

## Description

### Technical Field

This invention relates to a method for preparing poly(tetramethylene ether) glycol (PTMEG). It is more particularly directed to a method for preparing PTMEG from poly(tetramethylene ether) diester by alcoholysis.

### Background and Summary of the Invention

PTMEG is a commodity in the chemical industry, widely used in the preparation of polyesters and polyurethanes. A variety of methods is known for manufacturing PTMEG, one being that shown in U.S. Patent 4,163,115.

In that method, tetrahydrofuran is polymerized in a medium which contains acetic anhydride. This leads to a poly(tetramethylene ether) diester, which must then be converted to PTMEG. That conversion can be made by catalytic alcoholysis, using as the catalyst an alkali metal hydroxide or methoxide. This method of conversion has the advantage of being fast, but leaves catalyst residue in the polymer product, which may cause discoloration and which may lead to reactivity problems in subsequent chain extension processes.

US-A-3,016,404 (Beauchamp et al, to Allied Chemical Corp) discloses a process for the purification of propylene oxide polyethers in which aqueous hydrochloric acid is added to the crude product, impurities are removed by filtration and excess acid and water stripped out by inert gas at elevated temperature.

EP-A-59,638 (BASF) discloses a process for the purification of PTMEG by adding an amount of orthophosphoric acid equivalent to the amount of basic impurity and filtering off the precipitate.

I have now found that the amount of catalyst residue can be significantly reduced if, after the alcoholysis reaction, the catalyst is reacted with a monocarboxylic acid of 1 to 4 carbon atoms and the catalyst-acid reaction product is then removed from the reaction medium.

### Detailed Description of the Invention

A mixture of poly(tetramethylene ether) diester starting material, catalyst and an alkanol is first prepared. This may be done by simply bringing the components together in a reactor. Preferably, the catalyst is first slurried in the alkanol and this slurry then mixed with a solution of the diester in the alkanol.

The diester starting material will ordinarily be a diacetate produced as shown in U.S. Patent 4,163,115, although other diesters such as the propionates and butyrates can be used.

The catalyst used may be any alkali metal hydroxide or alkoxide. Sodium hydroxide is preferred.

The alkanol used may be one containing 1-4 carbon atoms, and will preferably be methanol.

The mixture is prepared so that it contains:

(a) diester, 5-80% by weight, preferably 20-60%;

(b) alkanol, 20-95% by weight, preferably 40-80%;  
and

(c) catalyst, about 1-25 mol percent based on the diester, preferably 8-20 mol percent.

The pH of the mixture should be 8 or higher.

The reaction mixture is brought to its boiling point and held there, with stirring, while vapors of the alkanol-alkyl ester azeotrope are continuously withdrawn from the reaction zone. In the usual case, the boiling point of the mixture will be in the range of about 50-150°C. This boiling and withdrawal of azeotrope is continued until alcoholysis is substantially complete, i.e. until not alkyl ester is detected in the distillate being removed, as determined by gas chromatography.

At this point, a slight excess over the stoichiometric amount of an acid is added to the reaction mass, with stirring. This acid can be any 1 to 4 carbon atom monocarboxylic acid that is volatile at the reaction temperature and which forms a catalyst-acid reaction product that is insoluble in the reaction mass ("insoluble" meaning that substantially all of it can be removed from the mass by filtration, only insignificant amounts remaining). Acetic acid is preferred.

The mass is then brought to a temperature of 100-150°C and a pressure of less than 50 mm of Hg to remove unreacted alkanol and acid. The product is then filtered to remove the solid catalyst-acid reaction product.

The resulting PTMEG product may contain as little as 2 ppm of alkali metal, as determined by atomic absorption.

### EXAMPLE

Those skilled in this art will be able to practice this invention more easily after referring to the following illustrative Example.

These artisans will no doubt be able to compose numerous variations on the themes disclosed, such as changing the amount of components slightly but insignificantly from those shown, adding innocuous substances, or substituting equivalent or nearly equivalent components for those shown. All these variations are considered to be part of the inventive concept.

In the Example, all parts are by weight.

One hundred parts of the diacetate of PTMEG, number average molecular weight 1000, were dissolved in 100 parts of methanol containing 0.2 parts of NaOH.

The mixture was brought to a boil, with stirring, and the methyl acetate which formed was removed by distillation as the methanol azeotrope. Fresh methanol was fed into the system at the same rate it was removed. Progress of the reaction was monitored by gas chromatography.

