



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(11) **PI 0015970-0 B1**

(22) Data de Depósito: 21/11/2000
(45) Data da Concessão: 24/01/2012
(RPI 2142)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 27/26
C08G 65/10
C08G 65/26

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DMC.**

(30) Prioridade Unionista: 03/12/1999 DE 199 58 355.2

(73) Titular(es): Bayer Aktiengesellschaft

(72) Inventor(es): Bernd Klinksiek, Franz Foehles, Joerg Hofmann, Pieter Ooms, Stephan Ehlers, Thorsten Fechtel

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para “**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DMC**”.

A invenção refere-se a um processo aperfeiçoado para preparação de catalisadores de cianeto metálico duplo (DMC) para a preparação de polietterpolióis por poliadição de óxidos de alquilenos em compostos de partida apresentando átomos de hidrogênio ativos.

Catalisadores de cianeto metálico duplo (DMC) para a poliadição de óxidos de alquilenos em compostos de partida apresentando átomos de hidrogênio são conhecidos há muito tempo (ver por exemplo US-A 3 409 109, US -A 829 505, US-A 3 941 849 e US-A 5 158 922). O emprego desses catalisadores DMC para a preparação de polietterpolióis provoca, particularmente, uma redução da fração de poliéteres monofuncionais com duplas ligações terminais, os denominados monoóis, em comparação à preparação convencional de polietterpolióis por meio de catalisadores alcalinos, como hidróxidos alcalinos. Os polietterpolióis assim obtidos podem ser elaborados para formar poliuretanos de alto valor (por exemplo, elastômeros, espumas, revestimentos).

Catalisadores DMC são obtidos normalmente pelo fato de reagir-se uma solução aquosa de um sal metálico com a solução aquosa de um sal de cianeto metálico na presença de um ligante complexo orgânico, por exemplo, um éter. Em uma preparação catalisadora típica são misturados por exemplo soluções aquosas de cloreto de zinco (em excesso) e hexaciano cobaltato de potássio e em seguida é introduzido dimetoxietano (glima) à dispersão formada. Após a filtração e lavagem do catalisador com solução de glima aquosa obtém-se um catalisador ativo de fórmula geral



(ver por exemplo EP-A- 700 949).

O processo usual para preparação de catalisadores DMC consiste no fato de misturar, em um reator de agitação, soluções aquosas de um sal metálico e um sal de cianeto metálico na presença de um ou mais ligan-

tes complexos orgânicos sob formação de uma dispersão catalisadora. Para obter uma elevada atividade catalisadora é necessário, entre outras coisas intensa agitação sob elevado cisalhamento. A desvantagem aqui é que, no emprego de reatores de agitação maiores devido a densidades de potência
5 menores é necessário um mais elevado dispêndio de energia, e apresenta-se uma distribuição fortemente desigual da densidade de energia. Comumente a densidade de potência de reatores de agitação situa-se em cerca de 10^4 W/m^3 . A desvantagem, além disso, é que com agitação intensa ocorre a formação de espumas, o que leva a uma redução de rendimento dos
10 catalisadores e da atividade catalisadora.

Na US-A 5 891 818 é descrito um processo aperfeiçoado para preparação de catalisadores DMC com elevado rendimento e atividade catalisadora, assim como tamanhos de partículas reduzidos, no qual a dispersão catalisadora DMC é preparada em um reator com agitação, sendo que uma
15 parte da dispersão catalisadora circula e é borrifada no espaço da cabeça do reator, e é levada ao fluxo circulante por um misturador "high shear in-line". Entre eles compreende-se um misturador Rotor-estator de alta rotação. Desvantajoso neste processo é que a formação de espuma não pode ser totalmente suprimida, e que são necessárias diversas circulações do teor total do
20 reator pelo misturador "high shear in-line", para se atingir a atividade catalisadora e tamanho de partículas homogêneos. Além disso, o dispêndio de energia necessário para a agitação é muito elevado, e a combinação de um reator agitador com uma densidade de potência, um misturador "high shear in-line" e injetores de borrafo tornam dispendiosos os dispositivos.

25 Verificou-se, agora, que catalisadores DMC podem ser obtidos com atividade mais elevada, tamanhos de partículas mais reduzidos e distribuição de tamanho de partícula mais estreito, quando a preparação da dispersão catalisadora DMC ocorre com o emprego de um injetor de misturação, de preferência um dispersor de jato. Outras vantagens desse processo
30 em comparação à variante de processo descrita na US - A 5 891 818 são o custo mais baixo de energia, a elevada densidade de potência (cerca de 10^{13} W/m^3) em comparação com o emprego de um recipiente de agitação, a

transportabilidade sem problemas em uma escala industrial maior, assim como a construção de aparelhos visivelmente simplificada pela supressão do reator agitador. Polieterpolióis, que são obtidos por catalisadores DMC que são preparados segundo esse processo apresentam, além disso, uma viscosidade reduzida em comparação a polieterpolióis, que são obtidos por catalisadores DMC que são preparados segundo o processo descrito na US-A 5 891 818.

