



ES

11

NUMERO
457416

10 A1

21

FECHA DE PRESENTACION
31-3-77

22



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
672,555	31- 3-76	Estados Unidos
672,556	31- 3-76	Estados Unidos
672,557	31- 3-76	Estados Unidos
751,211	16-12-76	Estados Unidos
767,510	14- 2-77	Estados Unidos

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI(TETRAMETILEN-ETER)
GLICOL

71 SOLICITANTE (S)
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Wilmington, Delaware - Estados Unidos

72 INVENTOR (ES)
George Edward Heinsohn, Ivan Maxwell Robinson, Gerfried
Pruckmayr y Walter Wilson Gilbert.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

OF/.

UNE A.4 MOD. 3105

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. ÚTILÍZASE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

20 JUN 1978

1

El poli(tetrametilen-éter)glicol (PTMEG) es un producto de la industria química ampliamente utilizado en la manufactura de poliuretanos y poliésteres. Se prepara normalmente por reacción de tetrahidruofurano (THF) con ácido fluo-

5

sulfónico y después enfriando el producto con agua. Aunque este procedimiento ha resultado bastante satisfactorio, no es tan eficiente como sería deseable debido a que el ácido no puede ser recuperado y reutilizado. Además, la eliminación del ácido agotado constituye un problema debido

10

a su toxicidad y corrosividad. Ahora se ha encontrado que los ésteres del PTMEG pueden ser preparados por polimerización de THF en una mezcla de reacción que contiene THF, un precursor del ion acilio y un catalizador de la reacción de polimerización que, aunque más complejo de lo indicado, puede ser descrito de forma resumida como un polímero que contiene grupos ácido α -fluo-

15

sulfónico. Estos ésteres pueden ser convertidos después en PTMEG por alcoholisis en un medio básico, empleando un óxido, hidróxido o alcóxido de calcio, estroncio, bario o magnesio como catalizador.

20

En la primera parte del procedimiento, la naturaleza del catalizador permite su reutilización, eliminando con ello el problema de eliminación de residuos y la baja solubilidad del catalizador en la masa de reacción facilita la separación del producto del catalizador al final de la reacción. Esta baja solubilidad también reduce al mínimo las pérdidas de catalizador a medida que transcurre la reacción.

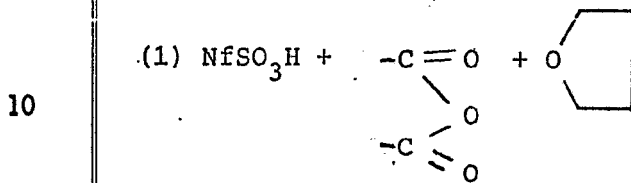
25

La invención consiste en mezclar primero, en condiciones adecuadas a la polimerización, el reactivo THF, un precursor del ion acilio, el catalizador y opcionalmente un ácido

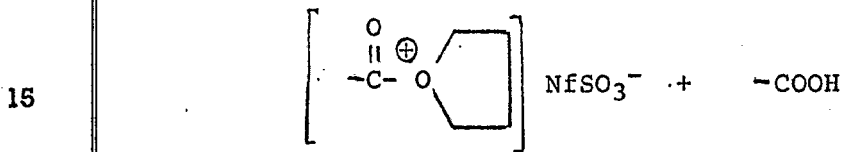
30

1 carboxílico. Se cree que la polimerización implica las etapas de iniciación, propagación, transferencia de cadena, redistribución, terminación y regeneración del catalizador. Estas etapas se producen simultáneamente, de forma competitiva, y se cree que transcurren como se indica en las siguientes ecuaciones ilustrativas:

Iniciación

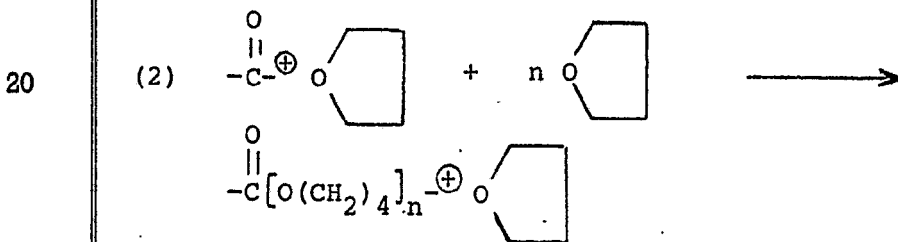


Catalizador precursor del ion acilio

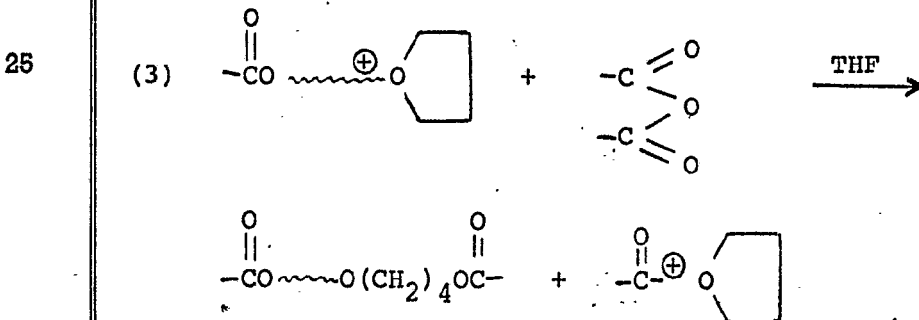


ion aciloxonio

Propagación



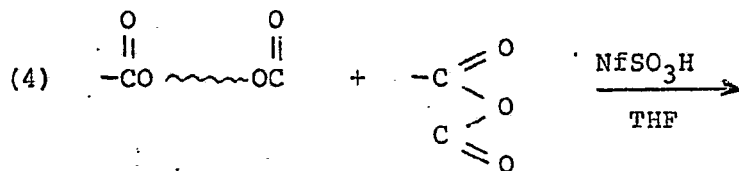
Transferencia de cadena



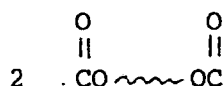
30

1

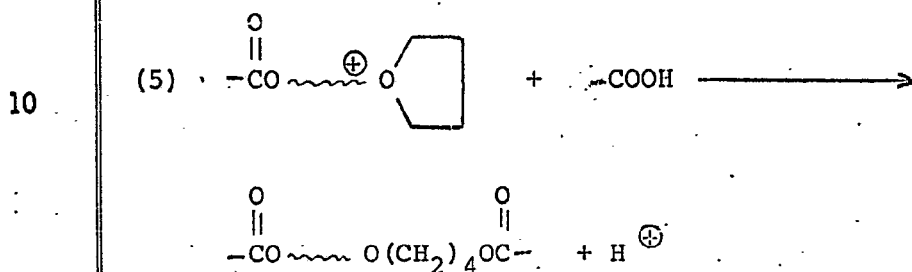
Redistribución



5



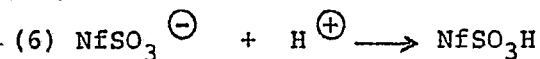
Terminación



10

Regeneración del catalizador

15



En estas ecuaciones, NfSO₃H representa el catalizador y $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ representa la cadena de poli(tetrametilen-éter).

