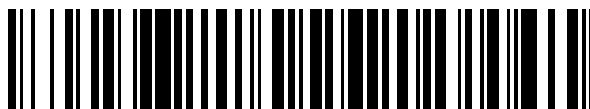


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 162**

51 Int. Cl.:

C08G 65/30 (2006.01)
D01F 6/70 (2006.01)
D01F 6/86 (2006.01)
C08G 65/20 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/20 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2019** **PCT/JP2019/026276**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2021** **WO21001920**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2019** **E 19935838 (3)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2023** **EP 3995541**

54 Título: **Composición de polialquilen éter glicol y método para producir la misma**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.08.2023

73 Titular/es:
mitsubishi chemical corporation (100.0%)
1-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8251, JP

72 Inventor/es:
YAMASHITA, RYO;
IZAWA, YUSUKE y
UTSUNOMIYA, MASARU

74 Agente/Representante:
BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 947 162 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

Composición de polialquilen éter glicol y método para producir la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de polialquilen éter glicol que puede ser una materia prima para poliuretano, poliuretano-urea, poliéster, y similares, y a un método para producir la composición de polialquilen éter glicol.

10 Antecedentes de la técnica

Los polialquilen éter glicoles, en particular el politetrametilen éter glicol (a continuación en el presente documento abreviado algunas veces como PTMG), se usan para materias primas de poliéster de poliuretano termoendurecible, poliuretano termoplástico, poliuretano-urea, elastómeros termoplásticos, y similares.

En un método conocido para producir PTMG, por ejemplo, se somete tetrahidrofurano a polimerización por apertura de anillo con anhídrido acético en presencia de un catalizador ácido sólido que se compone de un óxido de metal compuesto, tal como sílice-alúmina, para producir diacetato de politetrametilen éter glicol como diéster de politetrametilen éter glicol (a continuación en el presente documento abreviado algunas veces como PTME), que luego se hidroliza o transesterifica con un alcohol inferior en presencia de un catalizador alcalino para producir PTMG (documento de patente 1).

Se conoce un método de hidrogenación que usa un catalizador heterogéneo como método para mejorar la tonalidad cromática del PTMG. En este método, se descompone un acetal, que es una sustancia responsable de la coloración, y se elimina mediante hidrogenación (documento de patente 2).

El documento de patente 3 describe el uso de α o β -tocoferol como agente estabilizante para poliéter polioles que tienen un peso molecular de desde 300 hasta 10.000 opcionalmente en combinación con difenilamina octilada.

El documento de patente 4 se refiere a una composición de polioxialquilen poliol que contiene un polioxialquilen poliol y un antioxidante que se compone de un compuesto que tiene un grupo amino y un anillo aromático, en la que el contenido del antioxidante es de 0,8 partes en masa basado en 100 partes en masa de un poliol.

El documento de patente 5 se refiere a una composición que comprende un poliéter poliol y un derivado de benzofurano.

El documento de patente 6 se refiere a un procedimiento para preparar politetrahidrofurano, en el que los polímeros obtenidos mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano se hidrogenan en presencia de un catalizador heterogéneo soportado microporoso que comprende al menos un metal de los subgrupos VII a X de la tabla periódica de los elementos como metal activo.

El documento de patente 7 se refiere a un procedimiento para purificar politetrametilen éter glicol o el diéster correspondiente preparado mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano que comprende tratar dicho glicol o diéster con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrógeno.

Lista de referencias**Bibliografía de patentes**

PTL 1: documento JPH4-306228A

PTL 2: documento JP2004-506763A

PTL 3: documento EP 0 705 872 A2

PTL 4: documento JP 20142 34394 A

PTL 5: documento EP 0 543 778 A1

PTL 6: documento US 2004/0024172 A1

PTL 7: documento US 4.480.124

El método conocido para mejorar la tonalidad cromática presente el problema de que un polialquilen éter glicol se descompone fácilmente y se separa un monómero que constituye el polialquilen éter glicol. Un método conocido

también presente el problema de que un catalizador no funciona bien y no puede disminuir de manera eficiente el índice de acetal.

Sumario de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polialquilen éter glicol con alta estabilidad térmica y alta eficiencia de reducción del índice de acetal.

Solución al problema

Los presentes inventores han realizado estudios suponiendo que una cantidad traza de peróxido o componente ácido que no puede eliminarse mediante técnicas de purificación conocidas en un polialquilen éter glicol provoca una reacción catalizada por ácido o una escisión de radicales para convertir parte del polialquilen éter glicol en un éter cíclico. Como resultado, se ha hallado que un compuesto que contiene nitrógeno, particularmente un compuesto que contiene nitrógeno con una estructura específica, que se ha considerado que provoca la degradación del catalizador, en un intervalo de concentración específico puede impedir la degradación del catalizador durante la hidrogenólisis de un acetal, impedir la conversión del polialquilen éter glicol en un éter cíclico y, en consecuencia, mejorar en gran medida la estabilidad térmica del polialquilen éter glicol y la vida útil del catalizador durante la hidrogenación del acetal.

La esencia de la presente invención incluye los siguientes puntos [1] a [17].

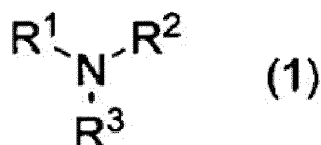
[1] Una composición de polialquilen éter glicol que contiene un compuesto que contiene nitrógeno, en la que

el polialquilen éter glicol es un politetrametilen éter glicol;

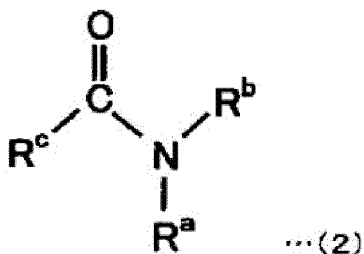
el compuesto que contiene nitrógeno constituye de 0,2 a 40 ppm en masa del polialquilen éter glicol en cuanto a átomos de nitrógeno;

el compuesto que contiene nitrógeno es al menos uno de aminas representadas por la siguiente fórmula (1) y amidas representadas por la siguiente fórmula (2); y

el compuesto que contiene nitrógeno tiene un punto de ebullición en el intervalo de -40°C a 120°C a presión atmosférica.



(En la fórmula (1), R¹ a R³ indican independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo alcoxilo (incluyendo un grupo ariloxilo), un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquiltio o un grupo ariltio; estos grupos pueden tener además un sustituyente, y el sustituyente puede tener un heteroátomo; R¹ a R³ pueden ser iguales o diferentes; R¹ y R², R² y R³, y R³ y R¹ pueden unirse para formar un anillo).



(En la fórmula (2), uno o ambos de R^a y R^b son un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo; R^a y R^b pueden contener un heteroátomo; R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes; R^c es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo; R^a a R^c pueden unirse para formar un anillo).

[2] La composición de polialquilen éter glicol según el punto [1], en la que el compuesto que contiene nitrógeno es una amina que tiene dos o más átomos de nitrógeno.

[3] La composición de polialquilen éter glicol según el punto [1] o [2], en la que el compuesto que contiene nitrógeno

tiene un peso molecular en el intervalo de 17 a 500.

[4] La composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [3], en la que la composición de polialquilen éter glicol contiene además tetrahidrofurano, y el tetrahidrofurano constituye de 5 a 200 ppm en masa del polialquilen éter glicol.

[5] La composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [4], en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene un índice de acetal en el intervalo de 0,01 a 3,00 mg de KOH/g.

[6] La composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [5], en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene una concentración de peróxido en el intervalo de 0,01 a 200 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ del polialquilen éter glicol.

[7] La composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [6], en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene un índice de acidez en el intervalo de 0,02 a 1,00 mg de KOH/g.

[8] La composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [7], en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene una concentración de antioxidante en el intervalo de 10 a 1000 ppm en masa del polialquilen éter glicol.

[9] Un método para producir la composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [8], que comprende:

una etapa de purificación de disminuir la cantidad de acetal en la composición de polialquilen éter glicol.

[10] El método para producir la composición de polialquilen éter glicol según el punto [9], en el que la cantidad de acetal en la composición de polialquilen éter glicol se disminuye con un catalizador sólido en la etapa de purificación.

[11] Una fibra estirable elástica que comprende la composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [8].

[12] Un poliuretano que comprende la composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [8].

[13] Un cuero sintético que comprende la composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [8].

[14] Un elastómero termoplástico que comprende la composición de polialquilen éter glicol según uno cualquiera de los puntos [1] a [8].

Efectos ventajosos de la invención

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención tiene alta estabilidad térmica, puede impedir la degradación del catalizador durante la hidrogenación de un acetal y puede impedir el envenenamiento del catalizador en un procedimiento aguas abajo incluso cuando se usa como materia prima para diversos derivados.

Descripción de las realizaciones

La presente invención se describe en detalle a continuación. La presente invención no se limita a las realizaciones descritas a continuación dentro de la esencia de la presente invención.

[Composición de polialquilen éter glicol]

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención contiene un compuesto que contiene nitrógeno a una concentración en el intervalo de 0,2 a 40 ppm en masa del polialquilen éter glicol en cuanto a átomos de nitrógeno.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención contiene politetrametilen éter glicol como polialquilen éter glicol y el compuesto que contiene nitrógeno a la concentración anterior en cuanto a átomos de nitrógeno, y contiene, como impurezas, un acetal y/o un peróxido, un éter cíclico, tal como tetrahidrofurano, que es una materia prima sin reaccionar, y un agente aditivo opcional, tal como un antioxidante añadido para impedir la oxidación, tal como se describe más adelante.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede contener o no un disolvente. El contenido de politetrametilen éter glicol de una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención es del 5% o más en masa de los componentes sólidos distintos del disolvente.

