

376997



376997

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLAVE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de registro de una Patente de Inven-
 ción que, por veinte años se solicita para España, a favor de la
 entidad KAO SOAP CO., LTD., de nacionalidad jurídica japonesa, re-
 sidente en Tokio (Japón), 5, 1-banchi, 2-chome, Nihonbashi-Bakuro
 cho, Chuo-Ku - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE TETRAHIDROFURANO "

El presente invento se refiere a un nuevo procedimiento para
 la polimerización de tetrahidrofurano. Más particularmente se re-
 fiere a un procedimiento para la polimerización de apertura de ani-
 llo de tetrahidrofurano en presencia de ácido sulfúrico fumante de
 5 una concentración en el alcance desde alrededor de 15% de peso has-
 ta alrededor de 43% de peso como catalizador.

La polimerización de tetrahidrofurano en presencia de un cata-
 lizador catiónico de polimerización, tal como ácido de Lewis o áci-
 do fuerte, ha sido bien conocida. Los poliéteres así obtenidos, es-
 10 tán en estado líquido, de cera o de sólido resinoso de acuerdo con

376997

27 FEB 1951



su grado de polimerización. Sin embargo, con el fin de obtener un polímero teniendo radicales de hidroxilo a ambos extremos terminales de la molécula de polímero, es necesario hidrolizar completamente radicales, tal como cloruro, acetil éster etc. en los extremos terminales de la molécula de polímero, en radicales de hidroxilo después de haberse detenido la polimerización por la adición de agua. Para esta hidrólisis se requieren fuertes condiciones de reacción, que harán que sea complejo el procedimiento de reacción. En el caso de que se use como catalizador el ácido fluorsulfúrico podrían obtenerse fácilmente poliésteres teniendo radicales de hidroxilo a ambos extremos de la molécula de polímero, efectuando la hidrólisis en una condición ácida, pero la coexistencia de ácido fluorhídrico es indeseable en vista del material para construir el aparato de reacción, puesto que requeriría material muy costoso. Además, en la patente alemana N^o 766.208, se describe un procedimiento, en que se polimeriza tetrahidrofurano en presencia de 45% de peso de ácido sulfúrico fumante. Sin embargo, el procedimiento de polimerización de dicha patente alemana causará la carbonización parcial y grave coloración de los polímeros resultantes, y la decoloración del polímero por varios tratamientos posteriores es imposible o muy difícil. Así, los polímeros resultantes no tienen ningún uso práctico.

Se han hecho varios experimentos con el fin de vencer los defectos arriba citados de los procedimientos de la técnica anterior y se ha encontrado que pueden prepararse muy fácilmente polímeros muy incoloros de tetrahidrofurano de modo económico por un procedimiento de reacción mucho más simple y utilizando aparatos de reacción mucho menos costosos, que los convencionales utilizando ácido sulfúrico fumante de una concentración en el alcance desde alrededor de 15% de peso hasta alrededor de 43% de peso, como el catalizador de polimerización.

376997²⁷



Si se usa ácido sulfúrico fumante, de una concentración por encima de 43% de peso, ocurriría grave carbonización y coloración de los polímeros, y la decoloración del polímero es sustancialmente imposible por ningún tratamiento posterior, En particular, si se usa ácido sulfúrico fumante de 45% de peso, que corresponde al ácido piro-sulfúrico ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) se producirán sustancias carbonosas, semejantes al alquitrán, y la eliminación de tales sustancias carbonosas es muy difícil, debido a su naturaleza alquitranada. Así, se obtendrían polímeros teniendo mal color.

Si se usa ácido sulfúrico fumante de una concentración por debajo de 15%, el rendimiento de polimerización resultaría usualmente tan bajo como 30%, aunque dependerá algo de la temperatura de polimerización. Así, esto no es práctico aún cuando el monómero no reaccionado se recuperase y volviese a usar.