After 90 minutes, there was no longer a detectable peak of methyl acetate in the gas chromatogram of the distillate. At this point, 0.4 parts of acetic acid were added. The product was then dried under vacuum (less than 1 mm of Hg) at 120°C for two hours. The product, PTMEG of number average molecular weight 1000, had an

acid number of 0.0 and contained less than 1 ppm of Na.

#### Claims

1. A process for converting poly(tetramethylene ether) diester to poly(tetramethylene ether) glycol (PTMEG) by catalytic alcoholysis using an alkali metal hydroxide or alkoxide as the catalyst, characterised in that the resulting reaction mass, comprising PTMEG, contaminated with catalyst residue, is reacted with a monocarboxylic acid of 1—4 carbon atoms that is volatile at the reaction temperature and which forms with the catalyst residue of catalyst-acid reaction product that is insoluble in the reaction mass, and the catalyst-acid reaction product and excess acid are separated from the reaction mass.

2. A process according to claim 1 in which the acid is acetic acid.

3. A process according to claim 1 or 2 in which the acid is the poly(tetramethylene ether) diester is a diacetate.

4. A process according to any of the preceding claims in which the reaction mixture comprises, by weight, 20 to 60% of the diester, 8 to 20 mol percent, based on the diester of the catalyst, and 40 to 80% of an alkanol.

5. A process according to claim 4 which is conducted at a pH of at least 8.

6. A process according to any one of the preceding claims in which the volatile acid is added to the reaction mass in an amount which is in slight excess over the stoichiometric amount required for reaction with the catalyst residue.

7. A process according to any one of the preceding claims in which, after addition of the volatile acid, the reaction mass is brought to a temperature of 100 to 150°C and a pressure of less than 50 mm of mercury to remove unreacted acid and alkanol.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von Poly(tetramethylenether)diester in Poly(tetramethylenether)glykol (PTMEG) durch katalytische Alkoholyse unter Verwendung eines Alkalihydroxides oder -alkoxides als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandene Reaktionsmasse, die PTMEG enthält und mit Katalysatorrückstand verunreinigt ist, mit einer Monocarbonsäure von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen umgesetzt wird, die bei der Reaktionstemperatur flüchtig ist und mit dem Katalysatorrückstand ein Katalysator-Säure-Reaktionsprodukt bildet, das in der Reaktionsmasse unlöslich ist, und das Katalysator-Säure-Reaktionsprodukt und überschüssige Säure von der Reaktionsmasse abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Säure Essigsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Poly(tetramethylenether)diester ein Diacetat ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Reaktionsgemisch auf Gewichtsbasis 20 bis 60% des Diesters, 8 bis 20 Molprozent, bezogen auf den Diester des Katalysators, und 40 bis 80% eines Alkanols enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, welches bei einem pH von mindestens 8 durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die flüchtige Säure der Reaktionsmasse in einer Menge zugesetzt wird, die leicht überschüssig über die für die Reaktion mit dem Katalysatorrückstand stöchiometrisch erforderliche Menge ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reaktionsmasse nach dem Zusatz der flüchtigen Säure auf eine Temperatur von 100 bis 150°C und einen Druck von weniger als 50 mm Hg gebracht wird, um nicht-reagierte Säure und Alkanol zu entfernen.

#### Revendications

1. Un procédé pour convertir un poly(oxytétraméthylène)diester en poly(oxytétraméthylène)glycol (PTMEG) par alcoololyse catalytique en utilisant un hydroxyde ou alcoolate de métal alcalin comme catalyseur, caractérisé en ce qu'on met à réagir la masse réactionnelle résultante, comprenant du PTMEG, contaminée par du résidu de catalyseur, avec un acide monocarboxylique de 1 à 4 atomes de carbone qui est volatil à la température de réaction et qui forme avec le résidu de catalyseur un produit de réaction acide-catalyseur qui est insoluble dans la masse réactionnelle, et on sépare le produit de réaction acide-catalyseur et l'acide en excès de la masse réactionnelle.

2. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel l'acide est l'acide acétique.

3. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le poly(oxytétraméthylène)diester est un diacétate.

4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange réactionnel comprend, en poids, 20 à 60% du diester, 8 à 20 moles %, par rapport au diester, du catalyseur, et 40 à 80% d'un alcanol.

5. Un procédé selon la revendication 4, qui est mis en oeuvre à un pH d'au moins 8.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on ajoute l'acide volatil à la masse réactionnelle en une quantité qui est en léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique requise pour la réaction avec le résidu de catalyseur.

7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel après l'addition de l'acide volatil, on porte la masse réactionnelle à une température de 100 à 150°C, et à une pression de moins de 50 mm de mercure pour éliminer l'acide n'ayant pas réagi et l'alcanol.

acid number of 0.0 and contained less than 1 ppm of Na.