El contenido de compuesto que contiene nitrógeno, el índice de acetal, la concentración de tetrahidrofurano, la concentración de antioxidante y la concentración de peróxido de una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención se refieren a concentraciones relativas al polialquilen éter glicol.

Un polialquilen éter glicol es un poliéter glicol lineal que tiene grupos hidroxilo primarios en ambos extremos representado por la fórmula general $\text{HO}[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_m\text{H}$ (m indica un número entero de 2 o más, y n indica un número entero de 1 o más). En la invención reivindicada, el polialquilen éter glicol es un politetrametilen éter glicol. Tal como se describe más adelante, un polialquilen éter glicol se produce normalmente a partir de un diéster de politetrametilen éter glicol producido mediante polimerización por apertura de anillo de un éter cíclico.

Un polialquilen éter glicol en una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede tener cualquier peso molecular. Un polialquilen éter glicol tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número (Mn) en el intervalo de 250 a 4500, de manera particularmente preferible de 650 a 3000, para diversas aplicaciones. El peso molecular de un politetrametilen éter glicol puede ajustarse controlando la temperatura de reacción de polimerización por apertura de anillo y la razón de la cantidad de anhídrido carboxílico con respecto a la cantidad del éter cíclico en un método para producir el politetrametilen éter glicol descrito más adelante.

Un polialquilen éter glicol tiene normalmente una distribución de peso molecular (Mw/Mn) de 1 o más, preferiblemente de 1,2 o más, más preferiblemente de 1,5 o más, y normalmente de 3 o menos, preferiblemente de 2,5 o menos, más preferiblemente de 2,2 o menos.

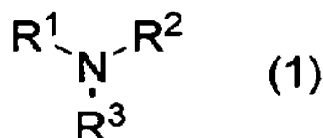
El peso molecular promedio en número (Mn) de un politetrametilen éter glicol se mide mediante un método descrito más adelante en la sección de ejemplos. Lo mismo se aplica a la distribución de peso molecular (Mw/Mn).

En una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención, la concentración del compuesto que contiene nitrógeno en relación con el polialquilen éter glicol en cuanto a átomos de nitrógeno es normalmente de 0,2 ppm en masa o más, preferiblemente de 0,3 ppm en masa o más, más preferiblemente de 0,5 ppm en masa o más, todavía más preferiblemente de 1 ppm en masa o más, y normalmente de 40 ppm en masa o menos, preferiblemente de 30 ppm en masa o menos, más preferiblemente de 25 ppm en masa o menos, todavía más preferiblemente de 20 ppm en masa o menos, de manera particularmente preferible de 15 ppm en masa o menos, lo más preferiblemente de 10 ppm en masa o menos. Cuando la concentración del compuesto que contiene nitrógeno en cuanto a átomos de nitrógeno está en estos intervalos, la composición de polialquilen éter glicol es térmicamente estable, el índice de acetal puede disminuirse de manera fácil y eficiente y es menos probable que la descomposición del polialquilen éter glicol produzca un éter cíclico o similares. En particular, es posible impedir una disminución en el grado de vacío de una columna de destilación durante la purificación de un polialquilen éter glicol, impedir el deterioro en la calidad debido a un aumento en la cantidad de éter cíclico en una reacción de hidrogenación, impedir la coloración cuando se produce un poliuretano a partir del polialquilen éter glicol tal como se describe más adelante y facilitar el control de la velocidad de reacción de uretano.

El compuesto que contiene nitrógeno en una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención es al menos uno de aminas y amidas.

Las aminas son aminas representadas por la siguiente fórmula (1) (a continuación en el presente documento también denominadas "amina (1)").

[Fórm. quím. 1]



En la fórmula (1), R¹ a R³ indican independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo alcoxilo (incluyendo un grupo ariloxilo), un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquiltio o un grupo ariltio. Estos grupos pueden tener además un sustituyente, y el sustituyente puede tener un heteroátomo. R¹ a R³ pueden ser iguales o diferentes.

En la presente invención, las aminas incluyen amoniaco, es decir, la totalidad de R¹ a R³ en la fórmula (1) pueden indicar independientemente un átomo de hidrógeno.

Desde la perspectiva de mejorar la basicidad, R¹ a R³ indican preferiblemente de manera independiente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo amino.

El grupo alquilo de R^1 a R^3 es un grupo alquilo en cadena (lineal o ramificada) o un grupo alquilo cíclico.

El grupo alquilo en cadena tiene normalmente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquilo en cadena incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo i-propilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo octilo y un grupo decilo.

El grupo alquilo cíclico tiene normalmente de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquilo cíclico incluyen un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo y un grupo ciclooctilo.

El grupo alquilo puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente invención. Los ejemplos incluyen un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilariloxilo, un grupo amino, un grupo aminoalquilo y un grupo sulfuro. Estos sustituyentes tienen normalmente un peso molecular de aproximadamente 200 o menos. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

El grupo alquenilo de R^1 a R^3 es un grupo alquenilo en cadena (lineal o ramificada) o un grupo alquenilo cíclico.

El grupo alquenilo en cadena tiene normalmente de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquenilo en cadena incluyen un grupo etenilo, un grupo 1-propenilo, un grupo isopropenilo, un grupo 2-butenilo, un grupo 1,3-butadienilo, un grupo 2-pentenilo y un grupo 2-hexenilo.

El grupo alquenilo cíclico tiene normalmente de 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquenilo cíclico incluyen un grupo ciclopropenilo, un grupo ciclopentenilo y un grupo ciclohexenilo.

El grupo alquenilo puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente invención. Los ejemplos incluyen un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilariloxilo, un grupo amino, un grupo aminoalquilo y un grupo sulfuro. Estos sustituyentes tienen normalmente un peso molecular de aproximadamente 200 o menos. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

El grupo arilo de R^1 a R^3 tiene normalmente de 5 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 5 a 12 átomos de carbono, y puede ser un grupo de hidrocarburo aromático o un grupo heteroaromático (grupo heteroarilo) que contiene un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno o azufre.

El grupo arilo puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente invención. Los ejemplos del sustituyente incluyen un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo acilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo ariloxilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono, un grupo alquilarilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo alquilariloxilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono, un grupo arilalcoxilo que tiene de 7 a 12 átomos de carbono y un grupo hidroxilo. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen un grupo fenilo, un grupo bencilo, un grupo mesitilo, un grupo naftilo, un grupo 2-metilfenilo, un grupo 3-metilfenilo, un grupo 4-metilfenilo, un grupo 2,3-dimetilfenilo, un grupo 2,4-dimetilfenilo, un grupo 2,5-dimetilfenilo, un grupo 2,6-dimetilfenilo, un grupo 2-etilfenilo, un grupo 2-isopropilfenilo, un grupo 2-t-butilfenilo, un grupo 2,4-di-t-butilfenilo, un grupo 2-clorofenilo, un grupo 3-clorofenilo, un grupo 4-clorofenilo, un grupo 2,3-diclorofenilo, un grupo 2,4-diclorofenilo, un grupo 2,5-diclorofenilo, un grupo 3,4-diclorofenilo, un grupo 3,5-diclorofenilo, un grupo 4-trifluorometilfenilo, un grupo 2-metoxifenilo, un grupo 3-metoxifenilo, un grupo 4-metoxifenilo, un grupo 3,5-dimetoxifenilo, un grupo 4-cianofenilo, un grupo 4-nitrofenilo, un grupo 4-aminofenilo, un grupo trifluorometilfenilo, un grupo pentafluorofenilo, un grupo isoxazolilo, un grupo isotiazolilo, un grupo imidazolilo, un grupo oxazolilo, un grupo tiazolilo, un grupo tiadiazolilo, un grupo tienilo, un grupo tiofenilo, un grupo triazolilo, un grupo tetrazolilo, un grupo piridilo, un grupo pirazinilo, un grupo pirimidinilo, un grupo piridazinilo, un grupo pirazolilo, un grupo pirrolilo, un grupo piranilo, un grupo furilo, un grupo furazanilo, un grupo imidazolidinilo, un grupo isoquinolilo, un grupo isoindolilo, un grupo indolilo, un grupo quinolilo, un grupo piridotiazolilo, un grupo bencimidazolilo, un grupo benzoxazolilo, un grupo benzotiazolilo, un grupo benzotriazolilo, un grupo benzofuranilo, un grupo imidazopiridinilo, un grupo triazopiridinilo y un grupo purinilo.

El grupo alcoxilo (incluyendo un grupo ariloxilo) de R^1 a R^3 tiene normalmente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alcoxilo incluyen un grupo metoxilo, un grupo etoxilo, un grupo butoxilo y un grupo fenoxilo.

El grupo alcoxilo puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente

invención. Los ejemplos incluyen un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilariloxilo, un grupo amino, un grupo aminoalquilo y un grupo sulfuro. Estos sustituyentes tienen normalmente un peso molecular de aproximadamente 200 o menos. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

El grupo amino de R^1 a R^3 tiene normalmente de 0 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 0 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo amino incluyen un grupo metilamino, un grupo etilamino, un grupo propilamino, un grupo butilamino, un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo anilino, un grupo toluidino, un grupo anisidino, un grupo difenilamino y un grupo N-metil-N-fenilamino.