Cuando las reacciones son completas, el catalizador puede separarse de la masa de reacción y utilizarse de nuevo.

20

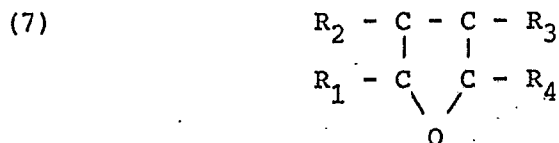
El THF utilizado como reactivo puede ser cualquiera de los productos comerciales. Preferiblemente presenta un contenido en agua inferior al 0,001 % en peso aproximadamente y un contenido en peróxido inferior al 0,002 % en peso y preferiblemente contiene un inhibidor de la oxidación tal como hidroxitolueno butilado, para evitar la formación de subproductos indeseables y de colores.

25

Si se desea, puede utilizarse como co-reactivo de 0,1 a 50 % del peso del THF de un alquiltetrahidrofurano, copolimerizable con el THF. Este alquil-THF puede ser representado por la siguiente estructura:

30

1



5

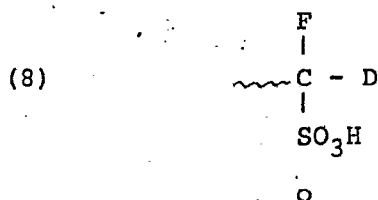
donde cualquiera de los radicales R_1 , R_2 , R_3 o R_4 es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, siendo los restantes hidrógeno.

Son ilustrativos de estos alquil-tetrahidrofuranos el 2-metiltetrahidrofurano y el 3-metiltetrahidrofurano.

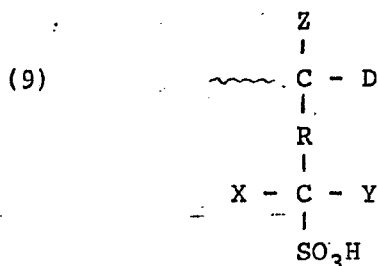
10

Los catalizadores utilizados son polímeros de monómeros etilénicamente insaturados que contienen grupos de fórmula:

15



20



donde

25

\sim representa la cadena polimérica o un segmento de la misma;

D es hidrógeno, un radical hidrocarburado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono, un átomo de halógeno o un segmento de la cadena polimérica;

30

X e Y son hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarburado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o flúor, pero por lo menos uno de ellos de

1

be ser flúor;

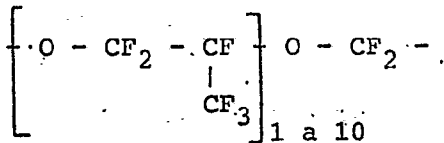
5

R es un grupo enlazante lineal o ramificado, de hasta 40 átomos de carbono en la cadena principal y Z es hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarburado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o flúor.

10

El grupo enlazante definido por R en la fórmula (9) puede ser homogéneo, tal como un radical alquileo, o puede ser heterogéneo, tal como un radical alquilen-éter. En los catalizadores preferidos, este radical enlazante contiene de 1 a 20 átomos de carbono en la cadena principal. En el catalizador especialmente preferido, R es un radical de la siguiente estructura:

15



20

Los catalizadores de fórmula (7) y (8) tienen unos pesos equivalentes de 950 a 1500, preferiblemente de 1100 a 1300. El peso equivalente de un catalizador es el peso en gramos que contiene un equivalente gramo de grupos ácidos sulfónico y puede ser determinado por valoración.

25

Son ilustrativos de los monómeros etilénicamente insaturados que pueden ser utilizados para preparar estas cadenas poliméricas el etileno, estireno, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, clorotrifluoretileno (CTFE), bromotrifluoretileno, éteres vinílicos, éteres perfluoralquilvinílicos, butadieno, tetrafluoretileno, hexafluorpropileno y combinaciones de éstos.

30

Los grupos $-SO_3H$ se introducen en la cadena polimérica del catalizador por copolimerización de estos monómeros

1

etilénicamente insaturados con otros monómeros etilénicamente insaturados como el ácido trifluorvinilsulfónico, los monómeros vinílicos lineales o ramificados que contienen precursores de un grupo ácido sulfónico o los éteres perfluor-
alquilvinílicos que contienen precursores de un grupo ácido sulfónico. Esto puede realizarse siguiendo los procedimientos descritos en la patente estadounidense 3.784.399 de Grot y las patentes allí citadas. Las proporciones de monómeros se seleccionan para obtener el polímero resultante del peso equivalente apropiado.

5

10

El catalizador presenta preferiblemente una solubilidad tal que no más de alrededor del 5 % en peso se disuelve en la masa de reacción a la temperatura de reacción, cuando se realiza la operación de forma discontinua, durante un tiempo que será establecido más adelante. Esta solubilidad es determinada gravimétricamente.

15

20

Es conveniente que la solubilidad del catalizador sea lo más baja posible porque esto reduce al mínimo las pérdidas de catalizador y permite efectuar el procedimiento durante periodos de tiempo más largos sin reponer el catalizador. Preferiblemente, la solubilidad no es superior al 1 % en peso aproximadamente e incluso todavía mejor es que sea inferior al umbral de detección con las actuales técnicas analíticas.

25

30

El catalizador debe estar efectivamente exento de grupos funcionales, distintos de los grupos $-SO_3H$, que pudieran interferir con la reacción de polimerización. Por "efectivamente exento" se entiende que el catalizador puede contener un pequeño número de dichos grupos pero no tantos que la reacción sea adversamente afectada o el producto contaminado. Son

1

ilustrativos de estos grupos los grupos carboxilo, hidroxilo y amino.

