



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 652**

51 Int. Cl.:
C08G 65/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04724282 .1**

86 Fecha de presentación : **30.03.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1613684**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

54 Título: **Procedimiento para la producción de copolímeros de tetrahidrofurano.**

30 Prioridad: **01.04.2003 DE 103 14 648**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Haubner, Martin y**
Pinkos, Rolf

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 268 652 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de copolímeros de tetrahidrofurano.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento nuevo para la producción de polioxialquilenglicoles (polialquileneterglicoles) mediante copolimerización de tetrahidrofurano (denominado en lo sucesivo con la abreviatura "THF") con neopentilglicol en presencia de heteropoliácidos, en el que se usa neopentilglicol tratado previamente.

10 Los polioxialquilenglicoles son sustancias de partida importantes para la producción de fibras elásticas, materiales de construcción elásticos y revestimientos. Pueden producirse entre otros mediante polimerización de THF o mediante copolimerización de THF con alfa, omega-dioles tal como por ejemplo neopentilglicol (denominado en lo sucesivo con la abreviatura "NPG") en presencia de catalizadores catiónicos. Se conoce a modo de ejemplo a partir de del documento EP-A 126 471, utilizar heteropoliácidos como catalizadores. Mediante este procedimiento son accesibles los polialquileneterglicoles en una etapa, mientras que según en otros procedimientos se obtiene en primer lugar los
15 ésteres del polioxialquilenglicol, que antes de su uso en el campo de los polímeros deben hidrolizarse aún para dar los polioxialquilenglicoles.

A este respecto se utilizan los heteropoliácidos en forma habitual en el mercado o bien secados con un contenido en agua de desde 1 hasta 10 moles o no secados con un contenido en agua de desde 10 hasta 40 moles de agua por mol de heteropoliácido. La rápida desactivación del catalizador de heteropoliácidos demuestra ser especialmente en el caso de copolimerizaciones conducidas de manera continua y procesos con catalizadores reutilizados como especialmente desventajoso, dado que conduce a conversiones de polimerización descendientes.

20 Por tanto existía el objetivo de proporcionar un procedimiento fácil y económico para la producción de copolímeros de THF con alfa, omega-dioles, que también es adecuado para la producción de copolímeros de THF con alfa, omega-dioles con conversiones de copolimerización constantes también en el caso de catalizadores de heteropoliácidos reutilizados.

30 Sorprendentemente ahora se encontró un procedimiento para la producción en una etapa de polioxialquilenglicoles mediante copolimerización de THF y neopentilglicol en presencia de un heteropoliácido, que se caracteriza porque el contenido en nitrógeno ligado orgánicamente en el neopentilglicol utilizado es inferior a 5 ppm.

35 Por nitrógeno ligado orgánicamente se entienden en esta solicitud especialmente aminas o compuestos de amonio orgánicos. Su determinación tiene lugar mediante una determinación quimioluminiscente conocida a partir de la bibliografía, por ejemplo F: Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, editorial Chemie, 1991, capítulo 37, páginas 382-384.

40 El neopentilglicol de calidad industrial habitual en el mercado se trata con procedimientos en sí conocidos, para reducir la proporción total del nitrógeno ligado orgánicamente por debajo de 5 ppm.

Una posibilidad para la purificación de alfa, omega-dioles de neopentilglicol sólidos de calidad industrial para el uso en el procedimiento según la invención es la recrystalización del neopentilglicol en disolventes orgánicos.

45 Como disolventes orgánicos son adecuados alcoholes de C_1 a C_{10} tales como por ejemplo metanol, etanol, propanol o isopropanol, éteres de C_1 a C_{10} tales como por ejemplo tetrahidrofurano, dietil éter, butilmetil éter o disolventes halogenados tales como cloroformo o diclorometano o sus mezclas. Preferiblemente se usan alcoholes de C_1 a C_{10} , especialmente preferible metanol.

50 A escala de producción es apropiada además la cristalización de suspensión o de capa conocida, en la que se consigue la purificación mediante la cristalización a partir de la masa fundida y se quedan las impurezas en la masa fundida.

