno reactivo y corrientes recicladas de ECO se miden independientemente o en forma de proporción con el reactor. Parte de la corriente abajo separada de la corriente entera reciclada rica en THF del reactor de polimerización puede usarse en lugar de parte de la alimentación sola de THF. Los rangos de OE en la alimentación son desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40% de peso, por ejemplo desde aproximadamente 10 a aproximadamente 30% de peso. Los rangos de THF en la alimentación son desde aproximadamente 10 a aproximadamente 98% de peso, por ejemplo desde aproximadamente 20 a aproximadamente 88% de peso. Los rangos de ECO en la alimentación son desde 0 (antes de reciclar la corriente abajo separada de la corriente de ECO) a aproximadamente 20% de peso, por ejemplo, desde aproximadamente 3 a aproximadamente 15% de peso. Los rangos de glicoles de copoliéster de cadena corta lineal en la alimentación son desde 0 (antes de reciclar la corriente abajo separada de la corriente de ECO) a aproximadamente 5% de peso. Los rangos del compuesto que contiene hidrógeno reactivo son desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% de peso como agua, por ejemplo, desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2% de peso.

50 Si la polimerización se ha realizado en el modo de suspensión, la mayor parte del catalizador de polimerización requiere separación de la mezcla del producto de polimerización en el tratamiento mediante reacción química del resultado de la etapa de polimerización, por ejemplo, mediante filtración, decantación o centrifugación. En otras palabras, el producto resultante de la polimerización puede pasar directamente a la etapa de separación de THF o dímero de óxido de alquileno de la mezcal del producto de polimerización, u opcionalmente puede tratarse primero para eliminar cualquier sustancia fina del catalizador o productos corriente abajo del catalizador antes de pasar a la etapa de separación. Si la polimerización se ha realizado en un modo de lecho fijo, el resultado de la etapa de polimerización puede pasar directamente a la etapa de separación, u opcionalmente puede tratarse primero para eliminar cualquier sustancia fina del catalizador o productos de corriente abajo del catalizador antes de pasar a la etapa de separación.

La concentración molar de óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, en el producto de glicol de copoliéster de la etapa de reacción de polimerización es desde aproximadamente 15 a aproximadamente 60% moles. La concentración del glicol de copoliéster en la corriente del producto en la etapa de reacción de polimerización es inferior a aproximadamente 75% de peso.

5 La etapa de b) separar una mayoría del THF y dímero de óxido de alquileo, y el óxido de alquileo, de la mezcla del producto de polimerización puede realizarse bien mediante lotes o de manera continua. Con mayoría de THF y dímero en esta etapa se quiere decir desde al menos aproximadamente 98% de peso a aproximadamente 100% de peso, por ejemplo al menos aproximadamente 99% de peso. La separación se realiza mediante destilación que separa la mayoría del THF, el óxido de alquileo, el dímero de óxido de alquileo y cualquier calentador inferior tal como acetaldehído o 2-metil-1,3-dioxolano de la mezcla del producto de polimerización. La separación del THF en esta etapa puede realizarse en principio en una etapa de destilación, o puede realizarse en una pluralidad de etapas de destilación, por ejemplo, dos o tres etapas de destilación seguidas de una etapa de desprendimiento. Es ventajoso realizar las etapas de destilación bajo presiones diferentes.

10 15 La configuración de la operación de separación depende del óxido de alquileo y el compuesto o compuestos que contienen átomos de hidrógeno usados en la etapa de polimerización. Dependiendo de la tarea de separación, los posibles aparatos de destilación son columnas o evaporadores apropiados tales como evaporadores de película descendente o evaporadores de película fina. Puede ser ventajoso usar columnas de bandeja o empaquetadas.

20 25 A continuación se desvelan con más detalles varias realizaciones no limitativas para la separación de THF y dímero de óxido de alquileo de la mezcla del producto de polimerización cuando se usa THF, óxido de etileno (OE) y agua en la etapa de polimerización.

30 35 40 45 La eliminación de la mayor parte del THF no reaccionado en presión casi atmosférica (por ejemplo, a 450-900 mm) puede realizarse en un evaporador rápido de circulación que funciona de manera continua. La mezcla del producto de polimerización, que opcionalmente se ha filtrado para eliminar cualquier sustancia fina del catalizador o productos corrientes abajo del catalizador, se introduce en un evaporador rápido por medio de una corriente caliente de circulación en el lado cercano a la parte superior del evaporador donde se proyecta. La mezcla del producto de polimerización de la etapa a) normalmente tiene un contenido de THF de desde aproximadamente 5% de peso a aproximadamente 30% de peso, dependiendo de la temperatura de operación y de la presión seleccionada. El contenido de agua generalmente no es superior a aproximadamente 150 ppm, el contenido de óxido de alquileo, por ejemplo EO, es desde aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 500 ppm, y la concentración de 2-metil-1,3-dioxolano es desde aproximadamente 200 ppm a aproximadamente 1500 ppm. Otros compuestos tales como glicol de etileno (típicamente desde aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 1000 ppm) y 1,4-butanodiol (típicamente desde aproximadamente 30 ppm a aproximadamente 300 ppm) también están presentes. A una temperatura de circulación en la parte superior de desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 160 °C y una temperatura en la parte inferior desde desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo, desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 120 °C, la mayor parte del agua, óxido de alquileo, por ejemplo, OE y acetaldehído en mezcla con THF se destila a través de 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%, puede volver posteriormente a la etapa de polimerización después de la purificación, por ejemplo, mediante destilación. La mezcla del producto crudo obtenida como residuo de destilación en la parte inferior del evaporador comprende glicol de copoliéster, ECO, THF, dímero del óxido de alquileo, por ejemplo, 1,4-dioxano y otros calentadores bajos.