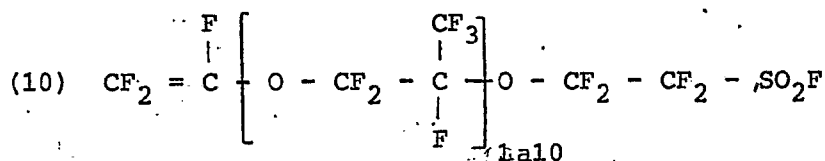
5

Los catalizadores cuyas cadenas poliméricas son de monómeros perfluorcarburados son los preferidos. Son ilustrativos de estos monómeros el tetrafluoretileno (TFE), el hexafluorpropileno, el CTFE, el bromotrifluoretileno y los éteres perfluoralquilvinílicos. También pueden utilizarse mezclas de monómeros.

10

Incluso más preferidos como catalizadores son los copolímeros de TFE o de CTFE y un éter perfluoralquilvinílico conteniendo precursores del grupo ácido sulfónico. Más preferidos dentro de esta clase son los copolímeros de TFE o CTFE y un monómero representado por la siguiente estructura:

15



20

Estos polímeros se preparan en forma de fluoruro de sulfonilo y después se hidrolizan a la forma ácida como se describe en la patente estadounidense 3.692.569.

25

Los más preferidos como catalizadores son los copolímeros de TFE y monómeros de fórmula (10) donde las relaciones ponderales respectivas de los monómeros son de 50-75/25-50. Estos copolímeros, con unos pesos equivalentes de 1100, 1150 y 1500, son vendidos por E.I. du Pont de Nemours and Company como resina de ácido perfluorsulfónico Nafion[®].

30

El catalizador se encuentra normalmente presente en la masa de reacción en una cantidad catalíticamente efectiva, que en el caso habitual significa una concentración de alrededor de 0,01 a 30 % del peso de la masa, preferiblemente de

1 0,05 a 15 % y todavía mejor de 0,1 a 10 %.

5 El precursor del ion acilio utilizado puede ser cualquier compuesto capaz de generar el ion aciloxonio de la Ecuación (1) bajo las condiciones de reacción. Son representativos de estos precursores los haluros de acilo y los anhídridos carboxílicos. Los anhídridos de los ácidos carboxílicos cuyos radicales ácido carboxílico contienen de 1 a 36 átomos de carbono son los preferidos, especialmente los de 1 a 4 átomos de carbono.

10 Son ilustrativos de estos anhídridos el anhídrido acético, el anhídrido propiónico y el anhídrido fórmico-acético. El anhídrido preferido para uso, debido a su eficacia, es el anhídrido acético.

15 El precursor del ion acilio se encuentra normalmente presente en la masa de reacción, por lo menos inicialmente, a una concentración de 0,1 a 15 moles por ciento, preferiblemente de 0,7 a 10 %.

20 El peso molecular del producto polimérico puede ser limitado mediante la adición a la masa de reacción de un ácido carboxílico alifático de 1 a 36 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono. Se prefiere el ácido acético por su bajo coste y eficacia.

25 La relación ponderal de precursor de ion acilio/ácido puede estar comprendida entre 20:1 y 0,1:1, preferiblemente de 10:1 a 0,5:1. En términos generales, cuanto más ácido carboxílico se utilice menor será el peso molecular del producto.

30 El ácido carboxílico alifático se agrega normalmente a la masa de reacción a una concentración de 0,1 a 10 % del peso del THF, preferiblemente de 0,5 a 5 %.

1 Como el precursor del ion acilio preferido, el anhídrido acético, reacciona con el THF y el catalizador para dar el ácido correspondiente, no es necesaria en este caso la adición independiente de un ácido, aunque en general es
5 conveniente para mejorar el control del peso molecular.

 Para obtener un producto con un peso molecular promedio en número comercialmente adecuado de 650 a 30.000, se prefiere que el precursor del ion acilio y el ácido carboxílico se encuentren en la masa de reacción a una concentración combinada de 0,5 a 20 % del peso de la masa de reacción,
10 preferiblemente de 1 a 10 %.

 La reacción de polimerización puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua.

15 Cuando se realiza de forma discontinua, se introducen en un reactor las cantidades adecuadas de THF, precursor del ion acilio, catalizador y ácido carboxílico y se agita mientras se mantienen las condiciones de reacción óptimas. Cuando las reacciones han terminado, se separa el catalizador de la masa de reacción y después se separa el producto del
20 resto de la masa.

 Cuando se opera continuamente, la reacción se lleva a cabo preferible y análogamente en un reactor en suspensión retromezclada, con agitación continua y con adición continua de los reactivos y separación continua del producto.
25 Alternativamente, el procedimiento puede llevarse a cabo en un reactor tubular.

 En el reactor tubular, la reacción se efectúa en condiciones de flujo-tapón, en las cuales los reactivos previamente mezclados se mueven a través del reactor, que está
30 relleno con el catalizador. El movimiento es continuo, con

1

poca o ninguna mezcla de la alimentación inicial con los reactivos parcialmente convertidos y reaccionando los reactivos a medida que se mueven.

5

El reactor tubular de preferencia está orientado verticalmente, con los reactivos ascendiendo a través del catalizador, con lo que se suele suspender el catalizador y se hace más libre el flujo de los reactivos. Los reactivos también pueden moverse en dirección descendente a través del reactor pero con ello suele compactarse el catalizador y restringirse el flujo de los reactivos.

10

En el reactor en suspensión o en el reactor tubular, es preferible ajustar la temperatura en la zona de reacción, la concentración de las sustancias reaccionantes en la zona de reacción y el caudal de las sustancias reaccionantes que entran y salen de la zona de reacción, de manera que en cada pasada a través del reactor se convierte alrededor del 5 al 85 % en peso, preferiblemente del 15 al 60 % y todavía mejor del 15 al 40 % del THF en el PTMEG rematado con un grupo éster. El efluente de cada pasada, después de haber separado el producto, puede ser reciclado al reactor.

15

20

También es preferible que por lo menos alrededor del 40 % en peso y todavía mejor alrededor del 80 al 90 % del precursor de ion acilio sea consumido en cada pasada de sustancias reaccionantes a través del reactor.

25

30

Ajustando adecuadamente las concentraciones de las sustancias reaccionantes en la corriente de alimentación, los caudales y la temperatura, todo ello puede conseguirse normalmente con un tiempo de residencia de las sustancias reaccionantes en un reactor continuo comprendido entre 10 minutos y 2 horas, preferiblemente entre 15 y 60 minutos y

1

todavía mejor entre 20 y 45 minutos.