Al ejecutar el procedimiento del presente invento, se emplea favorablemente ácido sulfúrico fumante de 28% de peso o ácido sulfúrico fumante de 23% de peso, que es fácilmente obtenible industrialmente. Se ha observado una tendencia a que el rendimiento del polímero se disminuya según se reduce la concentración de SO_3 .

La cantidad del catalizador, que debe utilizarse en el procedimiento del presente invento, podría variarse de acuerdo con la concentración de ácido sulfúrico fumante y la temperatura de polimerización, pero, en general, el alto rendimiento del polímero puede obtenerse con 10 - 40 partes (las partes son de peso, aquí y más abajo) del catalizador por 100 partes del monómero de tetrahidrofurano, y el máximo peso molecular medio del polímero se obtendría con 20 - 30 partes del catalizador por 100 partes del monómero.

La reacción de polimerización se ejecuta poniendo en contacto tetrahidrofurano con el catalizador, en presencia de un disolvente (solución de polimerización) o en ausencia de un disolvente (políme-



376997

rización a granel).

El disolvente de polimerización puede usarse en caso de necesidad, aunque la velocidad de polimerización se rebajará en general en presencia de un disolvente de polimerización. Como disolvente de polimerización pueden usarse aquellos disolventes, que no produzcan influencia notablemente desfavorable sobre la polimerización, tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos halogenados y éteres, que incluyen, por ejemplo, hexano, ciclohexano y 1,2-dicloroetano. En cuanto a la cantidad de los disolventes, no existe ninguna limitación crítica.

La polimerización se ejecuta en general en un recipiente de reacción remplazado con nitrógeno y cerrado herméticamente, pero también puede realizarse en un sistema de reacción abierto, si puede evitarse la penetración de humedad.

La temperatura de polimerización puede seleccionarse en el alcance desde alrededor de -40°C hasta alrededor de 100°C , pero una temperatura desde alrededor de -20°C hasta alrededor de 10°C es preferible. En general, cuanto más alta sea la temperatura, tanto más oscuro será el color del polímero.

La purificación fraccional de los productos polímeros en la polimerización a granel de tetrahidrofurano según el procedimiento del presente invento, puede realizarse como sigue: Después de detener la polimerización por adición de agua, la mezcla de reacción se calienta para recuperar de ello el monómero no reaccionado y después se calienta ulteriormente para mantener la temperatura de la mezcla en el alcance de $90 - 100^{\circ}\text{C}$, completando por ello la hidrólisis de los radicales de éster de ácido sulfúrico en los extremos terminales del polímero. Entonces, se deja enfriar la mezcla de reacción para separar los productos de polímero, teniendo grupos hidroxilo terminales a ambos extremos de las moléculas polímeras, como la capa superior de

376997

27 FEB 1953



aceite, recogiendo la capa de aceite y sometiendo la misma a la neutralización, deshidratación y operación de desalinización para obtener productos polímeros purificados. El monómero no reaccionado, recuperado puede hacerse circular hasta el recipiente de reacción y puede usarse de nuevo.

Los polímeros obtenidos según el procedimiento del presente invento están en la forma de líquido incoloro o sólido ceroso, que pueden usarse como un polioli para la preparación de poliuretano.

El procedimiento del presente invento se ilustrará más abajo a título de ejemplo y en ejemplos comparativos. Las partes y tantos por ciento descritos en estos ejemplos son todos en peso.

Ejemplo 1

En un frasco de cuatro bocas de 300 ml provisto de un agitador, de un termómetro y un condensador de reflujo y un embudo de caída de gotas, se cargan 100 partes de tetrahidrofurano. Se efectúa refrigeración externa de hielo y se mantiene una camisa de nitrógeno. Con suficiente agitación y manteniendo la temperatura entre 0 - 5°C, se añaden a gotas 27 partes de ácido sulfúrico fumante al 28%, a través del embudo goteador durante una hora. Como ésta es una reacción exotérmica bastante violenta, deberá cuidarse durante la adición del catalizador para evitar recalentamiento excesivo por medio de suficiente agitación y refrigeración. La ocurrencia de la polimerización puede reconocerse, puesto que la viscosidad de la mezcla de reacción se incrementa cerca del completamiento del goteo.