El grupo amino puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente invención. Los ejemplos incluyen un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilariloxilo, un grupo amino, un grupo aminoalquilo y un grupo sulfuro. Estos sustituyentes tienen normalmente un peso molecular de aproximadamente 200 o menos. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

El grupo alquiltio de R^1 a R^3 tiene normalmente de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo alquiltio incluyen un grupo metiltio, un grupo etiltio, un grupo propiltio y un grupo isopropiltio.

El grupo alquiltio puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente invención. Los ejemplos incluyen un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilariloxilo, un grupo amino, un grupo aminoalquilo y un grupo sulfuro. Estos sustituyentes tienen normalmente un peso molecular de aproximadamente 200 o menos. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

El grupo ariltio de R^1 a R^3 tiene normalmente de 6 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos del grupo ariltio incluyen un grupo feniltio y un grupo toilitio.

El grupo ariltio puede tener cualquier sustituyente que no reduzca significativamente las ventajas de la presente invención. Los ejemplos incluyen un grupo arilo, un grupo acilo, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo ariloxilo, un grupo alquilariloxilo, un grupo amino, un grupo aminoalquilo y un grupo sulfuro. Estos sustituyentes tienen normalmente un peso molecular de aproximadamente 200 o menos. El sustituyente puede tener un heteroátomo, tal como oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo.

R^1 y R^2 , R^2 y R^3 , y R^3 y R^1 pueden unirse para formar un anillo.

Los ejemplos específicos de la amina (1) incluyen amoniaco, aminas primarias, tales como metilamina, etilamina, butilamina, octilamina, nonilamina, 1-aminodecano, anilina y fenetilamina; aminas secundarias, tales como dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dicitclohexilamina y N-metil-anilina; aminas terciarias, tales como trimetilamina, trietilamina, tributilamina, tripentilamina y N,N-dimetil-anilina; oximas, tales como acetaldoxima; diaminas, tales como 1,3-propanodiamina y N,N-dimetil-1,6-hexanodiamina; aminas de anillo de 5 miembros, tales como N-butilpirrol, N-butil-2,3-dihidropirrol, N-butilpirrolidina y 2,3-dihidro-1H-indol; aminas de anillo de 6 miembros, tales como 4-aminometilpiperidina, 4-dimetilaminopiridina, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 4-amino-5,6-dihidro-2-metilpirimidina, 2,3,5,6-tetrametilpirazina y 3,6-dimetilpiridazina; y un polímero que tiene 2 o más, preferiblemente de 3 a 20, unidades constitucionales derivadas de un compuesto que contiene nitrógeno representado por la fórmula (1) como hidrocarburo alifático lineal que tiene 2 o más grupos amino primarios unidos al mismo eluido a partir de una resina de intercambio aniónico. Estos se prefieren desde la perspectiva de la basicidad.

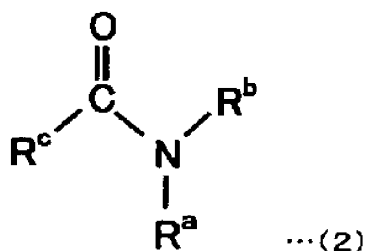
Los ejemplos de la amina (1) que tiene un átomo de oxígeno incluyen aminoalcoholes en cadena, tales como etanolamina, N,N-dimetiletanolamina, 4-aminobutanol y 2-aminobutanol; y aminas cíclicas, tales como 2-etilmorfolina, N-metoxycarbonilmorfolina, prolinol, 3-hidroxipiperidina, 4-hidroxipiperidina, tetrahidrofurfurilamina y 3-aminotetrahidropirano.

La amina (1) es preferiblemente una amina que tiene dos o más átomos de nitrógeno desde la perspectiva de impedir la descomposición del polialquilen éter glicol. Los ejemplos preferidos de la amina (1) incluyen metilendiamina, etilendiamina, butilendiamina y pirazina.

El compuesto que contiene nitrógeno puede eliminarse finalmente de una composición de polialquilen éter glicol mediante destilación. Por tanto, la amina (1) es un compuesto con una temperatura de punto de ebullición en el intervalo de -40°C a 120°C a presión atmosférica. Los ejemplos preferidos de una amina (1) de este tipo incluyen amoniaco, metilamina, etilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, trimetilamina, acetaldoxima y etilendiamina.

Las amidas son amidas representadas por la siguiente fórmula (2) (a continuación en el presente documento también denominadas "amida (2)"), preferiblemente amidas de ácido carboxílico.

[Fórm. quím. 2]



Los ejemplos de las amidas de ácido carboxílico incluyen amidas primarias, amidas secundarias y amidas terciarias. El número de sustituyentes en el átomo de N en las amidas de ácido carboxílico oscila desde 0 hasta 2. Los ejemplos incluyen amidas N-sustituidas con alquilo, amidas N-sustituidas con alquenilo y amidas N-sustituidas con arilo. Dicho de otro modo, uno o ambos de los sustituyentes R^a y R^b de las amidas de ácido carboxílico son un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo.

Los sustituyentes R^a y R^b pueden contener un heteroátomo, y los sustituyentes R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes.

Los ejemplos del sustituyente R^c en el grupo carbonilo incluyen un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo y un grupo arilo.

Los sustituyentes R^a a R^c pueden unirse para formar un anillo.

Desde la perspectiva de impedir las reacciones secundarias, la descomposición, y similares, el sustituyente R^c en el grupo carbonilo es preferiblemente un grupo alquilo.

Más específicamente, la amida (2) es preferiblemente una amida en cadena, tal como acetamida, N-metilacetamida, N-etilacetamida, N,N-dimetilacetamida o amida de ácido succínico; una amida aromática, tal como benzamida; o una amida cíclica, tal como 2-pirrolidona, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, N-vinilpirrolidona, 2-piperidona o N-metilpiperidona, desde la perspectiva de la estabilidad del compuesto.

La amida (2) es más preferiblemente acetamida, N-metilacetamida, 2-pirrolidona o N-metilpirrolidona desde la perspectiva de su moderado punto de ebullición y alta estabilidad. Entre estas, se prefieren particularmente 2-pirrolidona y N-metilpirrolidona.

El compuesto que contiene nitrógeno en una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención tiene normalmente un peso molecular en el intervalo de 17 a 500, de manera particularmente preferible de 17 a 300, de manera particularmente preferible de 17 a 200, desde la perspectiva de impedir la deposición en un catalizador usado para la purificación o similares del polialquilen éter glicol y la facilidad de eliminación mediante destilación o similares. Puede impedirse que un compuesto que contiene nitrógeno con un peso molecular igual a o mayor que el límite inferior se volatilice en el procedimiento. Se prefiere un compuesto que contiene nitrógeno con un peso molecular igual a o menor que el límite superior porque puede impedirse su deposición en un catalizador usado para la purificación o similares de un polialquilen éter glicol y puede separarse mediante destilación.

Los ejemplos de aminas que tienen dos o más átomos de nitrógeno que satisfacen el punto de ebullición y el peso molecular preferidos del compuesto que contiene nitrógeno incluyen etilendiamina y pirazina.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede contener sólo una de estas aminas y amidas como compuesto que contiene nitrógeno, puede contener dos o más de estas aminas y amidas, y puede contener tanto una de las aminas como una de las amidas.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención contiene además tetrahidrofurano. El contenido de tetrahidrofurano de una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención es normalmente de 5 ppm en masa o más, de manera particularmente preferible de 10 ppm en masa o más, de manera particularmente preferible de 50 ppm en masa o más, y normalmente de 500 ppm en masa o menos, de manera particularmente preferible de 200 ppm en masa o menos, del polialquilen éter glicol. Un contenido de tetrahidrofurano mayor que el límite superior puede dar como resultado una disminución en el grado de vacío de una columna de destilación a vacío en la destilación a vacío para la purificación o similares del polialquilen éter glicol o puede dar como resultado un entorno de trabajo deteriorado cuando el polialquilen éter glicol se usa como materia prima para uretano o similares porque el tetrahidrofurano actúa como componente volátil. Un contenido de tetrahidrofurano por debajo del límite inferior puede requerir una purificación excesiva.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención tiene normalmente un índice de acetal de 0,01 mg de KOH/g o más, de manera particularmente preferible de 0,05 mg de KOH/g o más, de manera particularmente preferible de 0,10 mg de KOH/g o más, y normalmente de 3,00 mg de KOH/g o menos, de manera particularmente preferible de 2,50 mg de KOH/g o menos, de manera particularmente preferible de 2,00 mg de KOH/g o menos. La composición de polialquilen éter glicol tiene preferiblemente un índice de acetal igual a o menor que el límite superior, porque puede impedirse una reacción de reticulación a partir de un acetal cuando el polialquilen éter glicol se usa como materia prima para uretano o similares. Un índice de acetal por debajo del límite inferior puede requerir una purificación excesiva.

La concentración en cuanto a átomos de nitrógeno, el contenido de tetrahidrofurano y el índice de acetal de un compuesto que contiene nitrógeno en una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención se determinan mediante los métodos descritos más adelante en la sección de ejemplos.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención tiene normalmente una concentración de peróxido de 0,01 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o más, preferiblemente de 0,05 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o más, más preferiblemente de 0,10 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o más, de manera particularmente preferible de 0,50 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o más, y normalmente de 200 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o menos, preferiblemente de 175 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o menos, más preferiblemente de 150 μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$ o menos. Una concentración de peróxido excesivamente alta da como resultado de manera indeseable un índice de acetal o índice de carbonilo excesivamente alto y tiende a dar como resultado la degradación oxidativa acelerada del catalizador y la formación acelerada de un éter cíclico mediante un radical. Una concentración de peróxido por debajo del límite inferior puede requerir una purificación excesiva.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede contener uno o dos o más de peróxidos con un grupo peroxilo formado oxidando un resto de éter en cadena del polialquilen éter glicol y peróxidos con un grupo peroxilo formado oxidando un resto de éter cíclico de tetrahidrofurano. La composición de polialquilen éter glicol contiene normalmente un peróxido derivado de la oxidación del resto de éter en cadena del polialquilen éter glicol.