55 Una forma de purificación adicional para el neopentilglicol usado según la invención es la extracción del disolvente de una solución de neopentilglicol que contiene tetrahidrofurano o alcohólica, acuosa, saturada con hidrocarburos de C_4 a C_{15} alifáticos, cicloalifáticos u olefínicos saturados o insaturados o éteres de C_4 a C_{15} . Sin embargo también pueden utilizarse hidrocarburos que dado el caso contienen átomos de halógeno tal como cloro. Además también son adecuadas para la extracción las mezclas de las clases de sustancias mencionadas anteriormente, que presentan una proporción de al menos el 50% en peso de hidrocarburo o éter.

60 A escala de producción pueden realizarse de manera habitual extracciones líquido-líquido de una o múltiples, en general hasta 5 etapas. Aparatos y métodos de procedimientos adecuados son conocidos por el experto y se describen por ejemplo en "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, Electronic Release". Las extracciones discontinuas pueden llevarse a cabo por ejemplo en el tanque agitado. Son ejemplos de la extracción continua el uso de columnas de plato perforado, columnas de agitación y baterías de extracción, tal como por ejemplo mezclador-decantador (Mixer-Settler). También pueden aplicarse extractores de membrana tal como por ejemplo módulos de
65 fibra hueca.

Además, pueden usarse todos los intercambiadores iónicos orgánicos e inorgánicos conocidos, tal como por ejemplo se conocen a partir de la enciclopedia de química industrial de Ullmann. 6ª edición, versión electrónica, 2000, para la separación del nitrógeno ligado orgánicamente de los alfa, omega-dioles. Intercambiadores iónicos ácidos adecuados, también denominados intercambiadores catiónicos, son intercambiadores iónicos ácidos fuertes, que contienen grupos de ácido sulfónico ligados a través de grupos benceno a una estructura principal polimérica orgánica y que por ejemplo se venden en forma de los productos comerciales Amberlite® Ir120, Amberjet® 1200H y Duolite® C20 de la empresa Rohm & Haas, Darmstadt, Dowex® HCR de la empresa Dow Chemical, Midland, Michigan, EE.UU., Lewatit® K2621 Lewatit® S100 de la firma Bayer AG, Leverkusen, en todas las formas posibles, por ejemplo granulado o como gel. Son adecuados también los intercambiadores iónicos ácidos, por regla general un poliacrilato, que por ejemplo se venden en forma de los productos comerciales Amberlite® IRC 76 y Duolite® C433 de la empresa Rohm & Haas, Darmstadt. Además son adecuadas arcillas y zeolitas en la forma H. En el caso de realización continua de la copolimerización puede conducirse el neopentilglicol a través de un reactor previo relleno de intercambiadores iónicos en el reactor de polimerización. De manera ventajosa se conduce el neopentilglicol en mezcla con THF así como dado el caso un hidrocarburo y agua por consiguiente al medio de reacción de la polimerización, a través del intercambiador iónico.

De los procedimientos de purificación para la separación del nitrógeno ligado orgánicamente en menos de 5 ppm se prefiere el tratamiento con intercambiadores iónicos.

Se utilizan según la invención en la copolimerización del 1 al 60% en peso de neopentilglicol con respecto al tetrahidrofurano utilizado, preferiblemente del 2 al 40% en peso, especialmente preferible del 3 al 20% en peso.

El tetrahidrofurano se usa en la copolimerización en una cantidad de desde el 40 hasta el 99% en peso con respecto a la cantidad total de THF y alfa, omega-diol, preferiblemente en una cantidad de desde el 60 hasta el 98% en peso, especialmente preferible del 80 al 97% en peso.

La copolimerización del THF con neopentilglicol en presencia de heteropoliácidos como catalizadores tiene lugar de manera en sí conocida, tal como se describe por ejemplo en el documento EP-A 126 471.

La copolimerización según la invención se realiza preferiblemente en presencia de un hidrocarburo. En mezcla con este hidrocarburo se destila agua de la solución de copolimerización. A este respecto por mezcla se entiende en esta solicitud además de las mezclas no azeotrópicas habituales un azeótropo agua-hidrocarburo. Este modo de ejecución se describe en la solicitud de patente alemana nº 102 399 47.6 del 30.08.2002 de la BASF-Aktiengesellschaft con el título "Verfahren zur Herstellung von tetrahydrofuran-Copolymeren", a la que se hace aquí referencia expresa.

Los hidrocarburos usados deben ser adecuados para la formación del azeótropo con agua. Como hidrocarburo se utilizan por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos con de 4 a 12 átomos de C o hidrocarburos aromáticos con de 6 a 10 átomos de C o sus mezclas. Según cada caso deben mencionarse por ejemplo pentano, hexano, heptano, octano, decano, ciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno o naftalina, de los que se prefieren pentano, ciclopentano y octano y se prefiere especialmente pentano.