50 Como alternativa, la eliminación de la mayor parte del THF no reaccionado a presión atmosférica puede realizarse en un evaporador de película fina o columna de destilación, por ejemplo en un evaporador de película descendente, que funciona desde aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C, por ejemplo desde aproximadamente 120 °C a aproximadamente 180 °C. La composición de la fracción de THF obtenida como destilado y la de la mezcla del producto crudo obtenida como residuo de destilación corresponden a las descritas anteriormente.

55 60 65 El residuo de destilación obtenido de la primera etapa de destilación se libera posteriormente de la mayor parte de THF residual bajo presión reducida, por ejemplo en un segundo evaporador rápido de circulación que funciona aproximadamente desde 100 °C a aproximadamente 150 °C (por ejemplo a aproximadamente 120 °C) y desde aproximadamente 80 mm Hg a aproximadamente 160 mm Hg (por ejemplo a aproximadamente 130 mm Hg) con la temperatura de circulación desde aproximadamente 2 °C a aproximadamente 5 °C más alta que la temperatura del elevador. El producto crudo que sale de la segunda etapa de recuperación contiene generalmente menos de aproximadamente 10 ppm de OE, menos de aproximadamente 50 ppm de agua, menos de aproximadamente 200 ppm de 2-metil-1,3-dioxano, menos de aproximadamente 3000 ppm de 1,4-dioxano y menos de aproximadamente 1,5% de peso de THF. Toda o parte de la fracción de THF obtenida como destilado, que comprende predominantemente THF, tal como por ejemplo aproximadamente 99% puede volver a la etapa de polimerización después de purificación en la columna de destilación.

5 Para reducir el resto de THF y dímero, por ejemplo, 1,4-dioxano, puede emplearse una tercera etapa que usa vacío ultrabajo, por ejemplo inferior a 3 torr, o desprendimiento con gas inerte, por ejemplo con nitrógeno. La tercera etapa puede usar evaporadores de película fina, evaporadores de película limpiada, contactores de disco o rosca o columnas empaquetadas. Por ejemplo, cuando se usa desprendimiento con nitrógeno en una columna empaquetada con nitrógeno a aproximadamente 170 °C introducido en la parte inferior y el producto crudo a aproximadamente 120 °C introducido en la parte superior, el producto crudo que sale de la parte inferior de la columna puede solamente haber bajado 1 o 2 °C, por ejemplo, a aproximadamente 118 °C – 119 °C. El contenido de OE y agua generalmente será inferior a aproximadamente 1 ppm, la concentración de THF inferior a aproximadamente 40 ppm, y la concentración de 1,4-dioxolano inferior a aproximadamente 250 ppm. Otros compuestos de alta ebullición como glicol de etileno y 1,4-butanodiol se reducirán ligeramente pero seguirán estando principalmente en el producto crudo.

15 Después de que una mayoría del THF y el dímero de óxido de alquileo se hayan separado de la mezcla del producto de polimerización para producir una mezcla de producto crudo que comprende ECO, glicol de copoliéter y glicol de copoliéter de cadena corta lineal, la mezcla del producto crudo puede tratarse para eliminar cualquier sustancia fina del catalizador o productos corriente abajo del catalizador antes de pasar a la etapa de separación de al menos una parte del ECO de la mezcla del producto crudo.

20 Una o ambas de la mezcla del producto de polimerización y la mezcla del producto crudo pueden tratarse para eliminar cualquier sustancia fina del catalizador o productos corriente abajo del catalizador que pueden resultar, por ejemplo, de la abrasión o de la filtración del catalizador durante el pre-tratamiento o durante la polimerización. Ejemplos de estos incluyen un catalizador finamente dividido, suspendido o emulsionado y desgastado que comprende un catalizador sin variaciones, el soporte del catalizador y/o el componente del catalizador activo. En el caso de catalizadores soportados que comprende un material oxidico de soporte al que se ha aplicado compuestos de molibdeno o tungsteno que contienen oxígeno o mezclas de tales compuestos como compuestos catalíticamente activos, el material desgastado es por lo tanto un catalizador sin variaciones, un material de soporte y/o componentes de molibdeno o tungsteno que contienen oxígeno activo. Los productos corriente abajo del catalizador son, por ejemplo, cationes o aniones disueltos de los componentes activos, por ejemplo, cationes de tungsteno o molibdeno o aniones de molibdato o tungstato. En el caso de intercambiadores iónicos que contienen grupos de ácido sulfónico, por ejemplo Nafion®, el producto de corriente abajo puede incluir iones de fluoruro y/o ácidos sulfónicos; en el caso de óxidos de metal dopados con sulfato, el producto de corriente abajo puede incluir ácido sulfúrico y/o cationes o aniones metálicos.