La concentración de peróxido en una composición de polialquilen éter glicol puede medirse mediante un método de hacer reaccionar el peróxido con yoduro de potasio y valorando el yodo liberado con tiosulfato de sodio o similares.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención tiene normalmente un índice de acidez de 0,02 mg de KOH/g o más, preferiblemente de 0,03 mg de KOH/g o más, más preferiblemente de 0,05 mg de KOH/g o más, todavía más preferiblemente de 0,07 mg de KOH/g o más, y normalmente de 1,00 mg de KOH/g, preferiblemente de 0,80 mg de KOH/g, más preferiblemente de 0,60 mg de KOH/g, todavía más preferiblemente de 0,50 mg de KOH/g. Un índice de acidez excesivamente alto da como resultado de manera indeseable un índice de acetal o índice de carbonilo excesivamente alto y tiende a dar como resultado la degradación oxidativa acelerada del catalizador y la formación acelerada de un éter cíclico mediante un radical. Un índice de acidez por debajo del límite inferior puede requerir una purificación excesiva.

Los ejemplos de un compuesto que tiene un efecto sobre el índice de acidez incluyen ácidos carboxílicos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético y ácido butírico, y ácidos inorgánicos, tales como ácido fosfórico, contenidos en una composición de polialquilen éter glicol.

El índice de acidez de una composición de polialquilen éter glicol puede medirse mediante alcalimetría.

En una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención, se añade un antioxidante para evitar los problemas provocados por la oxidación, y la concentración del antioxidante es normalmente de 10 ppm en masa o más, de manera particularmente preferible de 50 ppm en masa o más, de manera particularmente preferible de 100 ppm en masa o más, del polialquilen éter glicol. El límite superior de la concentración de antioxidante es normalmente de 1000 ppm en masa o menos, preferiblemente de 500 ppm en masa o menos, más preferiblemente de 300 ppm en masa o menos, de un polialquilen éter glicol. Una concentración de antioxidante excesivamente alta da como resultado el bloqueo debido a la deposición de sólidos en el procedimiento. Una concentración de antioxidante excesivamente baja da como resultado de manera indeseable una prevención insuficiente de la reacción de oxidación.

Desde la perspectiva de los efectos y la estabilidad, el antioxidante es preferiblemente 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT).

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención se produce mediante un método para producir una composición de polialquilen éter glicol descrito más adelante usando preferiblemente una composición de polialquilen éter glicol que contiene un compuesto que contiene nitrógeno y a través de la etapa de disminuir la cantidad de acetal. La etapa de disminuir la cantidad de acetal es preferiblemente la etapa de disminuir la cantidad de acetal en una composición de polialquilen éter glicol usando un catalizador sólido.

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención pueden contener un compuesto que contiene nitrógeno mediante cualquier método, por ejemplo, mediante un método de añadir el compuesto que contiene nitrógeno a un polialquilen éter glicol producido a la concentración anterior en cuanto a átomos de nitrógeno, o mediante un método de producir un politetrametilen éter glicol que contiene el compuesto que contiene nitrógeno usando un material que contiene el compuesto que contiene nitrógeno como materia prima para el politetrametilen éter glicol, tal como se describe más adelante en la sección de ejemplos.

[Método para producir la composición de polialquilen éter glicol]

Un polialquilen éter glicol puede producirse mediante cualquier método. Preferiblemente, de la manera habitual, un diéster de un politetrametilen éter glicol se produce mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo de un éter cíclico (o un derivado del mismo, tal como se describe más adelante), y un politetrametilen éter glicol se produce mediante una reacción de hidrólisis o transesterificación del diéster del politetrametilen éter glicol.

<Éter cíclico>

Puede usarse cualquier éter cíclico o su derivado como materia prima para una reacción de polimerización por apertura de anillo en la producción de un politetrametilen éter glicol. El número de átomos de carbono que constituyen el éter cíclico oscila normalmente desde 2 hasta 10, preferiblemente desde 3 hasta 7.

Los ejemplos específicos del éter cíclico incluyen tetrahydrofurano (THF), óxido de etileno, óxido de propileno, oxetano, tetrahidropirano, oxepano y 1,4-dioxano.

El éter cíclico puede ser un derivado de éter cíclico en el que parte de los átomos de hidrógeno de un grupo de hidrocarburo que constituyen el anillo se sustituyen por un grupo alquilo, un átomo de halógeno, o similares. Los ejemplos específicos del éter cíclico incluyen 3-metiltetrahydrofurano y 2-metiltetrahydrofurano.

El éter cíclico puede usarse solo o como una mezcla de dos o más éteres cíclicos y preferiblemente se usa solo.

Entre estos éteres cíclicos, se prefiere THF en cuanto a la reactividad y las exigencias industriales para un polialquilen éter glicol que va a producirse.

El THF puede producirse mediante un método de producción conocido. El THF puede producirse, por ejemplo, mediante una reacción de acetoxilación de las materias primas butadieno, ácido acético y oxígeno para producir un producto intermedio diacetoxibuteno, hidrogenación e hidrólisis del diacetoxibuteno para producir 1,4-butanodiol y ciclodeshidratación del 1,4-butanodiol para producir THF; mediante hidrogenación de las materias primas ácido maleico, ácido succínico, anhídrido maleico y/o ácido fumárico para producir 1,4-butanodiol y ciclodeshidratación del 1,4-butanodiol para producir THF; mediante un contacto entre la materia prima acetileno y una disolución acuosa de formaldehído para producir butinodiol, hidrogenación del butinodiol para producir 1,4-butanodiol y ciclodeshidratación del 1,4-butanodiol para producir THF; mediante oxidación de propileno para producir 1,4-butanodiol y ciclodeshidratación del 1,4-butanodiol para producir THF; mediante hidrogenación de ácido succínico producido mediante un método de fermentación para producir 1,4-butanodiol y ciclodeshidratación del 1,4-butanodiol para producir THF; o mediante ciclodeshidratación de 1,4-butanodiol producido mediante fermentación directa a partir de biomasa, tal como azúcar.

<Anhídrido carboxílico>

En una reacción de polimerización por apertura de anillo de un éter cíclico, puede usarse un anhídrido carboxílico como agente auxiliar (iniciador de polimerización). El anhídrido carboxílico puede ser un anhídrido carboxílico derivado de un ácido carboxílico alifático o aromático que tiene normalmente de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Un ácido carboxílico usado como materia prima para un anhídrido es preferiblemente un ácido monocarboxílico, pero puede ser un ácido policarboxílico.

Los ejemplos específicos del ácido carboxílico incluyen ácidos carboxílicos alifáticos, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido maleico y ácido succínico; y ácidos carboxílicos aromáticos, tales como ácido benzoico, ácido ftálico y ácido naftaleno.

Entre estos anhídridos carboxílicos, se prefieren los anhídridos derivados de ácidos carboxílicos alifáticos en cuanto a coste y disponibilidad, y se usa preferiblemente anhídrido acético desde la perspectiva de la reactividad y el suministro y la demanda de un polialquilen éter glicol que va a producirse.

La cantidad de anhídrido carboxílico que va a usarse es, pero sin limitarse a, normalmente del 3% o más en moles, preferiblemente del 4% o más en moles, más preferiblemente del 5% o más en moles, y normalmente del 30% o menos en moles, preferiblemente del 28% o menos en moles, más preferiblemente del 26% o menos en moles, todavía más preferiblemente del 25% o menos en moles, de la cantidad total de la materia prima éter cíclico (o un

derivado del mismo). Una cantidad excesivamente grande del anhídrido carboxílico que va a usarse tiende a dar como resultado una coloración debido al anhídrido carboxílico durante una reacción de polimerización por apertura de anillo o en un procedimiento de calentamiento después de una reacción de polimerización por apertura de anillo y puede dar como resultado la producción de un diéster de polialquilen éter glicol con una tonalidad cromática deficiente. Una cantidad excesivamente pequeña del anhídrido carboxílico que va a usarse puede dar como resultado una velocidad de polimerización por apertura de anillo insuficiente y la producción de un diéster de polialquilen éter glicol con una productividad insuficiente.

<Catalizador de polimerización>

Normalmente se usa un catalizador de polimerización en una reacción de polimerización por apertura de anillo de un éter cíclico.

El catalizador de polimerización puede ser cualquier catalizador ácido capaz de realizar una polimerización por apertura de anillo de un éter cíclico. Un método conocido usa un catalizador ácido fuerte, tal como ácido fluorosulfúrico, y está disponible comercialmente. El catalizador de polimerización es más preferiblemente un catalizador ácido sólido de ácido de Lewis.

El catalizador ácido sólido es preferiblemente un catalizador ácido sólido compuesto por un óxido de metal.

Como metal catalítico se usa preferiblemente un óxido de metal compuesto por un elemento de metal de los grupos 3, 4, 13 ó 14 de la tabla periódica (en la presente invención, la tabla periódica se refiere a la tabla periódica de la Nomenclatura de Química Inorgánica de la IUPAC revisada (1998)) o un óxido compuesto que contiene uno de estos elementos de metal. Más específicamente, se prefieren óxidos de metal, tales como óxido de itrio, titania, zircona, alúmina y sílice; y óxidos compuestos, tales como zircona-sílice, hafnia-sílice, sílice-alúmina, titania-sílice y titania-zircona. Estos óxidos compuestos pueden contener además otro elemento de metal.