Los hidrocarburos se añaden a la alimentación nueva de la copolimerización en una cantidad de desde el $1 \times 10^{-4}\%$ en peso (correspondiente a 1 ppm) hasta el 30% en peso, con respecto a la alimentación nueva de alfa, omega-diol y THF, preferiblemente desde 1 ppm hasta el 16% en peso, especialmente preferible desde 1 hasta el 10% en peso. Sin embargo también es posible, introducir el hidrocarburo en la cabeza de la columna de destilación para iniciar la separación de la mezcla de hidrocarburo y agua. Con la cantidad total de agua, que se elimina de la copolimerización, puede ajustarse el peso molecular respectivo. En general se une 1 mol de heteropoliácido a de 10 hasta 40 moléculas de agua mediante enlaces coordinativos. Los heteropoliácidos utilizados como catalizadores deben contener aproximadamente de 1 a 10 moléculas de agua por molécula de heteropoliácido. Además se libera agua mediante la copolimerización con el neopentilglicol usado como comonomero. Cuanto mayor sea el contenido en agua de la solución de copolimerización, menor es el peso molecular del copolímero obtenido.

Por el término "peso molecular medio" o "masa molar media" se entiende en esta solicitud la media numérica M_n del peso molecular de los polímeros contenido en el polímero formado.

Los heteropoliácidos, que se usan según la invención, son poliácidos inorgánicos, que por el contrario que los isopoliácidos tienen al menos dos átomos centrales diferentes. Los heteropoliácidos se generan a partir de oxácidos polibásicos pesados respectivamente de un metal tal como cromo, molibdeno, vanadio y wolframio así como un no metal, tal como arsénico, yodo, fósforo, selenio, silicio, boro y telurio como anhídridos mezclados parcialmente. Se mencionan como ejemplos el ácido dodecawolframiofosfórico $H_3(PW_{12}O_{40})$ o el ácido decamolibdenofosfórico $H_3(PMo_{12}O_{40})$. Los heteropoliácidos pueden contener como segundo átomo central también actinoides o lantanoides (Z. Chemie 17 (1997), páginas 353 a 357 o 19 (1979), 308). Los heteropoliácidos pueden describirse en general mediante la fórmula $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$ con n = valencia del elemento Y (por ejemplo boro, silicio, zinc) (véase también "Heteropoly- und Isopolioxomtalates", Berlin; Springer 1983). Para el procedimiento según la invención son especialmente muy adecuados como catalizadores, ácido fosforowolfrámico, ácido fosforomolibdénico, ácido silicio-molibdénico y ácido siliciowolfrámico.

ES 2 268 652 T3

Los heteropoliácidos usados como catalizadores pueden usarse tanto secados (de 1 a 10 moles de agua/mol de heteropoliácido) o no secados (de 10 a 40 moles de agua/heteropoliácido) en la copolimerización.

El agua existente en el reactor de copolimerización, en el que se trata en parte de agua de cristalización a partir del heteropoliácido y en parte de agua generada durante la reacción, se separa como mezcla del hidrocarburo introducido en la alimentación nueva con agua a una temperatura de desde 40 hasta 120°C, especialmente preferible desde 50 hasta 70°C y una presión de desde 150 mbar hasta 2 bar, preferiblemente de 230 mbar con ayuda de un dispositivo de destilación habitual directamente de la copolimerización, es decir del reactor de copolimerización sin etapas de recuperación intermedias tales como las separaciones de fase.

El vapor generado se precipita preferiblemente en un condensador de superficie; sin embargo también son posibles condensadores de enfriamiento y de inyección. El condensado residual se suministra para la protección del agua de la recuperación del disolvente. Especialmente favorable es una realimentación parcial del condensado en el reactor, es decir una evacuación del calor de la reacción por medio de refrigeración por evaporación. Para la obtención de contenidos de agua lo más altos posibles en el condensado extraído, puede incorporarse entre el reactor y el condensador todavía una columna de rectificación a contracorriente presurizada con el condensado de alimentación como reflujo.

En una forma de realización adicional se destila el THF simultáneamente con la mezcla del hidrocarburo utilizado en la copolimerización con agua, que puede formar un azeótropo terciario dependiendo del hidrocarburo.