35 Aunque la cantidad de tal catalizador y/o productos corriente abajo del catalizador es pequeña y generalmente no excede el 0,1% de peso, por ejemplo 0,01% de peso, en base al resultado de la etapa de polimerización, este material debería eliminarse o de otra manera permanecería en el glicol de copoliéter y cambiaría los datos de especificación y de este modo las propiedades del producto de glicol de copoliéter.

40 El catalizador y/o productos corriente abajo del catalizador pueden separarse de la mezcla del producto de polimerización y/o de la mezcla del producto crudo mediante filtración, por ejemplo mediante ultrafiltración, adsorción sobre adsorbentes sólidos, por ejemplo carbono activado y/o por medio de intercambiadores iónicos, por ejemplo tamices moleculares que tienen tamaños de poros de 3 a 10 angstroms. La adsorción sobre adsorbentes sólidos también puede combinarse con neutralización usando ácidos o bases.

45 La separación en la etapa c) de al menos una parte, tal como desde aproximadamente 4 a aproximadamente 30% de peso, por ejemplo desde aproximadamente 4 a aproximadamente 20% de peso del ECO de la mezcla del producto crudo, y desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de peso, por ejemplo desde aproximadamente 1 a aproximadamente 8% de peso del glicol de copoliéter de cadena corta lineal de la mezcla de producto crudo de la etapa b) para producir una corriente ECO que comprende ECO y un glicol de copoliéter de cadena corta lineal, y una corriente de producto que comprende desde aproximadamente 60 a aproximadamente 95% de peso, por ejemplo desde aproximadamente 72 a aproximadamente 95% de peso, el glicol de copoliéter puede realizarse en la práctica mediante destilación usando un aparato convencional de destilación a presión reducida. Por ejemplo, la destilación puede realizarse mediante lotes de un aparato de destilación de lotes, sin rectificación. Los aparatos de destilación de corto recorrido, por ejemplo evaporadores de película convencionales con distribución mecánica de superficie o distribución automática, son ventajosos. En el caso de los evaporadores de película, el procedimiento continuo es generalmente preferente, mientras que la destilación de un aparato de destilación de lotes se realiza mediante lotes en la mayoría de los casos. Los evaporadores rápidos también son adecuados para separar el ECO. En estos aparatos, la energía de evaporación necesaria se introduce en el producto en forma de calor sensible, después del cual el producto se deja en un recipiente adecuado bajo presión reducida. Durante este procedimiento, el ECO presente en el mismo se evapora. La destilación puede reforzarse mediante desprendimiento adicional con un gas inerte, tal como nitrógeno o vapor supercalentado. Para este fin, son útiles los evaporadores de película fina disponibles, los evaporadores de película descendente y/o unidades de destilación de corto recorrido.

65 En esta etapa de separación c), ECO y glicoles de copoliéter de bajo peso molecular que tiene un peso molecular medio de desde aproximadamente 200 a aproximadamente 700 daltons se separan en al menos una

etapa de destilación a una presión de desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente e 130 μ bares, o por ejemplo desde aproximadamente 10 a 70 μ bares, y a una temperatura de desde aproximadamente 180 °C a aproximadamente 280 °C, por ejemplo desde aproximadamente 200 °C a aproximadamente 250 °C, o por ejemplo desde aproximadamente 210 °C a aproximadamente 250 °C, y se aíslan glicoles de copoliéter que tienen un peso molecular medio de desde aproximadamente 650 daltons a aproximadamente 5000 daltons.

En la etapa d) una mayoría, tal como más de aproximadamente 50% de peso, por ejemplo desde más de aproximadamente 50% de peso a aproximadamente 100% de peso, de la corriente de ECO de la etapa c) se recicla a la etapa de polimerización a).