Un catalizador ácido sólido usado en la presente invención se prepara, por ejemplo, añadiendo un ácido, un álcali o agua, si es necesario, a una disolución mixta que contiene una sal de al menos un metal seleccionado de los elementos de metal de los grupos 3, 4, 13 y 14 de la tabla periódica o un alcóxido de los mismos para formar un precipitado o gel como precursor de catalizador ácido sólido. El precipitado o gel puede formarse mediante un método de coprecipitación, un método de sol-gel, un método de amasado, un método de impregnación, o similares.

En la presente invención, un precursor de catalizador ácido sólido se prepara preferiblemente soportando una sal de metal y/o un alcóxido de metal sobre un soporte adecuado y poniendo la sal de metal y/o el alcóxido de metal en contacto con un material básico, tal como un álcali o una amina, en un estado de fase sólida (en un estado sustancialmente libre de agua).

Si es necesario, el precursor de catalizador ácido sólido así preparado se filtra, se lava y/o se seca, y luego se cuece en una atmósfera de un gas inerte, tal como nitrógeno o argón, o en una atmósfera de un gas oxidante, tal como aire o gas de oxígeno diluido, para producir un óxido u óxido compuesto deseado. La temperatura de calentamiento y cocción oscila normalmente desde 600°C hasta 1150°C, preferiblemente desde 700°C hasta 1000°C. Puede producirse un catalizador ácido sólido con actividad y estabilidad altas mediante cocción en este intervalo de temperatura.

La cantidad de catalizador de polimerización que va a usarse en la reacción de polimerización por apertura de anillo depende del tipo de reacción, un lecho fijo o un lecho en suspensión, o una reacción continua o una reacción discontinua. Para una reacción continua de lecho en suspensión, la cantidad de catalizador de polimerización que va a usarse oscila normalmente desde el 0,001% hasta el 50% en masa, preferiblemente desde el 0,01% hasta el 30% en masa, de manera particularmente preferible desde el 0,1% hasta el 20% en masa, de la totalidad de compuestos en el sistema de reacción.

<Reacción de polimerización por apertura de anillo>

Puede producirse un diéster de polialquilen éter glicol mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo del éter cíclico y el anhídrido carboxílico usando un catalizador ácido como catalizador de polimerización por apertura de anillo. El diéster de polialquilen éter glicol así producido puede convertirse en un polialquilen éter glicol mediante un método conocido, tal como una reacción de hidrólisis o una reacción de transesterificación.

Por ejemplo, se usa THF como éter cíclico para producir PTME. El PTMG puede producirse mezclando el PTME con un alcohol alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y realizando transesterificación mediante una reacción de alcoholólisis en presencia de un catalizador de transesterificación.

Un reactor para la reacción de polimerización por apertura de anillo es, pero sin limitarse a, un reactor generalmente usado, tal como un reactor de tanque o un reactor de columna. Puede usarse cualquier procedimiento de reacción conocido. Los ejemplos específicos del procedimiento de reacción incluyen un procedimiento de cargar y polimerizar

un éter cíclico, un anhídrido carboxílico y un catalizador de polimerización en un reactor (un procedimiento discontinuo); y un procedimiento de suministrar de manera continua un éter cíclico, un anhídrido carboxílico y un catalizador de polimerización de manera que determinadas cantidades del éter cíclico, del anhídrido carboxílico y del catalizador de polimerización están presentes en un reactor, y extraer de manera continua simultáneamente un líquido de reacción que contiene un diéster de polialquilen éter glicol como producto deseado (un procedimiento continuo). Entre estos, se prefiere el procedimiento continuo en cuanto a una alta productividad.

La temperatura de reacción de polimerización por apertura de anillo en la presente invención puede estar en cualquier intervalo conocido y es normalmente de 25°C o más, preferiblemente de 30°C o más, más preferiblemente de 33°C o más, y normalmente de 66°C o menos, preferiblemente de 60°C o menos, más preferiblemente de 49°C o menos. Una temperatura de reacción de polimerización por apertura de anillo por encima de la temperatura de límite superior puede dar como resultado un deterioro de la calidad, tal como más coloración del diéster de polialquilen éter glicol. Una temperatura de reacción de polimerización por apertura de anillo por debajo de la temperatura de límite inferior tiende a dar como resultado no sólo una menor productividad debido a un menor rendimiento, sino también un mayor coste de recuperación de las materias primas sin reaccionar (lo que significa éter cíclico y anhídrido carboxílico sin reaccionar usados como materias primas).

La temperatura de reacción de polimerización por apertura de anillo en la presente invención significa la temperatura del líquido en un reactor.

La presión de reacción de polimerización por apertura de anillo puede ser cualquier presión a la que el sistema de reacción puede mantener una fase líquida y oscila normalmente desde presión normal hasta 10 MPa, preferiblemente desde presión normal hasta 5 MPa.

El tiempo de reacción de polimerización por apertura de anillo oscila normalmente desde 0,1 hasta 20 horas, preferiblemente desde 0,5 hasta 15 horas, desde la perspectiva del rendimiento de diéster de polialquilen éter glicol y la eficiencia económica.

El tiempo de reacción significa, en el procedimiento discontinuo, el tiempo desde cuando se alcanza la temperatura de reacción hasta que se completa la reacción y se inicia el enfriamiento, y significa, en el procedimiento continuo, el tiempo de residencia del líquido de reacción de polimerización en el reactor.

Si es necesario, la presente invención puede incluir la etapa de recuperar una materia prima sin reaccionar a partir de un líquido de reacción, la etapa de purificar e hidrolizar un diéster de polialquilen éter glicol producido, la etapa de purificar un polialquilen éter glicol, la etapa de regenerar un catalizador, y similares, en las últimas etapas del reactor.

En el procedimiento de reacción discontinuo, después de completarse la reacción, sólo puede obtenerse fácilmente un polímero filtrando y separando en primer lugar el catalizador y el líquido de reacción y luego eliminando por destilación las materias primas sin reaccionar a partir del líquido de reacción. La actividad del catalizador después de la reacción puede recuperarse fácilmente lavando suficientemente el catalizador y luego quemando las materias orgánicas adheridas.

La etapa de separar y recuperar las materias primas sin reaccionar puede ser cualquier método conocido usando un separador gas-líquido o un contactor gas-líquido. La etapa de separar y recuperar las materias primas sin reaccionar incluye preferiblemente la etapa de suministrar un líquido de reacción que contiene un diéster de polialquilen éter glicol a un contactor gas-líquido para separar y recuperar las materias primas sin reaccionar. La etapa de separar y recuperar las materias primas sin reaccionar puede realizarse sola o puede realizarse en combinación con otra etapa de separar y recuperar las materias primas sin reaccionar. El contactor gas-líquido significa un dispositivo usado en la etapa de poner un gas inerte en contacto con un líquido de reacción que contiene un diéster de politetrametilen éter glicol.

<Reacción de hidrólisis o transesterificación>

Para convertir un diéster de polialquilen éter glicol en un polialquilen éter glicol, se hidroliza un diéster de politetrametilen éter glicol en presencia de un catalizador o se somete a una reacción de transesterificación con un alcohol inferior.

El catalizador puede ser cualquier catalizador conocido usado en una reacción de hidrólisis o una reacción de transesterificación. El catalizador es normalmente un alcóxido de metal alcalino, tal como litio, sodio, potasio, cesio o rubidio. Entre estos, se usan preferiblemente alcóxidos de sodio y potasio. Los ejemplos específicos del catalizador incluyen metóxido de sodio, etóxido de sodio, isopropóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio e isopropóxido de potasio. Se prefiere más metóxido de sodio debido a su versatilidad y bajo coste.

El alcohol inferior usado en la reacción de transesterificación del diéster de politetrametilen éter glicol es un alcohol alifático que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol o etanol. Entre estos, se usa de manera adecuada metanol desde la perspectiva de la velocidad de reacción de la reacción de transesterificación. El alcohol inferior se

usa normalmente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente el 10% al 500% en masa del diéster de politetrametilen éter glicol.

5 La reacción de hidrólisis o la reacción de transesterificación se realiza normalmente a presión normal o a presión. La presión de reacción oscila normalmente desde 0,1 hasta 2,0 MPa, preferiblemente desde 1,0 hasta 1,5 MPa.

La temperatura de reacción en la reacción de hidrólisis o la reacción de transesterificación oscila normalmente desde 60°C hasta 180°C.

10 <Purificación de poli(tetrametilen éter) glicol en bruto>

Un polialquilen éter glicol en bruto producido mediante una reacción de hidrólisis o transesterificación de un diéster de polialquilen éter glicol puede purificarse mediante cualquier método. Los ejemplos del método de purificación incluyen un método de eliminar impurezas orgánicas y oligómeros, normalmente de dímeros a pentámeros, mediante destilación, un método de eliminar sustancias solubles en agua mediante extracción y un método de disminuir el índice de acetal, el índice de carbonilo y la coloración mediante hidrogenación. Estos métodos de purificación pueden usarse solos o en combinación. La presente invención incluye preferiblemente un método de descomponer un acetal mediante hidrogenación para disminuir el índice de acetal, el índice de carbonilo y la coloración.