Después de haberse completado el goteo, se efectúa la maduración de la mezcla de reacción agitando a 0°C durante una hora. Después de esto, se agregan 200 partes de agua para detener la reacción de polimerización. Se sujeta un tubo de deshidratación al condensador de reflujo y, bajo agitación, la temperatura se aumenta por medio de un baño de agua, y el monómero no reaccionado se recupera a través del tu-



376997

bo de deshidratación. Se continua el calentamiento a 90 - 100°C durante otras dos horas más, agitando, para efectuar la hidrólisis de los radicales extremos terminales del polímero. El baño de agua es alejado y se deja enfriar la mezcla de reacción, por lo que la mezcla de reacción se divide en dos capas. El aceite de la capa superior se separa y se neutraliza el ácido sulfúrico contenido dentro. Después de los tratamientos de deshidratación y desalinización, se obtienen 53,8 partes de diol-poliésteres terminales purificados, teniendo radicales de hidroxilo a ambos extremos de las moléculas de polímero. Los resultados del análisis del polímero obtenido son los siguientes:

	Peso molecular medio, calculado del radical OH terminal.....	1004
15	Peso molecular medio determinado de acuerdo con el método de depresión de presión de vapor.	980
	Color (APHA).....	10


Ejemplo 2

Sustancialmente de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se obtienen 62,2 partes del glicol de poliéter purificado empleando 27 partes de ácido sulfúrico fumante al 40% por 100 partes de tetrahidrofurano. Los resultados del análisis del polímero obtenido son como sigue:

	Peso molecular medio calculado del radical terminal de OH.....	849
25	Peso molecular medio determinado de acuerdo con el método de depresión de la presión de vapor.....	840
	Color (APHA).....	10

Ejemplo 3

30 Sustancialmente de acuerdo con el mismo procedimiento, que en

376997² 

el Ejemplo 1, se obtienen 50,0 partes de glicol poliéter purificado usando 30 partes de ácido sulfúrico fumante al 23% por 100 partes de tetrahidrofurano. Los resultados del análisis del polímero obtenido son como sigue:

5	Peso molecular medio calculado	
	del radical terminal @ OH.....	998
	Peso molecular medio determinado de acuerdo con el método de depresión de la presión de vapor	975
	Color (APHA).....	10

Ejemplo 4

10 Sustancialmente de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se obtienen 61,5 partes del glicol de poliéter purificado utilizando 27 partes de ácido sulfúrico fumante al 42% por 100 partes de tetrahidrofurano. Los resultados del análisis del polímero obtenido son como sigue:

15	Peso molecular medio calculado	
	del radical terminal de OH.....	878
	Color (APHA).....	50

Ejemplo 5

20 Sustancialmente de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, se obtienen respectivamente 62,1 y 46,0 g de poliéter-glicoles purificados utilizando 27 g y 17,6 g de ácido sulfúrico fumante (los contenidos de SO₃ de este último son los mismos que los contenidos de SO₃ de 27 g de ácido sulfúrico fumante al 28%) por 100 g de tetrahidrofurano. Los resultados del análisis de los polímeros obtenidos son como sigue:

25	Cantidad de ácido sulfúrico fumante usado:		
		<u>27 g.</u>	<u>17 g.</u>
	Peso molecular medio calculado del radical terminal OH	866	996
30	Color (APHA)	100	100