En referencia más particular a los dibujos, la Fig. 1 muestra una realización de la presente invención donde la carga de alimentación que comprende, por ejemplo, 13,0 partes de OE, 73,6 partes de THF y 0,4 partes de agua entra en el reactor de polimerización 10, que contiene, por ejemplo, 8 partes de catalizador, por medio de la línea 1. La mezcla del producto de polimerización sale del reactor 10 y entra en el sistema de filtración 11 por medio de la línea 2. El efluente del sistema de filtración 11 entra en el sistema de separación 20 por medio de la línea 3. Desde el sistema de separación 20 la mayoría del THF y el dímero del producto y los compuestos de baja ebullición valen por medio de la línea 5, mientras que la mezcla del producto crudo que comprende ECO, glicoles de copoliéter de cadena corta lineal y producto de glicol de copoliéter salen por medio de la línea 4. La composición de la línea 4 entra en el sistema de filtración 21 y la composición filtrada entra en el sistema de separación 30 por medio de la línea 6. La línea 7 desde el sistema de separación 30 comprende una corriente de ECO que comprende ECO y glicol de copoliéter de cadena corta lineal. Una parte de la corriente de ECO recuperada (por ejemplo, 13 partes), en la línea 8 se introduce en el reactor de polimerización 10 por medio de la línea 9.

La Fig. 2 muestra otra realización de la presente invención donde la carga de alimentación que comprende, por ejemplo, 13,0 partes de OE, 73,6 partes de THF y 0,4 partes de agua entra en el reactor de polimerización 100, que contiene, por ejemplo, 8 partes de catalizador, por medio de la línea 31. La mezcla del producto de polimerización sale del reactor 100 y entra en el sistema de filtración 101 por medio de la línea 32. El efluente del sistema de filtración 101 entra en el sistema de separación 120 por medio de la línea 33. Desde el sistema de separación 120 la mayoría del THF y el dímero del producto y los compuestos de baja ebullición valen por medio de la línea 35, mientras que la mezcla del producto crudo que comprende ECO, glicoles de copoliéter de cadena corta lineal y producto de glicol de copoliéter salen por medio de la línea 34. La composición de la línea 35 entra en el sistema de separación 140 y el dímero de producto, los compuestos de baja ebullición y algo de THF salen al sistema de separación 140 por medio de la línea 36, mientras que el THF separado sale del sistema separador 140 por medio de la línea 37 además de la línea 31. La composición de la línea 34 entra en el sistema de filtración 121 y la composición filtrada entra en el sistema de separación 130 por medio de la línea 38. La línea 39 desde el sistema de separación 130 comprende el glicol de copoliéter de cadena corta lineal y la línea 40 del sistema de separación 130 comprende una corriente de ECO que comprende ECO y glicol de copoliéter de cadena corta lineal. Una parte de la corriente de ECO recuperada (por ejemplo, 13 partes), en la línea 40 se introduce en el reactor de polimerización 100 por medio de la línea 41.

Los siguientes Ejemplos demuestran la presente invención y su capacidad de uso. La invención es capaz de otras y diferentes realizaciones, y sus varios detalles son capaces de modificaciones en varios aspectos aparentes, sin partir del alcance y espíritu de la presente invención. Por consiguiente, los Ejemplos son considerados como ilustrativos por naturaleza y no como restrictivos.

Materiales

Se obtuvo THF de Chemcentral. OE se compró en ARC Specialty Products y se usó sin más purificación. La resina de ácido sulfónico perfluorada NR50 Nafions® se obtuvo en E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Delaware, USA, y se hidrotató (pre-trató) como se ha indicado anteriormente. La ayuda del filtró se compró en Aldrich Chemical y se usó agua desionizada.

A menos que se indique lo contrario, en los siguientes Ejemplos el material usado como "alimentación de ECO" fue un material compuesto que se había obtenido previamente como destilado de una destilación de corto recorrido o muestras de glicol de copoliéter crudo filtrado. La alimentación de ECO contenía 92,7% de peso de éteres cíclicos oligoméricos (rango de PM de desde 188 a 404 daltons) y 7,3% de peso de glicoles de copoliéter de cadena corta lineal.

Método analítico

La conversión a copolímeros se define mediante el porcentaje de peso de no-volátiles en la mezcla del producto crudo recogida de la salida del reactor, que se midió mediante una eliminación en horno de vacío (130 °C y aproximadamente 200 mmHg) de los volátiles en la mezcla del producto crudo.

Tanto el peso molecular como la incorporación porcentual de óxido de alqueno se midieron mediante ¹H NMR por método ASTM D 4875. El peso molecular puede también determinarse mediante titulación de grupos

5 finales de hidroxilo por método ASTM E 222.

Los contenidos de glicol de cadena corta y ECO se determinaron mediante cromatografía e gas 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, después aumentó 20° C/minuto a 250 °C, se mantuvo a 250 °C durante 22,5 minutos, después se redujo a 50 °C. La dilución de la muestra fue 1:4 por peso con tolueno; y el tamaño de inyección e muestra fue 1 microlitro.