20 Los ejemplos de un catalizador de hidrogenación usado para la hidrogenación de un politetrametilen éter glicol en bruto incluyen catalizadores homogéneos que contienen uno o dos o más de los elementos de metal de los grupos 8 a 11 de la tabla periódica, es decir, hierro (Fe), rutenio (Ru), osmio (Os), cobalto (Co), rodio (Rh), iridio (Ir), níquel (Ni), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag) y oro (Au), y catalizadores sólidos que contienen estos elementos de metal soportados sobre un soporte. Entre estos, se prefieren los elementos de metal del grupo 10 de la tabla periódica, y los más preferidos son catalizadores sólidos de paladio en cuanto al coste de catalizador y la actividad catalítica.

30 La forma de los elementos de metal de los grupos 8 a 11 de la tabla periódica en los catalizadores sólidos puede ser una cualquiera de un metal individual, un óxido, un hidróxido y diversas sales. Cuando la razón de un óxido o similar con respecto a un metal individual es alta, puede realizarse de antemano un tratamiento de conversión en un metal individual mediante un tratamiento de activación reductora con gas de hidrógeno antes de iniciar la reacción, o puede iniciarse la reacción sin un tratamiento de este tipo. El gas de hidrógeno se introduce en un sistema de reacción de hidrogenación, y un óxido de este tipo o similar se reduce para dar un elemento de metal activo en la reacción.

35 El soporte es preferiblemente uno o dos o más de sílice, alúmina, titanía, zircona, carbono activado, grafito, tierra de diatomeas, y similares. Entre estos, se prefieren sílice y/o tierra de diatomeas, y similares, y se prefiere particularmente sílice.

40 La cantidad de componente de elemento de metal perteneciente a los grupos 8 a 11 de la tabla periódica en los catalizadores sólidos es normalmente del 0,1% o más en masa, preferiblemente del 0,5% o más en masa, de manera particularmente preferible del 1% o más en masa, y normalmente del 80% o menos en masa, preferiblemente del 20% o menos en masa, de manera particularmente preferible del 10% o menos en masa. La cantidad de componente de elemento de metal perteneciente a los grupos 8 a 11 de la tabla periódica en los catalizadores sólidos se refiere a la cantidad de óxido de metal o similares cuando el elemento de metal perteneciente a los grupos 8 a 11 de la tabla periódica es el óxido de metal o similares. Un contenido de componente de elemento de metal menor que el intervalo anterior y un contenido de soporte mayor que el intervalo anterior dan como resultado una baja eficiencia de hidrogenación debido a una cantidad insuficiente de elemento de metal que sirve como componente activo de catalizador. Un contenido de componente de elemento de metal mayor que el intervalo anterior y un contenido de soporte menor que el intervalo anterior dan como resultado una baja eficiencia de hidrogenación debido a una disminución en la fuerza del catalizador.

55 Los catalizadores sólidos en la presente invención pueden contener otro elemento de metal, siempre que los catalizadores sólidos contengan un elemento de metal perteneciente a los grupos 8 a 11 de la tabla periódica. Los ejemplos de otro elemento de metal opcional incluyen cromo, manganeso, zinc, magnesio, sodio, renio y calcio. Estos elementos de metal pueden ser los propios elementos de metal, óxidos, hidróxidos o diversas sales.

60 La cantidad de otro componente de metal, si está presente, en los catalizadores sólidos es normalmente del 0,1% o más en masa, preferiblemente del 0,5% o más en masa, de manera particularmente preferible del 1% o más en masa, y normalmente del 20% o menos en masa, preferiblemente del 15% o menos en masa, de manera particularmente preferible del 10% o menos en masa.

65 Aunque el uso combinado de otro componente de metal puede mejorar la actividad catalítica, una cantidad excesivamente baja de otro componente de metal no puede producirse un efecto combinado suficiente. Una cantidad excesivamente grande de otro componente de metal da como resultado una cantidad relativamente

pequeña de elemento de metal de los grupos 8 a 11 de la tabla periódica y una cantidad relativamente pequeña de soporte, que puede disminuir la actividad catalítica de hidrogenación y la selectividad inherentes de los catalizadores sólidos en la presente invención y puede aumentar la cantidad de subproductos de alto punto de ebullición.

5 Los catalizadores sólidos pueden tener cualquier forma y tamaño, y pueden ser un polvo, gránulos, partículas, microgránulos u otro producto conformado. Los catalizadores sólidos pueden tener cualquier tamaño. Por ejemplo, los microgránulos de catalizador sólido tienen preferiblemente un diámetro en el intervalo de 1 a 20 mm y un grosor en el intervalo de 1 a 20 mm.

10 Un catalizador sólido de este tipo puede producirse sumergiendo un soporte en una disolución acuosa de una sal de metal de los grupos 8 a 11 de la tabla periódica para cargar la sal de metal en el soporte, seguido de cocción, y, si es necesario, seguido de conformado.

15 La temperatura de reacción para la hidrogenación en la presente invención es normalmente de 0°C o más, preferiblemente de 50°C o más, de manera particularmente preferible de 100°C o más, y normalmente de 200°C o menos, preferiblemente de 180°C o menos, de manera particularmente preferible de 150°C o menos. Una temperatura de reacción excesivamente alta da como resultado una cantidad aumentada de subproductos de éter cíclico o la degradación acelerada del catalizador. Además, aumenta la cantidad de subproductos de alto punto de ebullición. Una temperatura de reacción excesivamente baja da como resultado una reacción muy lenta y ningún efecto de purificación deseado.

20 La presión de gas de hidrógeno en la hidrogenación es normalmente de 0,1 MPa o más, preferiblemente de 0,5 MPa o más, de manera particularmente preferible de 1 MPa o más, y normalmente de 100 MPa o menos, preferiblemente de 10 MPa o menos, de manera particularmente preferible de 6 MPa o menos, en cuanto a presión manométrica.

25 Una presión de gas de hidrógeno excesivamente baja da como resultado una baja velocidad de reacción y una baja productividad. Una presión de gas de hidrógeno excesivamente alta da como resultado un aumento en la carga de presión del reactor y la carga de compresor y, en consecuencia, un aumento significativo en los costes de construcción.

30 El tiempo de residencia del líquido de reacción basado en la columna vacía en la reacción de hidrogenación es normalmente de 5 minutos o más, preferiblemente de 10 minutos o más, de manera particularmente preferible de 30 minutos o más, y normalmente de 20 horas o menos, preferiblemente de 8 horas o menos, de manera particularmente preferible de 5 horas o menos. La reacción avanza poco durante un tiempo de residencia excesivamente corto. Un tiempo de residencia excesivamente largo, por ejemplo, en un reactor de hidrogenación de lecho empacado, da como resultado un lecho empacado de catalizador largo, un aumento en el coste del reactor, un aumento en la cantidad de catalizador y, en consecuencia, una eficiencia económica muy disminuida.

35 Con respecto al tipo de reacción, pueden usarse todos los reactores de hidrogenación de lecho empacado típicos con diversos catalizadores sólidos, tales como un lecho fijo, un lecho de goteo y un tipo multitubular. Los reactores preferidos son los reactores de lecho fijo y los reactores de lecho de goteo. Puede usarse un único reactor, o puede usarse una pluralidad de reactores en múltiples etapas.

40 En la hidrogenación de un politetrametilen éter glicol en bruto, para facilitar el contacto con un catalizador sólido, el politetrametilen éter glicol en bruto puede diluirse con un disolvente que es inactivo en la reacción antes de la reacción. En un caso de este tipo, como diluyente puede usarse uno o dos o más de metanol, tolueno, y similares. Desde la perspectiva de la miscibilidad con hidrógeno, un politetrametilen éter glicol en bruto se diluye preferiblemente hasta un contenido de sólidos en el intervalo de aproximadamente el 5% al 95% en masa antes de la reacción.

45 Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede producirse a través de la etapa de disminuir la cantidad de acetal mediante hidrogenación con un catalizador sólido. Una composición de polialquilen éter glicol así producida tiene un bajo índice de acetal, presenta menos problemas, tales como coloración, y puede usarse de manera adecuada en diversas aplicaciones.

50 Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede usarse para diversas aplicaciones descritas más adelante después de la etapa de disminuir la cantidad de acetal mediante hidrogenación y después de la purificación, tal como destilación o tratamiento con resina de intercambio catiónico, para disminuir el contenido de compuesto que contiene nitrógeno.

60 [Aplicaciones de la composición de polialquilen éter glicol]

Una composición de polialquilen éter glicol según la presente invención puede usarse como materia prima para la producción de fibras elásticas, poliuretano, cuero sintético, elastómeros termoplásticos tales como elastómeros termoplásticos de poliéster y elastómeros termoplásticos de poliuretano, y materiales de recubrimiento.

65

Ejemplos

Aunque la presente invención se describe más específicamente en los siguientes ejemplos, la presente invención no se limita a estos ejemplos sin alejarse de la esencia de la presente invención.

5 [Método de medición del peso molecular]

El peso molecular promedio en número (Mn) del PTMG se analizó mediante cromatografía de permeación en gel (CPG). Para la calibración de CPG, se usó un kit de calibración de politetrahydrofurano de Polymer Laboratories, Reino Unido.

10

[Método de medición del índice de acetal]

La concentración de acetal del PTMG se determinó añadiendo 10 ml de clorhidrato de hidroxilamina de ácido clorhídrico 1 N a 10 g de una muestra y neutralizando y valorando el ácido clorhídrico liberado a partir de una reacción a 60°C durante 2 horas con una disolución metanólica de hidróxido de potasio 0,1 N. En el ejemplo comparativo 2 y los ejemplos 2 a 4, sin embargo, un compuesto que contiene nitrógeno contenido reacciona con la disolución de valoración y, por tanto, se determinó mediante ¹H-RMN a partir de la razón de los hidrógenos de metileno adyacentes al grupo hidroxilo terminal de PTMG con respecto a un hidrógeno de metino de la estructura de acetal. El índice de acetal se determinó a partir de la concentración de acetal medida y se expresó en mg de KOH/g del valorante.