376997



Ejemplo 6

En un frasco de cuatro bocas de 500 ml, provisto de un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo de goteo, se cargaron 100 partes de tetrahidrofurano y 30 partes de 1,2-dicloroetano como disolvente. Se efectúa la refrigeración externa del frasco con suficiente agitación y se añadieron a gotas 34 partes de ácido sulfúrico fumante al 28%, a través del embudo de goteo durante más de una hora, manteniendo la temperatura de la mezcla por debajo de -5°C. Después de completado el goteo, la maduración de la mezcla de reacción se efectúa agitando a -5°C a -4°C durante 5 horas. La viscosidad del sistema, después de completar la fase de maduración, es de alrededor de 500 c.p., mientras que si no se utilizase el disolvente, la viscosidad del sistema aumentará por encima de 4.000 c.p. Después de esto, se añadieron 200 partes de agua para detener la reacción de polimerización. Un tubo de deshidratación es unido al condensador de reflujo y, mediante agitación, la temperatura se aumenta por medio de un baño de agua, y el monómero no reaccionado (tetrahidrofurano) y 1,2-dicloroetano se recuperan a través del tubo de deshidratación. El calentamiento es continuado a 90 - 100°C durante dos horas adicionales, bajo agitación, para efectuar la hidrólisis de los radicales finales terminales del polímero. Entonces se conduce la fase de purificación del polímero por sustancialmente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, y se obtienen 55,0 partes del poliéter-glicol purificado. Los resultados del análisis del polímero obtenido son como sigue:

	Peso molecular medio calculado	
25	del radical terminal OH.....	816
	Peso molecular medio determinado de acuerdo con el método de depresión de la presión de vapor.....	810
	Color (APHA).....	10
	Contenido de cloro.....	0

30

Ejemplo comparativo 1

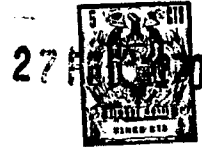
27 FEB 1953



376997

En un frasco de cuatro bocas de 300 ml, provisto de un agitador, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo goteador, se cargaron 100 partes de tetrahidrofurano. Se efectúa refrigeración de hielo exterior y se mantiene la camisa de nitrógeno. Bajo suficiente agitación y manteniendo la temperatura entre 0°C y 5°C, se añadieron 27 partes de ácido sulfúrico fumante al 45% a gotas a través del embudo goteador durante alrededor de una hora. Puesto que ésta es una reacción exotérmica bastante violenta, deberá cuidarse en la adición del catalizador para evitar exceso de calentamiento por medio de suficiente agitación y refrigeración. Simultáneamente con el comienzo del goteo de ácido sulfúrico fumante al 45%, tiene lugar la carbonización parcial de la mezcla de reacción y se observa la incrustación de la pared interior del frasco con sustancias carbonosas. El color en el sistema de reacción se cambia a negro. La ocurrencia de la polimerización puede reconocerse, puesto que la viscosidad de la mezcla de reacción es incrementada cerca del completamiento del goteo. Después de haber completado el goteo, la maduración de la mezcla de reacción se efectúa por agitación a 0°C durante una hora.

Después de esto se añaden 200 partes de agua para detener la polimerización de reacción. Se une un tubo de deshidratación al condensador de reflujo y, bajo agitación, la temperatura se aumenta por medio de un baño de agua y se recupera el tetrahidrofurano monómero, no reaccionado, a través del tubo de deshidratación. Se continúa el calentamiento durante dos horas adicionales a 90 - 100°C bajo agitación para efectuar la hidrólisis de los radicales extremos terminales del polímero. El baño de agua es quitado y la mezcla de reacción se deja enfriar, por lo que la mezcla de reacción es dividida en dos capas. Ambas capas superior e inferior son de color negro-castaño. La capa superior de aceite es separada y se neutraliza el ácido sulfúrico contenido en la misma. Después de los tratamientos de deshi-



376997

dratación y desalinización, se obtuvieron 45,3 partes de poliéteres purificados, teniendo radicales de hidroxilo a ambos extremos de las moléculas de polímero. En adición se recogieron 4,9 partes de sustancias carbonosas. Los resultados del análisis del polímero obtenido son como sigue:

Peso molecular medio calculado	
del radical terminal OH.....	1427
Color (Gardner).....	11

Los productos polímeros no pueden ser utilizados como materiales de partida para la preparación de un poliuretano, puesto que un color por debajo de 100 (APHA) se requiere para la preparación de poliuretano.