La determinación de %ECO hecho y la incorporación de %ECO en el polímero se determinó para todos los ejemplos de la siguiente manera: para el Ejemplo 1 analizado más abajo, el análisis de la mezcla de salida del reactor mostró que la conversión total fue 59,0%, los oligómeros de bajo peso molecular que se habían eliminado mediante la unidad de destilación de corto recorrido fue 18,51%, el peso molecular del producto final fue 2612 g/mol y la incorporación de ECO en el producto alcanzó 40,7 mol%. El %ECO en el producto = %ECO en el producto final, definido como glicol de copoliéster + ECO multiplicado por la conversión total = 18,51% X (59,0%/100) = 10,92%. Por lo tanto, el %ECO neto hecho en el reactor = %ECO en el producto menos %ECO en la alimentación = 10-92% - 12,42% = -1,50%. Ya que el ECO neto hecho es inferior a cero, ECO generado más 1,50% adicional se incorporó a la estructura de glicol de copolímero.

El número de hidroxilo se determinó mediante titulación de grupos finales de hidroxilo por el método ASTM E 222.

El color de APHH de los productos se determinó por el método ASTM D 4890.

La polidispersidad se determinó mediante GPC, que se realizó con una cromatografía líquida HP 1090 serie II con una columna Waters Ultrastayragel 500 Å. THF se usó como eluyente. Se usaron estándares de poliestireno y PTMEG para calibración. La polidispersidad se calculó como la proporción entre el Pm/Nm.

El peso equivalente de agua en los glicoles de copoliéster de cadena pequeña lineal se determinó usando mediciones de número de hidroxilo como se ha analizado anteriormente. Esto es necesario para hacer ajustes en la cantidad de agentes terminador de cadena para conseguir el peso molecular deseado del producto de copolímero. Para el Ejemplo 1 más abajo, el peso molecular medio del ECO y los polioles de cadena corta reciclados en la alimentación fue 3093 g/mol. El equivalente de agua se calculó de la siguiente manera: 1580 gramos ECO y polioles de cadena corta dividido por 3093 g/mol y multiplicado por 18g/mol = 9.347 gramos de agua.

35 EJEMPLOS

Todas las partes y porcentajes son por peso a menos que se indique lo contrario.

40 Pre-acondicionamiento del catalizador

Antes de usares en los experimentos de polimerización descritos más abajo, 90 gramos (base seca) de catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico que se había hidrotratado como se ha indicado anteriormente, y 14 gramos de agua se cargaron en un sistema reactor RCTA de un litro cubierto de acero inoxidable. El catalizador se acondicionó introduciendo 4,8% de peso de OE y 0,24% de peso de THF durante 24 horas a 58 °C con un tiempo de retención de 1,5 horas. El catalizador después se trató con la misma alimentación durante 18 horas a 60 °C con un tiempo de retención de 1,2 horas. La alimentación después se paró y el sistema reactor se dejó enfriar hasta aproximadamente 30 °C. El catalizador se descargó, filtró, agitó con THF y después se secó en un embudo de Buckner en condiciones de ambiente bajo la extracción de vacío propio. Después del secado, el catalizador contenía 1,5% de peso de volátiles como se determinó al secar con horno el catalizador a 130 °C.

50 Ejemplo 1

Una mezcla líquida de 1580 gramos de ECO y polioles de cadena corta y 33,1 gramos de agua desionizada se cargó en 8490 gramos de THF en un recipiente de 5 galones libre de aire equipado con un agitador y un equipo de 3 deflectores. El agitador se energizó y se añadieron 1616 gramos de OE a la solución de THF con agua fría suministrada al recipiente. Después de 0,5 horas de mezcla, la mezcla se transfirió a un tanque de transferencia de mezcla de 4 galones. La mezcla de alimentación se introdujo en un tanque de suministro, hecho inerte con nitrógeno en el espacio libre, y se introdujo en un sistema reactor RCTA de 0,5 litros cubierto de acero inoxidable usando una bomba dosificadora. El agitador en el reactor se equipó con un único equipo de impulsores ajustados a 45 grados para proporcionar bombeo descendente de los contenidos del reactor. La alimentación líquida entró a la misma altura que el impulsor inferior.

El sistema reactor de 0,5 litros cubierto se cargó con 44 gramos del catalizador de resina de ácido perfluorosulfónico. El reactor se llenó con una solución de 0,4% de peso de agua desionizada y 99,6% de peso de THF. La mezcla del reactor se calentó a 68 °C a agitación a 500 rpm y presión de nitrógeno de 40 psig mientras se añadió una solución de alimentación a 160 gramos/hora para dar un tiempo de retención de 3 horas. La solución de

alimentación comprendía 13,79% de peso de óxido de etileno, 12,42% de peso de ECO, 0,97% de peso de glicol de copoliéter de cadena corta lineal, 0,369% de peso de agua desionizada y el resto de THF. El peso molecular medio del ECO añadido como alimentación reciclada fue 3093 daltons para un equivalente de agua de 9,347 gramos de agua. También se representó el contenido de agua de la alimentación de ECO y THF que fueron 93 y 89 ppm, respectivamente. Se alcanzó una condición de estado estacionario después de aproximadamente 8 giros en el reactor, como lo evidenció la conversión porcentual constante en base al peso de la muestra después de la roto-evaporación y por el peso molecular constante del producto de glicol de copoliéter.