5

El tiempo de residencia (en minutos) es determinado midiendo el volumen (en mililitros) de la zona de reacción y después dividiendo esta cifra por el caudal (en mililitros por minuto) de las sustancias reaccionantes a través del reactor. En un reactor en suspensión, la zona de reacción es todo el volumen de la mezcla de reacción; en un reactor tubular, la zona de reacción es la zona que contiene el catalizador.

10

En cualquiera de las formas continua o discontinua, la polimerización se lleva a cabo normalmente a la presión atmosférica pero puede utilizarse una presión reducida o elevada para favorecer el control de la temperatura de la masa de reacción durante la misma.

15

La temperatura de la masa de reacción se mantiene entre 0 y 120°C, preferiblemente entre 22 y 65°C.

20

Es preferible excluir el oxígeno de la zona de reacción. Esto puede conseguirse llevando a cabo el procedimiento en una atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno seco o argón.

25

El tiempo necesario para que la reacción alcance una conversión dada del THF en polímero depende de las condiciones en que se trabaje. Por lo tanto, el tiempo variará con la temperatura, la presión, las concentraciones de las sustancias reaccionantes y del catalizador y factores similares. En general, sin embargo, en una operación continua, la reacción se lleva a cabo durante 10 minutos a 2 horas, preferiblemente durante 15 a 60 minutos y todavía mejor durante 20 a 45 minutos. En el método discontinuo, la reacción se lleva a cabo normalmente durante 1 a 24 horas.

30

1

Una vez completada la reacción de polimerización, el catalizador puede separarse de la masa de reacción por filtración, decantación o centrifugación y utilizarse de nuevo. Si la reacción se lleva a cabo de forma continua, simplemente puede dejarse el catalizador en el reactor mientras se introducen sustancias reaccionantes limpias y se separa el producto.

5

10

En el proceso continuo o discontinuo, después de separar el catalizador, el producto polimérico se separa de la masa de reacción por extracción del THF que no ha reaccionado, del precursor de ion acilio y del ácido carboxílico residuales, por destilación o arrastre de vapor o con un gas inerte como nitrógeno.

15

El poli(tetrametilen-éter)diacetato (PTMEA) así producido puede presentar unas propiedades físicas que oscilan entre un líquido viscoso transparente y un sólido céreo. El peso molecular promedio en número del producto puede llegar a ser de 30.000 aproximadamente pero habitualmente oscila entre 650 y 5.000 y más corrientemente entre 650 y 2.900.

20

El peso molecular promedio en número se determina por análisis de los grupos terminales, utilizando métodos espectroscópicos muy conocidos en este campo.

25

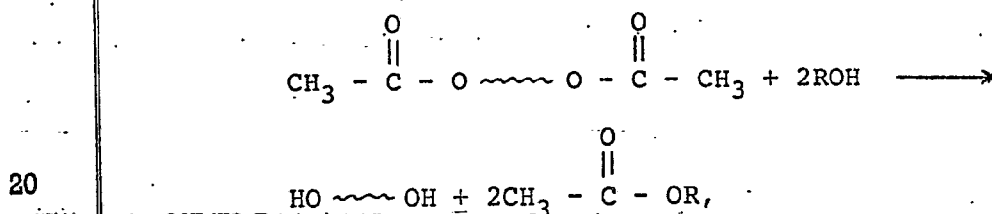
30

El peso molecular del PTMEA puede mantenerse dentro de cualesquiera límites deseados mediante la variación de la relación de ácido carboxílico a precursor del ion acilio en la alimentación de sustancias reaccionantes, la variación de las cantidades totales de ácido carboxílico y precursor en la alimentación de sustancias reaccionantes, la variación de la temperatura de la masa de reacción dentro de ciertos límites, el control del tiempo de residencia de las sustancias reaccionantes en la zona de reacción y la variación de la concentración

1 del catalizador. En términos generales, el uso de cantidades
mayores de ácido carboxílico y/o de precursor de ion acilio
produce polímeros con pesos moleculares menores; las tempe-
raturas de reacción más bajas favorecen la producción de po-
5 límeros con pesos moleculares más altos y las temperaturas
más altas favorecen la producción de polímeros con pesos mo-
leculares más bajos; las concentraciones más altas de cata-
lizador favorecen los pesos moleculares más bajos.

10 El PTMEA así producido se convierte después en PTMEG
haciéndolo reaccionar con un alcohol en un medio básico,
utilizando como catalizador un óxido, hidróxido o alcóxido
de calcio, estroncio, bario o magnesio. Esta conversión es
fácilmente realizada y produce PTMEG casi exento de cata-
lizador.

15 Esta alcoholisis transcurre de acuerdo con la siguien-
te ecuación ilustrativa:



donde

R es un radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono y

~ es una cadena polimérica de poli(tetrametilen-éter).

25 En la alcoholisis, se prepara primero una mezcla de
PTMEA, catalizador y alcohol. Esto puede hacerse simplemen-
te mezclando los componentes en un reactor, en cualquier
orden. Preferiblemente, primero se suspende el catalizador
en el alcohol y después se mezcla esta suspensión con una
solución del PTMEA en el alcohol.

30 La mezcla se prepara de manera que contenga alrededor

1 de 5 a 80 % en peso de PTMEA, alrededor de 0,05 a 20 % en
peso de catalizador y una cantidad complementaria de alca-
nol. Preferiblemente, la mezcla contiene de 20 a 60 % de
éster, de 0,1 a 5 % de catalizador y una cantidad comple-
5 mentaria de alcohol.

El PTMEA puede ser agregado al reactor a medida que
sea necesario o puede ser alimentado directamente desde el
aparato utilizado para prepararlo.

10 El catalizador utilizado en esta mezcla es un óxido,
hidróxido o alcóxido (donde el grupo alquilo contiene de 1
a 4 átomos de carbono) de calcio, bario, estroncio o magne-
sio. El catalizador preferido es el óxido cálcico. El catali-
zador se encuentra normalmente en partículas y preferible-
mente en forma de polvo.

15 El alcohol de la mezcla contiene de 1 a 4 átomos de
carbono. Se prefiere el metanol, especialmente cuando se
utiliza óxido cálcico como catalizador.