Objeto da presente invenção é, portanto, um processo aperfeiçoado para preparação de catalisadores DMC com os quais são misturadas soluções de sais de Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) ou Cr(III) solúveis em água, com soluções solúveis em água, sais ou ácidos de Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V (IV) ou V (V) contendo íons cianeto, ou mediante o emprego de um injetor de misturação, de preferência um dispersor de jato.

Os compostos de duplo cianeto metálico contendo catalisadores DMC apropriados para o processo de acordo com a invenção são os produtos de reação de sais de metais solúveis em água e sais de cianeto metálico solúveis em água.

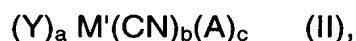
Os sais de metais solúveis em água apropriados para preparação dos compostos de cianeto metálico duplo possuem de preferência a fórmula (I) geral



na qual M é escolhido a partir dos metais Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) e Cr (III). Particularmente preferidos são Zn (II), Fe (II), Co (II) e Ni (II). X são ânions iguais ou diferentes, de preferência iguais, de preferência escolhidos do grupo dos halogenetos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, oxalatos ou nitratos. O valor para n é 1, 2 ou 3.

Exemplos de sais metálicos apropriados solúveis em água são cloreto de zinco, brometo de zinco, acetato de zinco, acetilacetato de zinco, benzoato de zinco, nitrato de zinco, sulfato de ferro (II), brometo de ferro (II), cloreto de ferro (II), cloreto de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloreto de níquel (II) e nitrato de níquel (II). Também podem ser empregadas misturas de diferentes sais metálicos solúveis em água.

Para preparação dos compostos de cianeto metálico duplo, sais de cianeto metálico solúveis em água apropriados possuem de preferência a fórmula geral (II)



na qual M' é escolhido dentre os metais

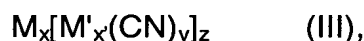
Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V (IV) ou V (V). Particularmente preferido M' é escolhido dentre os metais Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Cr (III), Ir (III) e Ni (II). O sal

de cianeto metálico pode conter um ou mais desses metais. Y são iguais ou diferentes, de preferência iguais a cátions de metais alcalinos ou cátions de metal alcalino-terroso. A são ânions iguais ou diferentes, de preferência iguais, escolhidos do grupo dos halogenetos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, oxalatos, ou nitratos. Tanto a, como também b e c são inteiros, sendo que os valores

para a, b e c são de tal forma escolhidos, que a eletroneutralidade do sal de cianeto metálico é dada; a é de preferência 1, 2, 3 ou 4; b é de preferência 4, 5 ou 6; c possui de preferência o valor 0. Exemplos de sais de cianeto metálico solúveis em água apropriados são hexacianocobaltato de potássio (III), hexacianoferrato de potássio (II), hexacianoferrato de potássio (III), hexacianocobaltato de cálcio (III) e hexacianocobaltato de lítio (III).

Ao invés dos sais de cianeto de metal alcalino ou metal alcalino-terroso também podem ser empregados os ácidos correspondentes. Esses são obtidos por exemplo por troca catiônica, dos sais de cianeto de metal alcalino ou alcalino-terroso, por exemplo por meio de resinas trocadoras de íons.

Compostos de cianeto metálico duplo preferidos, que estão contidos nos catalisadores DMC, são compostos de fórmula geral (III)



na qual M é definido como na fórmula (I) e M' como na fórmula (II), e x, x', y e z são inteiros e de tal forma escolhidos, que a eletroneutralidade do composto de cianeto metálico duplo é dada. De preferência x = 3, x' = 1, y = 6 e z = 2, M = Zn (II), Fe (II), Co (II), ou Ni (II) e M' = Co(III), Fe (III), Cr (III) ou Ir (III).

Exemplos de compostos de cianeto metálico duplo apropriado são o hexacianocobaltato de zinco (III), hexacianoiridato de zinco (III), hexacianoferrato de zinco (III), e hexaciano cobaltato (III) de cobalto (II). Outros exemplos de compostos de cianeto metálico duplo apropriados podem ser retirados de por exemplo US-A 5 158 922 (coluna 8, linhas 29-66). Hexacianocobaltato de zinco (III) é particularmente preferentemente empregado.

Os complexos ligantes a) contidos nos catalisadores DMC apropriados empregados para o processo de acordo com a invenção são em princípio conhecidos e totalmente descritos no estado da técnica (ver por exemplo US-A 5 158 922 coluna 6, linhas 9-65, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 0 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 e WO 97/40086). Ligantes complexos orgânicos a) preferidos são compostos orgânicos solúveis em água com heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio, fósforo ou enxofre, que podem formar complexos com o composto de cianeto metálico duplo. Ligantes complexos orgânicos apropriados são por exemplo álcoois, aldeídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, uréias, nitrilos, sulfetos, e suas misturas. Ligantes complexos orgânicos preferidos são álcoois alifáticos solúveis em água, como etanol, isopropanol, n-butano, isobutanol, sec-butanol e terc-butanol. Particularmente preferido é terc-butanol.