Ejemplo comparativo 2

Sustancialmente de acuerdo con el mismo procedimiento que en el Ejemplo comparativo 1, la reacción se realiza usando 27 partes de ácido sulfúrico fumante a 50% por 100 partes de tetrahidrofurano. Se obtienen 47,7 partes de poliéter-glicol purificado. Se obtienen 8,0 partes de sustancias carbonosas. Los resultados del análisis del polímero obtenido son como sigue:

Peso ^{medio} /molecular calculado	
del radical terminal OH.....	1029
Color (Gardner).....	6

El hecho de que el color del polímero obtenido en este ejemplo comparativo, en que se usa ácido sulfúrico fumante al 50%, sea mejor que aquel en el ejemplo comparativo 1, en que se usa ácido sulfúrico fumante al 45%, se considera que se debe al hecho de que la carbonización en este Ejemplo comparativo 2 es grave y las sustancias carbonosas son quemadas completamente y por consiguiente, la separación de dichas sustancias carbonosas en la sucesiva fase de filtración se efectúa bien. Sin embargo, la cantidad de las sustan-

27 FEB.



376997

cias carbonosas producidas secundariamente, es más alta que en el caso utilizando ácido sulfúrico fumante al 50%.

N O T A

5 EN RESUMEN: la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita para España ha de recaer sobre las siguientes reivindicaciones:

10 1ª.- Procedimiento para la polimerización de tetrahidrofurano, caracterizado por comprender las operaciones de polimerizar tetrahidrofurano en presencia de ácido sulfúrico fumante de una concentración en el alcance de 15 - 43% de peso, como catalizador.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la concentración de dicho ácido sulfúrico es seleccionada desde 23% de peso a 28% de peso.

15 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción de polimerización es realizada con inexistencia de un disolvente.

20 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción de polimerización es ejecutada con existencia de un disolvente, seleccionado del grupo, consistente en hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos alicíclicos, hidrocarburos halogenados y éteres.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4ª, caracterizado porque dicho disolvente es 1,2-dicloroetano.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la cantidad de dicho catalizador es 10-40 partes de peso por 100 partes de tetrahidrofurano.

30 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la cantidad de dicho catalizador es de 20 - 30 partes de peso por 100 partes de tetrahidrofurano.

376997



8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está en el alcance de alrededor de -40°C hasta alrededor de 100°C.

5 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 8ª, caracterizado porque la temperatura de reacción está en el alcance desde alrededor de -20°C hasta alrededor de 10°C.

10 10ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque la polimerización es detenida por la adición de agua y, entonces, el polímero producido es purificado por calentamiento de la mezcla de polímero para recuperar de la misma el tetrahidrofurano no reaccionado, calentando además la misma a una temperatura en el alcance de 90 a 100° C, completando por ello la hidrólisis de los radicales de éster de ácido sulfúrico del polímero a ambos extremos de las moléculas del polímero, permitiendo que se enfríe la mezcla para
15 separar el polímero, teniendo grupos hidroxilo terminales a ambos extremos de la molécula como la capa superior de aceite, recogiendo la capa de aceite y sometiendo la misma a las fases de neutralización, deshidratación y desalinización para obtener el polímero purificado.

20 11ª.- Por último se reivindica como objeto sobre el que ha de recaer la presente Patente de Invención que por veinte años se solicita registrar para España, - - - - -

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE TETRAHIDROFURANO "

25 Todo conforme queda expresado en la presente Memoria Descriptiva que consta de doce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 FEB. 1970
P.A.,

PEDRO FELIU MAÑA
P. P.