20 Es de la máxima importancia que la mezcla sea básica,
es decir, que tenga un pH superior a 7, preferiblemente
alrededor de 10 a 12, porque si el pH es inferior a 7, apro-
ximadamente, el proceso es lento hasta el punto de que re-
sulta inútil o no se produce en absoluto. En el caso habi-
tual, la mezcla presentará inherentemente el pH apropiado
25 si las concentraciones de los componentes se mantienen den-
tro de los límites que acabamos de recomendar. Si, por algu-
na razón, deben modificarse las concentraciones de los com-
ponentes con respecto a las cifras recomendadas, o si entra
un ácido en la mezcla con uno de los componentes, el pH de
30 la mezcla puede tener que ser llevado a 7 o más por adición
de más catalizador.

1 Después la mezcla se lleva a su punto de ebullición
y se mantiene a esa temperatura, con agitación, mientras
los vapores del azeótropo de alcanol/éster alquílico que
se forman son continuamente retirados de la zona de reac-
5 ción. En el caso habitual, el punto de ebullición de la mez-
cla estará comprendido aproximadamente entre 50 y 150°C. Si
se necesitan temperaturas superiores a éstas, la reacción
puede efectuarse bajo una presión de hasta 100 atmósferas.

10 Esta ebullición y retirada del azeótropo se prosigue
hasta que la alcoholisis es prácticamente completa, es de-
cir, hasta que ya no se forma más acetato de alquilo.

 La alcoholisis puede realizarse de forma discontinua
o continua. Se prefiere la forma continua por su eficacia.

15 Aunque la alcoholisis puede realizarse en una sola
fase, es preferible efectuarla en dos fases, especialmente
cuando se trabaja de forma continua, porque esto produce
un grado mayor de conversión. El proceso continuo en dos
fases se lleva a cabo exactamente como el proceso en una
20 fase, a excepción de que el contenido del primer reactor se
pasa a un segundo reactor cuando el grado de alcoholisis
es alrededor del 98 %, lo que normalmente requiere un tiempo
de residencia de unos 90 minutos. La alcoholisis se completa
en el segundo reactor y esto generalmente requiere un tiem-
po de residencia de otros 90 minutos.

25 Puede ser conveniente agregar continuamente el alcanol
al segundo reactor en una cantidad igual a la cantidad de
alcanol en el azeótropo retirado.

30 Una vez completada la alcoholisis, el catalizador y
otras materias insolubles que pueda haber presentes se sepa-
ran de la masa de reacción por técnicas convencionales como

1

filtración, decantación o centrifugación. Normal y preferiblemente, el catalizador se filtra de la masa de reacción y se recicla a uno de los reactores pero la masa de reacción también puede ser retirada del reactor a través de un filtro que retiene el catalizador y otras materias insolubles y los mantiene en el reactor.

5

También puede ser conveniente, antes o después de la separación del catalizador, destilar la masa de reacción para separar el alcohol residual y el subproducto éster alquílico. Esto puede hacerse por técnicas convencionales.

10

El producto PTMEG puede destinarse a cualquier aplicación convencional, como la preparación de poliésteres o poliuretanos, de acuerdo con métodos muy conocidos.

15

EJEMPLOS

En los siguientes ejemplos se utiliza una resina en polvo de ácido perfluorsulfónico Nafion[®] con un peso equivalente de 1100 y un tamaño medio de partícula de 0,2 a 0,5 mm, refiriéndonos a dicha resina como el catalizador.

20

Todas las polimerizaciones se efectuaron a 22°C y a la presión atmosférica, salvo indicación en contrario.

Las mallas de los tamices se expresan en la serie de tamaños Tyler.

25

Los porcentajes se dan en peso salvo indicación en contrario.

30

Aunque no se determinaron los pesos moleculares para algunas de las muestras, las cifras de la viscosidad intrínseca dadas en su lugar son indicativas de las variaciones del peso molecular. La viscosidad intrínseca es el valor obtenido extrapolando a concentración cero la relación de la viscosidad específica de una solución dada a la concentración

1 de esa solución.

EJEMPLO 1

5 Se añaden 1,75 g de catalizador a un matraz secado a la llama y tarado que después se evacúa hasta una presión de 10^{-5} mm Hg y se calienta a 120°C durante 16 horas. Volviendo a pesar el matraz, se determina que hay presentes 1,60 g de catalizador anhidro.

10 A continuación se destilan en el matraz, utilizando una técnica habitual de línea de vacío, 134,8 g de THF, secado sobre hidruro de litio y aluminio, y 1,08 g de anhídrido acético y la mezcla se agita durante 24 horas. Después se añaden 500 ml (444 g) de THF para reducir la viscosidad de la solución y el catalizador se separa por filtración.

15 Por evaporación del THF no polimerizado a presión reducida, seguido de secado a 80°C y 120 mm Hg, se obtienen 89,8 g (grado de conversión del THF: 66 % en peso) de polímero con una viscosidad intrínseca $\{\eta\}$ de 1,05 y un pico de absorción a 1750 cm^{-1} en el espectro infrarrojo, característico de los grupos terminales acetato.

20 En condiciones similares pero en ausencia de anhídrido acético y, por lo tanto, fuera de esta invención, se obtienen 51,4 g (conversión: 36 %) de polímero con una $\{\eta\} = 4,04$, indicativa de un peso molecular muy alto, y sin ningún grupo acetato terminal.

25 EJEMPLO 2

30 Se mezcla un catalizador húmedo (alrededor de 1,0 g conteniendo alrededor de 0,3 g de agua) con 30 ml (26,6 g) de THF y se decanta el THF. Se añaden al catalizador 50 ml (44,4 g) de THF limpio y 2,16 g (2 ml) de anhídrido acético y la mezcla se agita durante 4 horas. Esta cantidad de anhí-

1 drido acético es más que suficiente para combinarse con todo el agua presente, formando ácido acético.

5 Después de separar el catalizador de la masa de reacción por filtración, destilar el disolvente a vacío y secar el producto a 90°C y 50 mm Hg, se obtienen 12,5 g (conversión: 30 %) de polímero con una $\{\eta\} = 0,30$ (Muestra 1).