20

[Método de medición de la concentración de peróxido]

La concentración de peróxido del PTMG se determinó mediante el siguiente método. Se disolvió una muestra en etanol. Se añadieron ácido acético y una disolución de yoduro de potasio. Se calentó la mezcla a 80°C durante 2 minutos y luego se valoró con tiosulfato de sodio hasta que la disolución se volvió incolora. La concentración de peróxido se calculó a partir de la valoración.

25

[Método de medición del índice de acidez]

El índice de acidez del PTMG se determinó con un dispositivo de valoración a partir de la valoración de una disolución de hidróxido de potasio usando fenolftaleína como indicador.

30

[Método de análisis de nitrógeno]

El contenido de compuesto que contiene nitrógeno de una muestra se determinó quemando la muestra en una atmósfera de argón-oxígeno y analizando el gas de combustión generado con un aparato de medición de nitrógeno traza (TN-10, fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.) mediante un método de combustión y quimioluminiscencia a presión reducida. En los ejemplos 3 y 4, la concentración en cuanto a átomos de nitrógeno se calculó a partir de la cantidad de amina añadida.

35

40

[Método de análisis de THF]

La concentración de THF en PTMG se determinó mediante cromatografía de gases (aparato: número de modelo GC-2014, columna DB-1, fabricado por Shimadzu Corporation) y se calculó mediante un método de patrón interno.

45

[Catalizador de polimerización por apertura de anillo]

Un catalizador de polimerización por apertura de anillo para el THF fue un catalizador producido secando CARIACTQ15 (marca comercial registrada) (un soporte de sílice fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd.) impregnado con una disolución acuosa al 27,2% de nitrato de zircona, neutralizando y lavando CARIACTQ15 con bicarbonato de amonio acuoso, y secando y cociendo CARIACTQ15 a 900°C.

50

[Ejemplo de preparación 1: Preparación de PTMG que contiene acetal]

Se realizó un tratamiento de contacto con aire a temperatura ambiente y a presión atmosférica durante 24 horas mientras se burbujearon con aire 500 g de tetrahydrofurano sin un antioxidante fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation a una velocidad de flujo de 50 ml/min. Se permitió que reaccionaran 405 g del tetrahydrofurano sometido al tratamiento de contacto con aire, 49,5 g de anhídrido acético fabricado por Daicel Chemical Industries, Ltd., y 18 g de un catalizador de polimerización por apertura de anillo en un reactor de matraz de vidrio de 500 ml en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de reacción de 40°C durante 6 horas. Se separó el catalizador a partir del líquido de reacción mediante filtración y se colocaron 100 g del líquido de reacción de polimerización resultante en un matraz de vidrio de fondo redondo que incluía una barra de agitación. Se calentó el líquido de reacción en el matraz de fondo redondo a presión atmosférica y a una temperatura de baño de 170°C durante 2 horas mientras se burbujeara nitrógeno a una velocidad de flujo de 500 ml/min para eliminar por destilación las materias primas sin reaccionar. Por tanto, se produjeron aproximadamente 120 g de PTME.

60

65

A continuación, se colocaron 100 g del PTME, 200 g de metanol fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., y 0,34 g de una disolución en metanol de metóxido de sodio al 24% fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., en un matraz de vidrio separable. Mientras se agitaba el líquido en el matraz a 250 rpm, se calentó un baño de aceite hasta 90°C y se extrajeron 100 g de metanol después de reflujo total durante 1 hora. Cuando la temperatura interna disminuyó y alcanzó 60°C o menos, se añadieron 100 g de metanol, se calentó el baño de aceite a reflujo total durante 1 hora y luego se extrajeron 100 g de metanol. Se añadieron 20 g de una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida de tipo ácido sulfónico (Diaion PK216) fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation a la disolución restante en el matraz para eliminar el álcali. Después de retirar la resina mediante filtración a presión, se eliminó por destilación el disolvente a 120°C a una presión reducida de 0,2 MPa o menos para producir PTMG-1.

El PTMG-1 tenía un peso molecular promedio en número de 2053 y un índice de acetal de 1,36 mg de KOH/g.

[Ejemplo de preparación 2: Preparación de PTMG que contiene nitrógeno]

Se añadieron 500 g de una resina de intercambio aniónico de estireno-poliamina (Diaion WA20) fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation a 500 g de tetrahidrofurano fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation y se calentó a 70°C durante aproximadamente 24 horas en un autoclave de acero inoxidable de 1 l. Luego se separó la resina de intercambio iónico mediante filtración para preparar tetrahidrofurano que contiene un compuesto que contiene nitrógeno como eluato de resina de intercambio aniónico. El tetrahidrofurano recuperado contenía un compuesto que contiene nitrógeno a una concentración de aproximadamente 15 ppm en cuanto a átomos de nitrógeno.

Se produjo PTME mediante una reacción de polimerización por apertura de anillo de la misma manera que en el ejemplo de preparación 1, excepto que se usó tetrahidrofurano que contiene nitrógeno como tetrahidrofurano, y se produjo PTMG-2 de la misma manera mediante una reacción de transesterificación del PTME.

El PTMG-2 tenía un peso molecular promedio en número de 1802 y contenía 4 ppm en masa de un compuesto que contiene nitrógeno en cuanto a átomos de nitrógeno.

[Ejemplo de preparación 3: Preparación de PTMG que contiene una alta concentración de nitrógeno]

Se añadieron 500 g de una resina de intercambio aniónico de estireno-poliamina (Diaion WA20) fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation a 500 g de tetrahidrofurano fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation y se calentó a 70°C durante aproximadamente 72 horas en un autoclave de acero inoxidable de 1 l. Luego se separó la resina de intercambio iónico mediante filtración para preparar tetrahidrofurano que contiene un compuesto que contiene nitrógeno como eluato de resina de intercambio aniónico. El tetrahidrofurano recuperado contenía un compuesto que contiene nitrógeno a una concentración de aproximadamente 200 ppm en cuanto a átomos de nitrógeno.

Se calentaron 300 g de tetrahidrofurano que contiene nitrógeno y 100 g de PTMG (Mn = 1800) fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation en un matraz de vidrio de fondo redondo que incluía una barra de agitación a presión atmosférica y a una temperatura de baño de 170°C durante 2 horas mientras se burbujeaba nitrógeno a una velocidad de flujo de 500 ml/min para eliminar por destilación las materias primas sin reaccionar. Por tanto, se produjeron aproximadamente 100 g de PTMG-3.

El PTMG-3 tenía un peso molecular promedio en número de 1800 y contenía 550 ppm en masa de un compuesto que contiene nitrógeno en cuanto a átomos de nitrógeno.

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, el acetal de la composición de PTMG se somete a hidrogenólisis. Cuando el tetrahidrofurano producido mediante la hidrogenólisis es de 300 ppm en masa o menos, se consideró que es menos probable que la descomposición del polialquilen éter glicol produzca un éter cíclico.

[Ejemplo comparativo 1]

Se mezclaron 15,6 g del PTMG-1 producido en el ejemplo de preparación 1, 8,8 g de PTMG (Mn = 1800) fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG producto") y 0,6 g del PTMG-2 producido en el ejemplo de preparación 2. El PTMG preparado mediante el mezclado (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG mixto") tenía un peso molecular promedio en número de 1950 y un contenido de compuesto que contiene nitrógeno de 0,1 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno. Además, se mezclaron 25 g de tolueno fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., para preparar una mezcla líquida. La mezcla líquida tenía un índice de acetal de 0,41 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acetal de 0,82 mg de KOH/g).

Se transfirió la mezcla líquida a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. Además, se añadió a la mezcla líquida 1 g de un catalizador que contenía el 1,0% en masa de Pd soportado sobre carbono activado cilíndrico de 3 mm de

diámetro y 3 mm de longitud. Se realizó una reacción de hidrogenólisis a una presión de gas de hidrógeno de 0,7 MPaG y a 130°C durante 6 horas.

- 5 La mezcla líquida después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,26 mg de KOH/g (el PTMG mixto después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,52 mg de KOH/g) y contenía 492 ppm en masa de tetrahidrofurano. La tasa de hidrogenólisis del acetal es del 36,6%.

[Ejemplo comparativo 2]

- 10 Se mezclaron 15,6 g del PTMG-1 preparado en el ejemplo de preparación 1, 7,1 g del PTMG producto y 2,3 g del PTMG-3 preparado en el ejemplo de preparación 3. El PTMG preparado mediante el mezclado (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG mixto") tenía un peso molecular promedio en número de 1955 y un contenido de compuesto que contiene nitrógeno de 50 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno. Además, se mezclaron 25 g de tolueno fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., para preparar una mezcla líquida. La mezcla
15 líquida tenía un índice de acetal de 0,43 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acetal de 0,86 mg de KOH/g).

- Se sometió la mezcla líquida a la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. La mezcla líquida después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,43 mg de KOH/g (el PTMG mixto después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,86 mg de KOH/g) y contenía 1166 ppm en masa de tetrahidrofurano. La
20 tasa de hidrogenólisis del acetal es del 0,0%.

[Ejemplo 1]

- 25 Se mezclaron 15,6 g del PTMG-1 preparado en el ejemplo de preparación 1, 3,2 g del PTMG producto y 6,2 g del PTMG-2 preparado en el ejemplo de preparación 2. El PTMG preparado mediante el mezclado (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG mixto") tenía un peso molecular promedio en número de 1955 y un contenido de compuesto que contiene nitrógeno de 1 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno. Además, se mezclaron 25 g de tolueno fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., para preparar una mezcla líquida. La mezcla
30 líquida tenía un índice de acetal de 0,42 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acetal de 0,84 mg de KOH/g).