### Claims

1. A process for converting poly(tetramethylene ether) diester to poly(tetramethylene ether) glycol (PTMEG) by catalytic alcoholysis using an alkali metal hydroxide or alkoxide as the catalyst, characterised in that the resulting reaction mass, comprising PTMEG, contaminated with catalyst residue, is reacted with a monocarboxylic acid of 1—4 carbon atoms that is volatile at the reaction temperature and which forms with the catalyst residue of catalyst-acid reaction product that is insoluble in the reaction mass, and the catalyst-acid reaction product and excess acid are separated from the reaction mass.

2. A process according to claim 1 in which the acid is acetic acid.

3. A process according to claim 1 or 2 in which the acid is the poly(tetramethylene ether) diester is a diacetate.

4. A process according to any of the preceding claims in which the reaction mixture comprises, by weight, 20 to 60% of the diester, 8 to 20 mol percent, based on the diester of the catalyst, and 40 to 80% of an alkanol.

5. A process according to claim 4 which is conducted at a pH of at least 8.

6. A process according to any one of the preceding claims in which the volatile acid is added to the reaction mass in an amount which is in slight excess over the stoichiometric amount required for reaction with the catalyst residue.

7. A process according to any one of the preceding claims in which, after addition of the volatile acid, the reaction mass is brought to a temperature of 100 to 150°C and a pressure of less than 50 mm of mercury to remove unreacted acid and alkanol.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von Poly(tetramethylenether)diester in Poly(tetramethylenether)glykol (PTMEG) durch katalytische Alkoholyse unter Verwendung eines Alkalihydroxides oder -alkoxides als Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die entstandene Reaktionsmasse, die PTMEG enthält und mit Katalysatorrückstand verunreinigt ist, mit einer Monocarbonsäure von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen umgesetzt wird, die bei der Reaktionstemperatur flüchtig ist und mit dem Katalysatorrückstand ein Katalysator-Säure-Reaktionsprodukt bildet, das in der Reaktionsmasse unlöslich ist, und das Katalysator-Säure-Reaktionsprodukt und überschüssige Säure von der Reaktionsmasse abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Säure Essigsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem Poly(tetramethylenether)diester ein Diacetat ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem das Reaktionsgemisch auf Gewichtsbasis 20 bis 60% des Diesters, 8 bis 20 Molprozent, bezogen auf den Diester des Katalysators, und 40 bis 80% eines Alkanols enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, welches bei einem pH von mindestens 8 durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die flüchtige Säure der Reaktionsmasse in einer Menge zugesetzt wird, die leicht überschüssig über die für die Reaktion mit dem Katalysatorrückstand stöchiometrisch erforderliche Menge ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Reaktionsmasse nach dem Zusatz der flüchtigen Säure auf eine Temperatur von 100 bis 150°C und einen Druck von weniger als 50 mm Hg gebracht wird, um nicht-reagierte Säure und Alkanol zu entfernen.

### Revendications

1. Un procédé pour convertir un poly(oxytétraméthylène)diester en poly(oxytétraméthylène)glycol (PTMEG) par alcoololyse catalytique en utilisant un hydroxyde ou alcoolate de métal alcalin comme catalyseur, caractérisé en ce qu'on met à réagir la masse réactionnelle résultante, comprenant du PTMEG, contaminée par du résidu de catalyseur, avec un acide monocarboxylique de 1 à 4 atomes de carbone qui est volatil à la température de réaction et qui forme avec le résidu de catalyseur un produit de réaction acide-catalyseur qui est insoluble dans la masse réactionnelle, et on sépare le produit de réaction acide-catalyseur et l'acide en excès de la masse réactionnelle.

2. Un procédé selon la revendication 1, dans lequel l'acide est l'acide acétique.

3. Un procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le poly(oxytétraméthylène)diester est un diacétate.

4. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le mélange réactionnel comprend, en poids, 20 à 60% du diester, 8 à 20 moles %, par rapport au diester, du catalyseur, et 40 à 80% d'un alcanol.

5. Un procédé selon la revendication 4, qui est mis en oeuvre à un pH d'au moins 8.

6. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on ajoute l'acide volatil à la masse réactionnelle en une quantité qui est en léger excès par rapport à la quantité stoechiométrique requise pour la réaction avec le résidu de catalyseur.

7. Un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel après l'addition de l'acide volatil, on porte la masse réactionnelle à une température de 100 à 150°C, et à une pression de moins de 50 mm de mercure pour éliminer l'acide n'ayant pas réagi et l'alcanol.