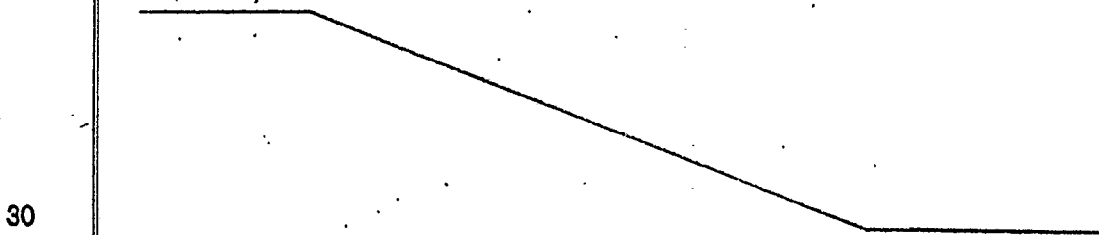
10 En condiciones similares pero utilizando un catalizador seco en ausencia de agua, se obtiene una conversión del 38 % del THF en polímero con una $\{\eta\} = 0,78$, en 2 horas (Muestra 2). Los resultados se encuentran a continuación.

EJEMPLO 3.

15 Se llevaron a cabo una serie de operaciones discontinuas separadas que cubrían la gama de relaciones ponderales 9:1 a 1:9 de anhídrido acético/ácido acético, por adición de 3 g de catalizador a una vasija de reacción, adición de 70 ml (62 g) de una solución en THF de cantidades variables de anhídrido acético y ácido acético y después agitación de la masa de reacción a 22°C durante el tiempo indicado.

20 Se tomaron muestras a intervalos para determinar el porcentaje de conversión y el peso molecular. Los resultados se encuentran en la segunda tabla siguiente (Muestras 3 a 9).

25 Estos experimentos demuestran que el peso molecular puede ser función de la relación de anhídrido acético/ácido acético y del tiempo.



Muestra n°	Catalizador (1) (g)	THF (g)	Anhídrido acético (g)	Tiempo (horas)	PTMEG (g)	Conversión (%)	(n)
1	0,7	44,4	2,16	4	12,5	30	0,30
2	0,84	72	2,1	2	27	38	0,78

(1) Peso seco

Muestra n°	THF (g)	Anhídrido acético (g)	Acido acético (g)	Relación anhídrido/ácido	Tiempo (horas)	Conversión (%)	Mn
3	55,8	3,1	3,1	1:1	1,5	37	1528
4	55,8	3,1	3,1	1:1	5,5	60	1488
5	55,8	3,1	3,1	1:1	21	61	1397
6	55,8	5,6	0,6	9:1	1,5	47	2808
7	55,8	5,6	0,6	9:1	5,5	74	1270
8	55,8	5,6	0,6	9:1	21	82	1002
9	55,8	0,6	5,6	1:9	21	23	2304

1

5

10

15

20

25

30

1

<u>Muestra n°</u>	<u>Catalizador (g)</u> ⁽¹⁾	<u>THF (g)</u>	<u>Anhídrido acético (g)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>
1	0,7	44,4	2,16	4
2	0,84	72	2,1	2

5

(1) Peso seco

10

<u>Muestra n°</u>	<u>THF (g)</u>	<u>Anhídrido acético (g)</u>	<u>Acido acético (g)</u>	<u>Relación anhídrido/ácido</u>	<u>Tiempo (horas)</u>
3	55,8	3,1	3,1	1:1	1,5
4	55,8	3,1	3,1	1:1	5,5
5	55,8	3,1	3,1	1:1	21
6	55,8	5,6	0,6	9:1	1,5
7	55,8	5,6	0,6	9:1	5,5
8	55,8	5,6	0,6	9:1	21
9	55,8	0,6	5,6	1:9	21

15

20

25

30

<u>(g)</u>	<u>Anhídrido acético(g)</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>PTMEG (g)</u>	<u>Conversión(%)</u>	<u>{n}</u>
4	2,16	4	12,5	30	0,30
	2,1	2	27	38	0,78

<u>Acido acético (g)</u>	<u>Relación anhídrido/ácido</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Conversión(%)</u>	<u>M_n</u>
3,1	1:1	1,5	37	1528
3,1	1:1	5,5	60	1488
3,1	1:1	21	61	1397
0,6	9:1	1,5	47	2808
0,6	9:1	5,5	74	1270
0,6	9:1	21	82	1002
5,6	1:9	21	23	2304

1

EJEMPLO 4

5

Se realizó una polimerización discontinua de THF como en el Ejemplo 3, utilizando 1 g de catalizador con 0,36 g de ácido trifluoroacético y 21 ml (18,7 g) de solución de THF conteniendo 10 % de anhídrido acético. Los resultados se encuentran a continuación (Muestras 10 a 12).

10

<u>Muestra n°</u>	<u>Relación de anhídrido/ácido</u>	<u>Tiempo (horas)</u>	<u>Conversión (%)</u>
10	5,8:1	3	58
11	5,8:1	8	78
12	5,8:1	24	83

Los polímeros resultantes eran aceites viscosos con grupos terminales acetato y trifluoroacetato.

15

EJEMPLO 5

Se agitó durante 4 horas una mezcla de 75,5 g de THF, 3,1 g de anhídrido propiónico y 1,0 g de catalizador.

20

Después de separar el catalizador por filtración y separar el THF que no había reaccionado por destilación a vacío, se obtuvieron 24,1 g (conversión: 33,5 %) de polímero con grupos terminales propionato.

25

EJEMPLO 6

Se agitó durante 2,5 horas una mezcla de 75,5 g de THF, 4,2 g de anhídrido fórmico-acético y 1,0 g de catalizador.

Después de separar el catalizador por filtración y separar el THF que no había reaccionado por destilación a vacío, se obtuvieron 16,3 g (conversión: 23 %) de polímero con una $\{\eta\} = 0,33$.

30

EJEMPLO 7

Se agitó durante 6 horas una mezcla de 72,0 g de THF,

1 5,0 g de anhídrido propiónico, 3,0 g de ácido acético y
1,0 g de catalizador. El análisis de la mezcla de la que se
ha separado el catalizador por filtración, por espectroscopía
RMN, indica que el 19 % del THF se ha convertido en polímero
5 con grupos terminales propionato y acetato en una relación
3:2 y un M_n igual a 1500.

EJEMPLO 8

10 Se agita a 25°C, durante 4 horas, una mezcla de 2 g
de catalizador, 100 g de THF, 10 g de PTMEG con un M_n de
650 y 6 g de anhídrido acético. Después se separa el catali-
zador de la mezcla por filtración y el monómero que no ha
reaccionado se separa por destilación a vacío. El rendimien-
to de polímero es de 42 g y el peso molecular del diacetato
de PTMEG es 2000.