El % de peso de OE y dioxano en el producto crudo se determinó por GC en una muestra recogida después de la salida del reactor.

El producto del experimento (tanto el material en estado estacionario como el material en estado no estacionario) se mantuvo como una muestra individual y se evaporó mediante rotación para eliminar los volátiles. La muestra roto-evaporada se caracterizó después para determinar el % de nivel de conversión, contenido de ECO y el color de APHA.

Después de la roto-evaporación, la muestra se filtró. Se añadió la ayuda del filtro (Celpure® 300) al papel de filtro y a la muestra. Después la muestra se introdujo en una unidad de destilación de corto recorrido (unidad de 2 a 4 pulgadas de Pope Scientific). Las condiciones fueron 190 °C temperatura de pared, vacío a 0,1 torr y con una velocidad de alimentación de 300 a 500 g/h. Después de la destilación de corto recorrido, el residuo, el glicol de copoliéter, se caracterizó para contenido de ECO, PM y % moles de OE incorporado. El destilado, el ECO, se analizó para contenido de glicol de de cadena corta.

El análisis de la mezcla de la salida del reactor de polimerización mostró que la conversión total fue 59,0% de peso, la cantidad de oligómeros de bajo peso molecular eliminador por la etapa de destilación de corto recorrido fue 18,51% de peso, el peso molecular del producto final de glicol de copoliéter fue 2612 daltons y la incorporación de EO fue 40,7% moles. La polidispersidad del glicol de copoliéter fue 2,094 y el color fue 41 unidades de APHA. El ECO producido e incorporado en el glicol de copoliéter se calculó como se ha indicado anteriormente.

Para determinar cuánta agua se usó en la alimentación de éste y los siguientes experimentos, fue necesario representar el agua equivalente contenida en el ECO/componente de alimentación de glicol de cadena corta como se ha indicado anteriormente.

Ejemplos 2-12

Se realizaron experimentos adicionales con las condiciones de reacción indicadas en la Tabla B de manera similar usando el mismo lote de catalizador que ya estaba en el reactor. Cuando se cambió de un conjunto de condiciones a otro, una condición de estado de estado estacionario se alcanzó típicamente después de aproximadamente 8 giros en el reactor. Las características del producto para estos experimentos adicionales se dan en la Tabla C.

Ejemplo 13

El ejemplo 13 se realizó con el fin de usar, como alimentación ECO, el ECO que se ya había estado a través del proceso al menos un ciclo adicional. Para el Ejemplo 13, las fracciones de ECO obtenidas de la destilación de corto recorrido del producto de los Ejemplos 1,6 y una vuelta anterior bajo condiciones similares fueron compuestas y se usaron como la alimentación de ECO. La alimentación de ECO en el Ejemplo 13 contenía 96,8% de peso de ECO (rango de PM de desde 188 a 404 daltons) y 3,2% de peso de glicol de copoliéter de cadena corta lineal. El Ejemplo 13 se realizó con el mismo lote de catalizador bajo las condiciones mostradas en la Tabla B y dieron un producto con características como las mostradas en la Tabla C.

ES 2 525 364 T3

Tabla B. Condiciones de Polimerización
(Nota: ECO y glicol de cadena corta lineal estuvieron en el mismo material de alimentación)

Ejemplo #	% Peso OE en alimentación	% Peso ECO en alimentación	% Peso glicol de cadena corta lineal en alimentación	% Peso de agua libre añadida en la alimentación	Tiempo de retención (horas)	Temperatura del reactor (°C)
2	4,80	16,56	1,29	0,247	2,0	62,1
3	4,80	16,56	1,29	0,247	1,2	72,4
4	5,90	13,52	1,05	0,301	1,2	61,7
5	5,90	13,52	1,05	0,301	2,0	72,4
6	13,79	12,42	0,97	0,369	3,0	67,5
7	26,89	11,04	0,86	0,670	3,5	62,4
8	26,89	11,04	0,86	0,670	6,0	62,1
9	26,96	5,52	0,43	0,669	6,0	62,4
10	26,96	5,52	0,43	0,669	3,5	72,4
11	37,35	25,05	1,95	0,813	4,0	62,5
12	37,35	25,05	1,95	0,813	5,5	56,3
13	13,80	12,91	0,59	0,369	3,0	67,4

Tabla C. Características del Producto
(Nota: estos resultados son promedios de al menos dos muestras tomadas en un estado estacionario)