El hidrocarburo destilado en la mezcla con agua o las mezclas de agua e hidrocarburo con tetrahidrofurano pueden secarse con un agente de adsorción sólido adecuado, por ejemplo en tamices moleculares y añadirse de nuevo en la copolimerización. También es posible una separación de fases en una fase acuosa y el hidrocarburo. La fase acuosa contiene hasta el 5% en peso de THF, con respecto a < 1% en peso. Además contiene el hidrocarburo respectivo en concentraciones de < 1% en peso. THF y el hidrocarburo pueden obtenerse de nuevo y recircularse mediante reacondicionamiento destilativo de la fase acuosa. Sin embargo la fase acuosa también puede rechazarse.

La solución de copolimerización que queda tras la separación de la mezcla hidrocarburo/agua se conduce preferiblemente a un separador de fases. Mediante la adición de cantidades adicionales de hidrocarburo se separa el heteropoliácido de la fase del producto. El heteropoliácido se reutiliza preferiblemente en la siguiente copolimerización. Este procedimiento en sí conocido por ejemplo a partir del documento EP-A 181 621 conduce a la precipitación posterior del heteropoliácido de la fase orgánica. Preferiblemente como hidrocarburo se usa el hidrocarburo ya utilizado en la polimerización. Preferiblemente el heteropoliácido se reutiliza en la siguiente copolimerización.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo tanto con un funcionamiento de manera continua como también de manera discontinua. Por el funcionamiento de manera semi-discontinua o semi-continua se entiende a este respecto que se coloca previamente el heteropoliácido con del 20 al 50% en peso de los otros eductos. Entonces en el transcurso del tiempo de reacción se dosifica el resto de los eductos que queda. Para el funcionamiento de manera continua y discontinua se utiliza de manera conveniente el heteropoliácido en cantidades de desde 1 hasta 300 partes en peso, preferiblemente de desde 5 hasta 150 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del monómero utilizado (THF y neopentilglicol). También es posible añadir cantidades mayores de heteropoliácido a la mezcla de reacción.

El heteropoliácido puede introducirse en forma sólida a la reacción, en donde se solvata al ponerlo en contacto con los reactivos adicionales uno tras otro con la formación de la fase de catalizador líquida. También puede llevarse a cabo de tal modo que se macera el heteropoliácido sólido con el neopentilglicol y/o el THF y se conduce la solución de catalizador obtenida a este respecto al reactor como fase de catalizador líquida. A este respecto puede colocarse previamente tanto la fase de catalizador como también el material de partida monomérico en el reactor. Pero también pueden introducirse ambos componentes simultáneamente en el reactor.

El agua se dosifica en el reactor en el funcionamiento de manera continua en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,1-3,5% en peso, especialmente preferible del 0,1% en peso, con respecto a la cantidad total de monómero, THF y comonómero, habitualmente controlado con una regulación del nivel de llenado. De manera convenientemente se introduce monómero nuevo en la masa, tal como producto y se extrae monómero sin reaccionar del aparato de reacción. De esta manera también puede controlarse el tiempo de permanencia, por lo tanto el tiempo de polimerización, con lo que tiene a su disposición un agente adicional para la influencia y el ajuste del peso molecular medio y la distribución del peso molecular del polímero obtenido.

La copolimerización puede seguirse y controlarse mediante una medida en línea de la conductibilidad.

Una terminación de la copolimerización en el caso del funcionamiento de manera discontinua se prefiere en un intervalo de conductibilidad entre 0,1-2,5 μS según cada peso molecular deseado. Para mejorar la estabilidad de la fase del producto orgánico de la acción perjudicial oxidativa pueden añadirse a estos de 10-500 ppm, especialmente preferible de 50-300 ppm de un capturador de radicales. Como capturador de radicales son adecuados especialmente 250 ppm de 2,6-di-terc-butil-4-metil-cresol (BHT).

El control del peso molecular medio a través del valor de la conductibilidad eléctrica de la solución de copolimerización se da a conocer detalladamente en la solicitud alemana DE 10259036.2 del 17.02.2002 de la solicitante, a la que se hace aquí referencia expresa.