EJEMPLO 9

15 Se agrega 1 g de catalizador, secado como en el Ejem-
plo 1, a una mezcla de monómeros constituida por 80 g de
THF y 20 g de 3-metil-tetrahidrofurano (3-MeTHF). Se añade
una mezcla de 9 g de anhídrido acético y 1 g de ácido acéti-
co y el sistema se agita durante 4 horas a 22°C. En este pun-
to se interrumpe la polimerización y el catalizador se separa
por filtración de la solución polimérica viscosa e. incolora.
20 El monómero que no ha reaccionado se separa de la masa de
reacción por destilación a vacío y el producto polimérico se
extrae con agua y se seca a una presión de 2 mm y a 80°C has-
ta peso constante.

25
30

Conversión en el copolímero diacetato:	56 %
Rendimiento de copolímero puro (% del polímero total):	94 %
M_n :	3130

1 Composición molar del copolímero: 11 % de unidades
3-MeTHF
89 % de unidades
THF.

5

EJEMPLO 10

Se añade 1 g de catalizador, secado como en el Ejemplo 1, a una mezcla de monómeros constituida por 40 g de THF y 10 g de 2-metil-tetrahidrofurano (2-MeTHF). Se añade una mezcla de 4,5 g de anhídrido acético y 0,5 g de ácido acético y el sistema se agita durante 5 horas. En este punto se interrumpe la polimerización separando el catalizador por filtración de la solución de polímero viscosa e incolora. El monómero que no ha reaccionado se separa de la masa de reacción por destilación a vacío y el producto polimérico se lava con agua y se seca como en el Ejemplo 9.

10

15

Conversión en el copolímero diacetato: 44 %

Rendimiento de copolímero puro (% de polímero total): 89 %

Mn: 1800

20

Composición molar del copolímero: 6,5 % de unidades
2-MeTHF
93,2 % de unidades
THF

EJEMPLO 11

25

Se utiliza un reactor tubular vertical con un volumen de 50 ml y un diámetro interno de 25 mm, provisto de tapones de tela metálica de acero inoxidable (120 mallas) para retener el catalizador en cada extremo del tubo. Se disponen las válvulas y tuberías necesarias para alimentar las sustancias reaccionantes por debajo del tapón de tela metálica inferior y retirar las sustancias reaccionantes y los productos por en-

30

1 cima del tapón de tela metálica superior. El reactor está rodeado de un baño a temperatura constante.

5 Con 5 g de catalizador en la cámara del reactor, secado como en el Ejemplo 1, y una composición de la alimentación de sustancias reaccionantes de 90 % de THF, 9 % de anhídrido acético y 1 % de ácido acético, se introducen las sustancias reaccionantes y se retira el producto a la velocidad necesaria para obtener un tiempo de residencia controlado.

10 Con un tiempo de residencia de 190 minutos, la conversión de THF a PTMEA es del 49 % con un M_n de 1500 a 2000. Con un tiempo de contacto de 425 minutos, la conversión es del 74 % y el polímero tiene un M_n de 900 a 1200. Operaciones realizadas en el mismo reactor, con la misma composición de la alimentación y con un tiempo de residencia de 43 minutos, producen una conversión del THF del 39 % y una productividad de 5 g de PTMEA/g de catalizador/hora.

15 El mismo sistema puede operar de forma ascendente o descendente.

EJEMPLO 12

20 Se utilizó un reactor de suspensión retromezclada, con un volumen de 100 ml.

El reactor funcionó con un volumen de líquido de 50 ml. La mezcla de reacción se agitó magnéticamente. El reactor estaba rodeado por un baño a temperatura constante.

25 Con una carga inicial de 1 g de catalizador, secado como en el Ejemplo 1, y una composición de la alimentación de sustancias reaccionantes de 3,5 % de anhídrido acético y 1,5 % de ácido acético en THF, el reactor se hizo funcionar a 42°C con un tiempo de residencia de 52 minutos. Una vez alcanzadas las condiciones estacionarias, se encontró que el

30

1 polímero se producía con un grado de conversión del 21 % y
un M_n de 2000 a 2200. Se halló que la productividad de este
sistema era de 11,1 g de PTMEA/g de catalizador/hora.

5 Una operación similar, en las mismas condiciones de
operación, pero realizada en un reactor tubular, produjo
9 g de PTMEA/g de catalizador/hora. El PTMEA tenía un M_n =
4800.

EJEMPLO 13

10 Se produjo PTMEG a partir de PTMEA en una reacción en
dos etapas. Ambos reactores tenían una capacidad de 500 ml
y estaban dispuestos de manera que el flujo en las salidas
se producía por gravedad.

15 Se prepararon independientemente una solución al 40 %
en peso de PTMEA en metanol y una suspensión al 5 % en peso
de óxido cálcico en metanol. La solución de PTMEA se introdujo
en el primer reactor a un caudal de 4 a 5 ml por minuto.
La suspensión de CaO se introdujo en el primer reactor a un
caudal tal que se obtenía una mezcla de reacción conteniendo
20 0,5 % del peso de PTMEA de CaO. Desde allí se permitió que la
mezcla de reacción pasara al segundo reactor.

25 La temperatura de la masa de reacción en ambos reacto-
res se mantuvo alrededor de 68°C y el pH de la masa era alre-
dedor de 11,5. Los vapores del azeótropo de metanol/acetato
de metilo que se formaban en cada reactor eran retirados con-
tinuamente. El tiempo de residencia en cada reactor era alre-
dedor de 90 minutos.

30 Desde el segundo reactor se dejó pasar la masa de reac-
ción hasta un filtro, donde se separaron el óxido cálcico y
otras materias insolubles y desde allí pasó a un evaporador
rotatorio donde se separaron el metanol y el acetato de me-

1

tilo residuales y se secó el producto hasta peso constante.

5

Después de 8 horas de operación continua se recuperaron 430 g de PTMEG. El análisis infrarrojo del producto muestra la ausencia de la absorción carbonílica a 1750 cm^{-1} , lo que indica que se ha producido la conversión completa del PTMEA en PTMEG.

EJEMPLO 14

10

Se disuelve una muestra de 25 g de PTMEA en 100 ml de metanol. Después de añadir 0,5 g de hidróxido cálcico, la mezcla se calienta a 65°C y se mantiene a esa temperatura durante 3 horas, con agitación, mientras se retiran los vapores del azeótropo de metanol/acetato de metilo que se forma.

15

Después el producto se seca durante una hora a 85°C bajo un vacío de 1 mm de mercurio aproximadamente. Se añaden 0,1 g de auxiliar de filtración y se filtra el producto para separar la materia insoluble.