Ej#	A*	B*	C*	D*	E*	F*	G*	PM/Mn	Color (APHA)	% Peso ECO hecho o consumido %
2	40,98	0,095	40,49	16,59	31,81	0,55	2104	2,547	67	0,03
3	38,78	0,090	38,89	15,47	33,22	0,18	2019	2,380	46	-1,09
4	40,32	0,110	39,81	16,05	34,04	0,08	1929	2,282	47	2,53
5	41,05	0,106	29,87	12,26	33,98	0,09	2002	2,169	35	-1,26
6	57,96	0,352	19,41	11,25	40,47	0,25	2650	2,167	32	-1,17
7	72,79	1,529	13,35	9,72	52,56	0,12	2076	1,922	32	-1,32
8	73,36	1,571	12,09	8,87	52,08	0,06	2115	1,851	30	-2,17
9	70,76	1,455	8,28	5,86	51,18	0,06	2101	1,849	32	0,34
10	70,20	1,395	7,28	5,11	51,50	0,04	2083	1,839	138	-0,41
11	83,38	4,345	20,37	16,98	64,06	0,09	1772	1,798	157	-8,07
12	83,57	4,476	20,36	17,01	64,29	0,20	1756	1,860	78	-8,04
13	59,05	0,379	18,59	10,98	40,96	0,08	2779	2,218	168	-1,93

*Notas a pie de página:

A* - % de conversión total

B* - % de peso de dioxano en el producto de polimerización

C* - % de peso de ECO en producto después de roto-evaporación

D* - % de "ECO fuera"

E* - % moles de OE incorporado en copoliéter

F* - % de peso de ECO en glicol de copoliéter

5 G* - PM de glicol de copoliéter final

Quando aquí se enumeran límites numéricos inferiores y límites numéricos superiores, se contemplan rangos desde cualquier límite inferior a cualquier límite superior.

10

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar glicol de copoliéster que tiene un peso molecular medio, como se mide mediante ^1H NMR de acuerdo con ASTM D 4875, de desde 650 daltons a 500 daltons que comprende las etapas de:

a) polimerizar tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo a una temperatura de desde 50 °C a 80 °C para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende éteres cíclicos oligoméricos, glicol de poliéster, al menos un dímero del óxido de alquileo, glicol de copoliéster de cadena corta lineal 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 de producto crudo que comprende éteres cíclicos oligoméricos, glicol de copoliéster y glicol de copoliéster de cadena corta lineal;

c) separar al menos una parte de los éteres cíclicos oligoméricos y el glicol de copoliéster de cadena corta lineal de la mezcla de producto crudo de la etapa b) para producir una corriente de ECO que comprende éteres cíclicos oligoméricos y glicol de copoliéster de cadena corta lineal, y una corriente de producto que comprende glicol de copoliéster; y

d) reciclar al menos una parte de la corriente de ECO de la etapa c) para la etapa de polimerización a);

donde dicho glicol de copoliéster es un copolímero de tetrahidrofurano y al menos un óxido de alquileo, y donde el término éter cíclico oligomérico excluye el dímero del óxido de alquileo.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de poli(tetrametileno-co-etilenoéster) glicol que tiene un peso molecular medio, como se mide mediante ^1H NMR de acuerdo con ASTM D 4875, de desde 650 daltons a 500 daltons que comprende las etapas de:

a) polimerizar tetrahidrofurano y un óxido de alquileo en presencia de un catalizador ácido y al menos un compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo seleccionado del grupo consistente en agua, 1,4-butanodiol, poli(tetrametileno éter) glicol que tiene un peso molecular de desde 130 daltons a 400 daltons y poli(tetrametileno-co-etilenoéster) glicol que tiene un peso molecular de desde 130 daltons a 400 daltons, a una temperatura de desde 50 °C a 80 °C para producir una mezcla de producto de polimerización que comprende éteres cíclicos oligoméricos, poli(tetrametileno-co-etilenoéster) glicol, 1,4-dioxano, glicol de copoliéster de cadena corta lineal y tetrahidrofurano;

b) separar una mayoría del tetrahidrofurano y el 1,4-dioxano de la mezcla de producto de polimerización de la etapa a) para producir una mezcla de producto crudo que comprende éteres cíclicos oligoméricos, poli(tetrametileno-co-etilenoéster) glicol y glicol de copoliéster de cadena corta lineal;

c) separar al menos una parte de los éteres cíclicos oligoméricos y glicol de copoliéster de cadena corta lineal de la mezcla de producto crudo de la etapa b) para producir una corriente de ECO que comprende éteres cíclicos oligoméricos y glicol de copoliéster de cadena corta lineal, y una corriente de producto que comprende poli(tetrametileno-co-etilenoéster) glicol; y

d) reciclar al menos una parte de la corriente de ECO de la etapa c) para la etapa de polimerización a).

3. El proceso de la reivindicación 1 donde el óxido de alquileo se selecciona del grupo consistente 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 combinaciones de los mismos.