En general se realiza la copolimerización en dependencia de la cantidad de catalizador y de la temperatura de la reacción en el caso del procedimiento por cargas durante un intervalo de tiempo de desde 0,5 hasta 70 horas, preferiblemente desde 5 hasta 50 horas y especialmente preferible desde 10 hasta 40 horas. En el caso del procedimiento continuo se ajustan habitualmente tiempos de permanencia de desde 1 hasta 50 y preferiblemente desde 10 hasta 40 horas. Al comienzo de una reacción continua el sistema de reacción descrito requiere un tiempo conocido hasta que se haya ajustado un equilibrio estacionario y pueda ser ventajoso durante éste mantener cerrado el orificio de descarga del reactor, por tanto no extraer ninguna solución de producto del aparato de reacción.

Habitualmente la copolimerización se realiza a temperaturas de desde 20 hasta 100°C, preferiblemente de 30 a 80°C. De manera ventajosa a este respecto se trabaja a presión atmosférica, pero la reacción a presión, particularmente a la propia presión del sistema de reacción, puede resultar igualmente conveniente y ventajosa.

Los reactores deben estar equipados tanto en el caso del funcionamiento por cargas, de manera semi-discontinua como en el caso de manera de procedimiento continuo con dispositivo de mezclado eficaces, por ejemplo mezcladoras.

Como reactor son adecuados todos los reactores de fluido conocidos por el experto con una superficie de fluido libre inerte y/o externo al amortiguamiento imprescindible del vapor que contiene agua, en el que se genera en el fluido fuerza de cizallamiento lo bastante alta para la suspensión de la fase de catalizador en la fase homogénea de monómero/polímero (caldera de agitación, reactor de circulación, corredizo de chorro, estructuras internas pulsadas). Una forma constructiva especialmente apropiada es el diseño del corredizo de chorro, dado que aquí la temperación imprescindible del reactor puede integrarse de manera fácil en la corriente del sistema fluido. A partir de la mezcla de reacción se evapora continua o discontinuamente la mezcla que contiene agua del hidrocarburo y se ajusta así el contenido en agua del interior del reactor a valores apropiados técnicos de reacción.

El procedimiento según la invención se realiza de manera ventajosa en una atmósfera de gas inerte, pudiéndose usar cualquier gas inerte, tal como nitrógeno o argón. Los reactivos se separan antes de su uso de peróxidos y agua contenidos dado el caso.

A este respecto puede llevarse a cabo la reacción en reactores adecuados habituales para el procedimiento continuo o un montaje de reactor, por ejemplo reactores tubulares, que están equipados con construcciones internas, que garantizan una buena mezcla de las mezclas básicas de copolimerización del tipo emulsionada o pero también en cascada de calderas de agitación.

Por una mezcla básica de copolimerización del tipo emulsionada se entiende una en contenido en agua de desde 2 hasta 10 moles de agua/por mol de heteropoliácido.

Según el procedimiento según la invención pueden obtenerse polioxialquilenglicoles, de manera económica, sin pérdida de la actividad de catalizador y en buen rendimiento, selectivamente y con una distribución de peso molecular estrecha así como en forma pura con índices colorimétricos bajos. Los copolímeros presentan índices de incorporación de comonomeros de neopentilglicol de desde el 5 hasta el 50% en peso con respecto al copolímero, y pesos moleculares medios M_n de desde 600 hasta 6000. Los polioxialquilenglicoles que se pueden producir según la invención encuentran por ejemplo para la producción poliuretanos especiales, que son adecuados como materiales de interconexión altamente elásticos. Un polímero de poliuretano, que contiene copolímeros que se pueden producir según la invención, presenta una extensión tras el fraccionamiento, una alteración de la tensión reducida en la extensión, una pérdida por histéresis reducida en la expansión y contracción así como una alta elasticidad también a temperaturas extremadamente bajas.

Ejemplos

Determinación del índice de OH

Por índice hidroxilo se entiende aquella cantidad de hidróxido de potasio en mg, que es equivalente a la cantidad de ácido acético ligada a la acetalización de 1 g de sustancia.

Se determina el índice de hidroxilo mediante la esterificación de los grupos hidroxilos existentes con un exceso de anhídrido de ácido acético. Tras la reacción se hidroliza el anhídrido de ácido acético en exceso con agua y se valora de nuevo como ácido acético con solución cáustica.

Determinación del nitrógeno ligado orgánicamente

La determinación del nitrógeno ligado orgánicamente tiene lugar según el método descrito en Fr. Ehrenberger, Quantitative Organische Elementaranalyse, Editorial Chemie, 1991, páginas 382-384, con un analizador de nitrógeno vertical ANTEK 9000 de la empresa ANTEK.