20

El producto final contiene menos de 2 ppm de calcio, como se determina por fotometría de llama. El análisis espectroscópico infrarrojo demuestra que la alcoholisis ha sido completa.

EJEMPLO 15

25

Se disuelven 25 g de PTMEA en 100 ml de metanol, como en el Ejemplo 14. En lugar de hidróxido cálcico se agregan 0,5 g de óxido cálcico y la mezcla se trata como en el Ejemplo 14.

30

El análisis espectroscópico infrarrojo demuestra que la alcoholisis ha sido completa.

EJEMPLO 16

Se disuelven 36 g de PTMEA en 160 ml de metanol y se

1 agrega a la solución 1 g de óxido bórico. La suspensión re-
sultante se calienta a 65°C y se mantiene a esta temperatura
durante 3 horas, mientras se retiran continuamente los vapores
del azeótropo de metanol/acetato de metilo que se forma.

5 El producto resultante se transforma como en el Ejem-
plo 14, para dar PTMEG exento de grupos éster.

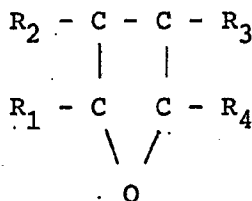
En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la preparación de poli(tetra-
metilen-éter)glicol rematado con un grupo éster o un copolí-
mero del mismo, que consiste en:

15 (A) poner en contacto, en condiciones adecuadas para la reac-
ción,

(1) tetrahidrofurano y, opcionalmente, hasta 50 % del
peso de tetrahidrofurano de un alquil-tetrahidrofu-
rano copolimerizable representado por la estructura:

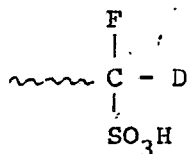


25 donde cualquiera de los grupos R_1 , R_2 , R_3 y R_4 es un
radical alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, siendo
hidrógeno los restantes grupos R;

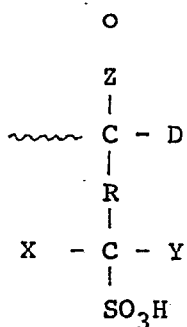
(2) un precursor del ion acilio;
(3) como catalizador, un polímero etilénicamente insatu-
rados; donde el polímero

(a) contiene grupos de fórmula:

1



5



10

donde $\sim\sim\sim$ representa la cadena polimérica o un segmento de la misma;

D es hidrógeno, un radical hidrocarburado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono, un halógeno o un segmento de la cadena polimérica;

15

X e Y son hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarburado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o flúor, pero por lo menos uno de ellos debe ser flúor;

20

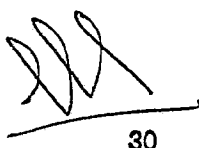
R es un grupo enlazante lineal o ramificado, conteniendo hasta 40 átomos de carbono en la cadena principal y

Z es hidrógeno, halógeno, un radical hidrocarburado alifático o aromático de 1 a 10 átomos de carbono o flúor y

25

(b) está efectivamente exento de grupos funcionales que interfieran con la reacción; y

(4) opcionalmente, un ácido carboxílico alifático de 1 a 36 átomos de carbono; y después



30

(B) separar de la masa de reacción el producto resultante poli(tetrametilen-éter)glicol rematado con un grupo éster.

1

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el precursor del ion acilio en (A) (2) es un anhídrido de un ácido carboxílico alifático cuyo radical ácido carboxílico contiene de 1 a 36 átomos de carbono.

5

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, donde el precursor del ion acilio es el anhídrido acético.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el ácido carboxílico alifático en (A) (4) contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

10

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde el ácido es ácido acético.

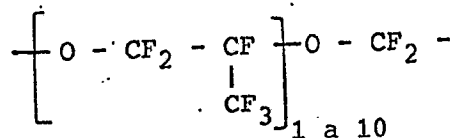
6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador en (A) (3) tiene una solubilidad en la masa de reacción no superior al 5 % en peso, cuando se opera de forma discontinua entre 22 y 65°C.

15

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el catalizador en (A) (3) es un polímero de monómeros perfluorocarburos.

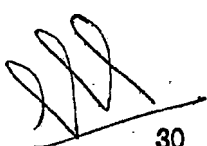
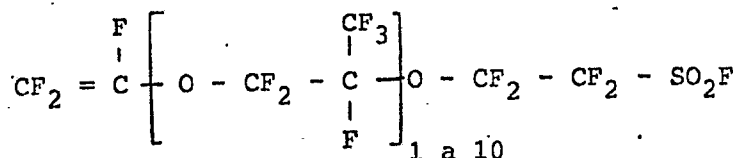
20

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, donde el catalizador en (A) (3) es un polímero de TFE o CTFE y R es



25

9. Un procedimiento según la Reivindicación 8, donde el catalizador en (A) (3) es un copolímero hidrolizado de TFE o CTFE y un monómero representado por la estructura:



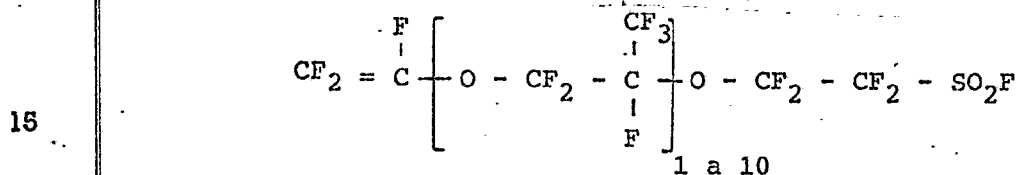
30

1 encontrándose presentes las unidades TFE o CTFE y monóme-
ro en unas relaciones ponderales de 50-75/25-50, respecti-
vamente.

5 10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, -
efectuado de forma continua.

11. Un procedimiento según la Reivindicación 10,
efectuado en un reactor en suspensión retromezclada.

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, -
donde el precursor del ión acilio es el anhídrido acético,
10 el ácido es ácido acético, el catalizador en (A) (3) es un
copolimero hidrolizado de TFE o CTFE y un monómero, repre-
sentado por la estructura:



encontrándose presentes las unidades de TFE o CTFE y de -
monómero en unas relaciones ponderales de 50-75/25-50, res-
pectivamente y el precursor se realiza de forma continuada.

20 13. Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita -
por: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI (TETRAME-
TILEN-ETER) GLICOL.

25 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la -
presente memoria descriptiva que consta de treinta páginas
mecanografiadas.

Madrid, 31 de Marzo de 1.977

BERNARDO UNGRIA

p.p.