4. El proceso de la reivindicación 1 donde el compuesto que contiene átomos de hidrógeno reactivo se selecciona del grupo consistente en agua, 1,4-butanodiol, poli(tetrametileno éter) glicol que tiene un peso molecular de desde 130 daltons a 400 daltons, glicoles de copoliéster que tienen un peso molecular de desde 130 daltons a 400 daltons y combinaciones de los mismos.

5. El proceso de la reivindicación 1 donde el catalizador ácido se selecciona del grupo consistente en zeolitas opcionalmente activadas mediante tratamiento ácido, dióxido de zirconio dopado con sulfato, catalizadores soportados que comprende al menos un compuesto de molibdeno y/o tungsteno que contiene oxígeno catalíticamente activo o una mezcla de tales compuestos aplicados a un soporte oxidico, catalizadores poliméricos que contienen grupos de ácido sulfónico y combinaciones de los mismos.

6. El proceso de la reivindicación 1 donde el tetrahidrofurano comprende además un alquiltetrahidrofurano seleccionado del grupo consistente en 2-metiltetrahidrofurano, 3-metiltetrahidrofurano, 3-etiltetrahidrofurano y combinaciones de los mismos.

7. El proceso de la reivindicación 1 o reivindicación 2 donde la etapa de polimerización a) se realiza en un reactor continuo de tanque agitado.
- 5 8. El proceso de la reivindicación 1 donde la separación de etapa b) comprende al menos una destilación.
9. El proceso de la reivindicación 1 donde la separación de la etapa c) comprende una operación seleccionada del grupo consistente en destilación de corto recorrido, evaporación de película fina, evaporación rápida, desprendimiento con nitrógeno en una columna empaquetada, extracción con disolvente y combinaciones de las mismas.
- 10 10. El proceso de la reivindicación 1 o reivindicación 2 que además comprende reciclar para la etapa de polimerización a) al menos una parte del tetrahidrofurano obtenido en la etapa b).
- 15 11. El proceso de la reivindicación 1 que además comprende separar al menos una parte del dímero de óxido de alquileo obtenido en la etapa b) del tetrahidrofurano obtenido en la etapa b), y opcionalmente reciclar para la etapa de polimerización a) al menos una parte del tetrahidrofurano así obtenido.
- 20 12. El proceso de la reivindicación 1 o reivindicación 2 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 crudo de la etapa b) antes de la etapa c).
- 25 13. El proceso de la reivindicación 1 donde el óxido de alquileo comprende óxido de etileno y el dímero del óxido de alquileo comprende 1,4-dioxano.
14. El proceso de la reivindicación 13 donde la temperatura de la etapa a) es desde 56 °C a 72 °C.
15. El proceso de la reivindicación 12 o reivindicación 13 donde el catalizador es un catalizador polimérico que contiene grupos de ácido sulfónico.
- 30 16. El proceso de la reivindicación 15 donde el catalizador polimérico contiene una resina de ácido perfluorosulfónico.
- 35 17. El proceso de la reivindicación 2 o reivindicación 13 que comprende separar al menos una parte del 1,4-dioxano obtenido en la etapa b) del tetrahidrofurano obtenido en la etapa b), y opcionalmente reciclar para la etapa de polimerización a) al menos una parte del tetrahidrofurano así obtenido.

FIG 1

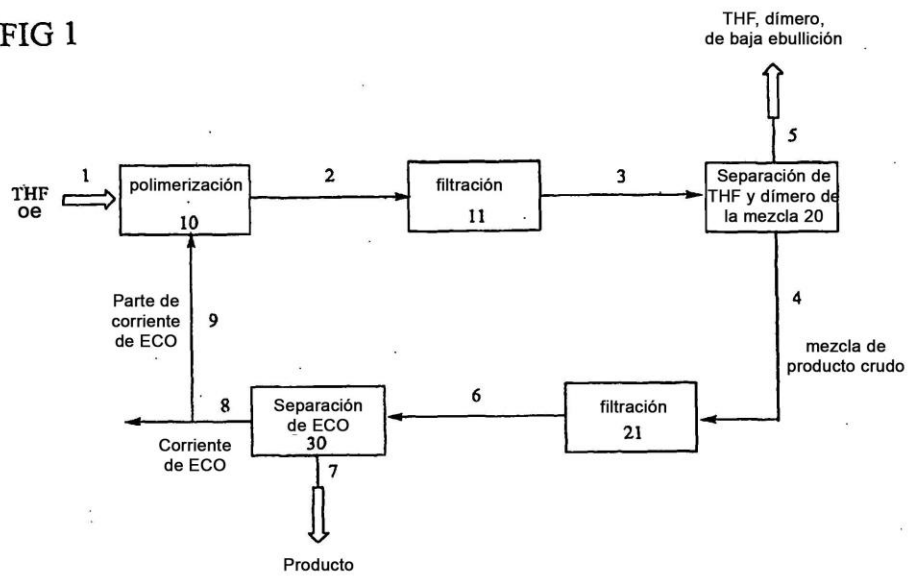


FIG. 2