Ejemplo 1

Se mezcló para formar una solución homogénea en un reactor de 10 l de doble pared con un dispositivo de agitación magnética y columnas de rectificación a contracorriente superpuestas (30 etapas teóricas) una mezcla de 5047 g

ES 2 268 652 T3

de THF y 266 g de neopentilglicol de calidad industrial. A esto se le añadió con agitación 4125 g de un ácido dodecafosforovolfámico ($\text{H}_3\text{PO}_4^* \times \text{H}_2\text{O}$ con $x = 4-7$). Se agitó la emulsión obtenida a 95°C durante 5 h. A continuación se añadieron en el recipiente de reacción 200 g/h de una mezcla de neopentilglicol/THF/n-pentano, que se compone de 5 partes de NPG habitual en el comercio (contenido en nitrógeno orgánico de 15 ppm), de 2 partes de pentano y del resto de THF, de manera continua en un reactor previo, relleno de intercambiador de cationes, (Lewatit S100 de la empresa Bayer AG, Leverkusen). Tras el paso por el reactor previo presentó el NPG tras la separación de los componentes muy volátiles todavía un contenido de < 1 ppm de nitrógeno ligado orgánicamente. A este respecto se condensó la mezcla de THF/pentano/agua evaporada. Se eliminó el agua producida tras la separación de fases que tuvo lugar.

Se mezcló la descarga de reacción obtenida de manera continua del reactor de polimerización, con 250 g de pentano y se sometió a una separación de fases. Se recirculó la fase de catalizador pesada en el reactor de polimerización. Se condujo la fase superior a 20°C en una combinación de intercambiador de aniones y cationes, que estaban dispuestos como lecho sólido respectivamente.

Se evaporó en una sola etapa THF a partir de la descarga del reactor liberada así de las trazas de ácidos, a 1,0 bar y 75°C y se recirculó en la reacción. Entonces se evaporó a 15 mbar y 170°C el NPF que no ha reaccionado igualmente en una sola etapa y se recirculó en la reacción.

La conversión de copolimerización mediante toma de muestras ascendió al principio del estudio a aproximadamente el 37%. Se desactivó el catalizador dentro de la duración del estudio de 2000 h solo imperceptiblemente. Tras las 2000 horas de funcionamiento ascendió la conversión de polimerización media al 36%. Esto corresponde a una desactivación media del 0,012%/día.

Se obtuvo un copolímero con un índice de OH medio de 58 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió de manera análoga el ejemplo 1 con NPG habitual en el comercio de calidad técnica (contenido en nitrógeno ligado orgánicamente de 15 ppm), sin embargo se quitó el reactor previo relleno con intercambiadores iónicos.

La conversión de copolimerización determinada mediante la toma de muestras ascendió al comienzo del estudio al 37%. Se desactivó el catalizador dentro de la duración del estudio de 2000 h fuertemente. Tras las 2000 horas de funcionamiento ascendió la conversión de polimerización media al 30,6%. Esto corresponde a una desactivación media de aproximadamente el 0,08%/día.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una etapa de polioxialquilenglicoles mediante copolimerización de THF y neopentilglicol en presencia de un heteropoliácido, **caracterizado** porque el contenido en nitrógeno ligado orgánicamente en el neopentilglicol es menor de 5 ppm.

2. Procedimiento para la producción de una etapa de polioxialquilenglicoles según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el contenido del neopentilglicol en nitrógeno ligado orgánicamente se consigue mediante el tratamiento del neopentilglicol de calidad industrial mediante recristalización, extracción de disolvente o mediante tratamiento con un intercambiador iónico.

3. Procedimiento para la producción de una etapa de polioxialquilenglicoles según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque se utilizan del 3 al 20% en peso de neopentilglicol, con respecto al tetrahidrofurano.

4. Procedimiento para la producción de una etapa de polioxialquilenglicoles según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque se realiza la copolimerización en presencia de un hidrocarburo.

5. Procedimiento para la producción de una etapa de polioxialquilenglicoles según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se lleva a cabo el procedimiento de manera continua.

6. Procedimiento para la producción de una etapa de polioxialquilenglicoles según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se realiza la copolimerización a temperaturas de desde 20 hasta 200°C.