- Se sometió la mezcla líquida a la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. La mezcla líquida después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,24 mg de KOH/g (el PTMG mixto después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,48 mg de KOH/g) y contenía 209 ppm en masa de tetrahidrofurano. La
35 tasa de hidrogenólisis del acetal es del 42,9%.

[Ejemplo 2]

- 40 Se mezclaron 15,6 g del PTMG-1 preparado en el ejemplo de preparación 1, 8,3 g del PTMG producto y 1,1 g del PTMG-3 preparado en el ejemplo de preparación 3. El PTMG preparado mediante el mezclado (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG mixto") tenía un peso molecular promedio en número de 1950 y un contenido de compuesto que contiene nitrógeno de 10 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno. Además, se mezclaron 25 g de tolueno fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., para preparar una mezcla líquida. La mezcla
45 líquida tenía un índice de acetal de 0,43 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acetal de 0,86 mg de KOH/g).

- Se sometió la mezcla líquida a la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. La mezcla líquida después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,16 mg de KOH/g (el PTMG mixto después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,32 mg de KOH/g) y contenía 280 ppm en masa de tetrahidrofurano. La
50 tasa de hidrogenólisis del acetal es del 62,8%.

[Ejemplo 3]

- 55 Se mezclaron 15,6 g del PTMG-1 preparado en el ejemplo de preparación 1, 9,4 g del PTMG producto y 0,015 g de dietilamina fabricada por Kanto Chemical Co., Inc. El PTMG preparado mediante el mezclado (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG mixto") tenía un peso molecular promedio en número de 1950 y un contenido de compuesto que contiene nitrógeno de 10 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno. Además, se mezclaron 25 g de tolueno fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., para preparar una mezcla líquida. La mezcla
60 líquida tenía un índice de acetal de 0,43 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acetal de 0,86 mg de KOH/g).

- Se sometió la mezcla líquida a la reacción de hidrogenólisis de la misma manera que en el ejemplo comparativo 1. La mezcla líquida después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,18 mg de KOH/g (el PTMG mixto después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,36 mg de KOH/g) y contenía 132 ppm en masa de tetrahidrofurano. La
65 tasa de hidrogenólisis del acetal es del 58,1%.

[Ejemplo 4]

5 Se mezclaron 15,6 g del PTMG-1 preparado en el ejemplo de preparación 1, 9,4 g del PTMG producto y 0,00075 g de dietilamina fabricada por Kanto Chemical Co., Inc. El PTMG preparado mediante el mezclado (a continuación en el presente documento también denominado "PTMG mixto") tenía un peso molecular promedio en número de 1950 y un contenido de compuesto que contiene nitrógeno de 0,5 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno. Además, se mezclaron 25 g de tolueno fabricado por Kanto Chemical Co., Inc., para preparar una mezcla líquida. La mezcla líquida tenía un índice de acetal de 0,43 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acetal de 0,86 mg de KOH/g), un índice de acidez de 0,141 mg de KOH/g (el PTMG mixto tenía un índice de acidez de 0,282 mg de KOH/g) y una concentración de peróxido de 54,1 μg de H_2O_2 /g (el PTMG mixto tenía una concentración de peróxido de 108,2 μg de H_2O_2 /g).

15 Se transfirió la mezcla líquida a un autoclave de acero inoxidable de 100 ml. Además, se añadió a la mezcla líquida 1 g de un catalizador que contenía el 1,0% en masa de Pd soportado sobre carbono activado cilíndrico de 3 mm de diámetro y 3 mm de longitud. Se realizó una reacción de hidrogenólisis a una presión de gas de hidrógeno de 0,7 MPaG y a 130°C durante 12 horas. La mezcla líquida después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,24 mg de KOH/g (el PTMG mixto después de la reacción tenía un índice de acetal de 0,48 mg de KOH/g) y contenía 72 ppm en masa de tetrahidrofurano. La tasa de hidrogenólisis del acetal es del 44,6%.

20 La tabla 1 resume los resultados para los ejemplos comparativos 1 y 2 y los ejemplos 1 a 4. En la tabla 1, la concentración del compuesto que contiene nitrógeno en cuanto a átomos de nitrógeno se denomina "concentración de N".

[Tabla 1]

	Razón de mezclado de PTMG, etc. (g)					Peso molecular de PTMG mixto (Mn)	Concentración de N de PTMG mixto (ppm en masa)	Índice de acidez de PTMG mixto (mg de KOH/g)	Concentración de peróxido de PTMG mixto (μg de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{g}$)	Índice de acetal de PTMG mixto (mg de KOH/g)	Índice de acetal de PTMG mixto después de la reacción (mg de KOH/g)	Tasa de hidrogenólisis de acetal (%)	THF en el líquido de reacción (ppm en masa)
	PTMG-1	PTMG	PTMG-2	PTMG-3	Dietilamina								
Ejemplo comparativo 1	15,6	8,8	0,6	0	0	1950	0,1			0,82	0,52	36,6	492
Ejemplo comparativo 2	15,6	7,1	0	2,3	0	1956	50			0,86	0,86	0,0	1166
Ejemplo 1	15,6	3,2	6,2	0	0	1955	1,0			0,84	0,48	42,9	209
Ejemplo 2	15,6	8,3	0	1,1	0	1950	10			0,86	0,32	62,8	280
Ejemplo 3	15,6	9,4	0	0	0,015	1950	10			0,86	0,36	58,1	132
Ejemplo 4	15,6	9,4	0	0	0,00075	1950	0,5	0,282	108,2	0,86	0,48	44,6	72

La tabla 1 muestra que, cuando el PTMG mixto tiene un contenido de compuesto que contiene nitrógeno en el intervalo de 0,2 a 40 ppm en masa en cuanto a átomos de nitrógeno, esto da como resultado una alta eficiencia de hidrogenólisis del acetal, una alta estabilidad térmica en la reacción de hidrogenólisis y una pequeña cantidad del producto de descomposición tetrahidrofurano.

5

REIVINDICACIONES

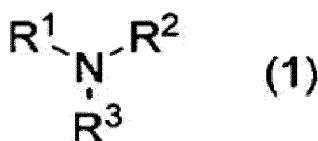
1. Composición de polialquilen éter glicol que contiene un compuesto que contiene nitrógeno, en la que

el polialquilen éter glicol es un politetrametilen éter glicol;

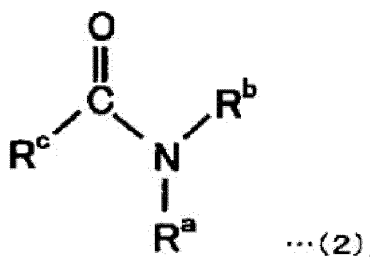
el compuesto que contiene nitrógeno constituye de 0,2 a 40 ppm en masa del polialquilen éter glicol en cuanto a átomos de nitrógeno;

el compuesto que contiene nitrógeno es al menos uno de aminas representadas por la siguiente fórmula (1) y amidas representadas por la siguiente fórmula (2); y

el compuesto que contiene nitrógeno tiene un punto de ebullición en el intervalo de -40°C a 120°C a presión atmosférica.



en la que, en la fórmula (1), R^1 a R^3 indican independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo arilo, un grupo alcoxilo (incluyendo un grupo ariloxilo), un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo alquiltio o un grupo ariltio; estos grupos pueden tener además un sustituyente, y el sustituyente puede tener un heteroátomo; R^1 a R^3 pueden ser iguales o diferentes; R^1 y R^2 , R^2 y R^3 , y R^3 y R^1 pueden unirse para formar un anillo;



en la que, en la fórmula (2), uno o ambos de R^a y R^b son un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo; R^a y R^b pueden contener un heteroátomo; R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes; R^c es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo; R^a a R^c pueden unirse para formar un anillo.

2. Composición de polialquilen éter glicol según la reivindicación 1, en la que el compuesto que contiene nitrógeno es una amina que tiene dos o más átomos de nitrógeno.
3. Composición de polialquilen éter glicol según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el compuesto que contiene nitrógeno tiene un peso molecular en el intervalo de 17 a 500.
4. Composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de polialquilen éter glicol contiene además tetrahidrofurano, y el tetrahidrofurano constituye de 5 a 200 ppm en masa del polialquilen éter glicol.
5. Composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene un índice de acetal en el intervalo de 0,01 a 3,00 mg de KOH/g.
6. Composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene una concentración de peróxido en el intervalo de 0,01 a 200 μ g de H_2O_2 /g del polialquilen éter glicol.
7. Composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene un índice de acidez en el intervalo de 0,02 a 1,00 mg de KOH/g.
8. Composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la composición de polialquilen éter glicol tiene una concentración de antioxidante en el intervalo de 10 a 1000 ppm en masa del polialquilen éter glicol.

9. Método para producir la composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende:
- 5 una etapa de purificación de disminuir la cantidad de acetal en la composición de polialquilen éter glicol.
10. Método para producir la composición de polialquilen éter glicol según la reivindicación 9, en el que la cantidad de acetal en la composición de polialquilen éter glicol se disminuye con un catalizador sólido en la etapa de purificación.
- 10 11. Fibra estirable elástica que comprende la composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Poliuretano que comprende la composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 15 13. Cuero sintético que comprende la composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 20 14. Elastómero termoplástico que comprende la composición de polialquilen éter glicol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.