O ligante complexo a) orgânico ou é adicionado durante a preparação catalisadora ou imediatamente após formação da dispersão do com-

posto de cianeto metálico duplo. Usualmente o ligante complexo orgânico a) é empregado em excesso.

Preferido para o processo de acordo com a invenção são catalisadores DMC, que além do ligante complexo a) orgânico acima indicado, ainda contêm um outro componente b) formador de complexo orgânico. Esse componente b) pode ser escolhido da classe de compostos como o ligante complexo a). De preferência o componente b) é um poliéter, poliéster, policarbonato, glicidiléter, glicosídeo, éster de ácido carboxílico, álcoois polivalentes, ésteres polialquilenoglicol sorbitânicos, um ácido galênico ou seu sal, éster ou amida, uma ciclodextrina, fosfato orgânico, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato ou fosfinito, um composto superficial e/ou tensoativo iônico ou um éster de ácido carboxílico α , β -insaturado. Catalisadores DMC com este tipo de combinações de ligantes são por exemplo descritos na EP - A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310, WO 98/16310, WO 99/33562, WO 99/19062, WO 99/19063 ou o pedido de patente alemão 19905611.0.

Nos catalisadores DMC apropriados para o processo de acordo com a invenção podem opcionalmente estar contidos ainda água e/ou um ou mais sais metálicos solúveis em água de fórmula (I) da preparação do composto de cianeto metálico duplo.

De acordo com a invenção ocorre a preparação da dispersão catalisadora DMC sob emprego de um injetor misto (por exemplo um injetor de jato plano, injetor Levo, injetor Bosch, e semelhantes), de preferência sob emprego de um dispersor de jato.

O princípio de construção e a eficácia dos dispositivos de mistura apropriados são descritos a seguir. A Figura 1 mostra a construção esquemática de um injetor de jato plano simples. O fluxo de eduto 1 é primeiramente acelerado no injetor 5, e atomizado com elevada velocidade de escoamento no fluxo de eduto 2 de escoamento lento. Assim o fluxo do eduto 2 é acelerado e o fluxo do eduto 1 é freado. Uma parte da energia cinética do jato do eduto 1, através desse processo é transformada em calor, e assim não está mais à disposição para a etapa de mistura. A mistura de

ção de ambos os fluxos do eduto ocorre a seguir sobre a destruição turbulenta do jato resultante em turbilhões de tamanhos diferentes (cascatas de turbilhão). Em comparação com recipientes de agitação, esses podem ser decompostos desse modo, visivelmente mais rapidamente, em concentrações diferentes, já que podem ser objetivadas densidades de potência visivelmente maiores e mais homogêneas. A densidade de potência média P é calculada assim segundo a seguinte fórmula:

$$P = \frac{\Delta p * \dot{V}}{V}$$

com:

Δp : Perda de pressão no injetor

10 $\dot{V}$: Vazão volumétrica

V : Volume do orifício do injetor

O emprego de tais injetores deve ser denominado a seguir como Processo 1.

De preferência para o processo de acordo com a invenção entretanto deveria ser empregado um dispersor de jato como ele é apresentado na Figura 2 ou Figura 3. O dispersor de jato pode ser de tal forma construído (Figura 2), que dois injetores 5 e 6 estão dispostos um atrás do outro. O fluxo do eduto 1 é primeiramente fortemente acelerado através do estreitamento da área de escoamento. O jato acelerado aspira assim, devido à grande velocidade de fluxo, o segundo componente. A distância dos injetores é de preferência de tal forma escolhida, que na câmara de mistura 4, devido ao tempo de residência curto, ocorre, apenas uma formação de germes, entretanto nenhum crescimento de cristal. É assim determinante do projeto ótimo do dispersor a jato, a velocidade da formação de germe do sólido. De modo favorável é ajustado um tempo de residência de 0,0001 s até 0,15 s, de preferência 0,001 s até 0,1 s. O crescimento do cristal ocorre primeiramente na descarga 3. O diâmetro dos injetores 6 de preferência deve ser de tal modo escolhido, que lá ocorre uma outra aceleração dos fluxos de eduto parcialmente misturados. Devido às forças de cisalhamento que ocor-

rem adicionalmente nos injetores 6, em comparação com o processo 1, é alcançado mais rapidamente, o estado de mistura homogêneo, por meio de uma destruição turbilhonar mais rápida. Assim, ao contrário ao processo 1, em reações de precipitação com velocidade de formação de germes muito alta, é possível atingir o estado de uma mistura ideal dos edutos, de modo que o ajuste de composições estequiométricas definidas durante a reação de precipitação seja possível. Como favorável apresentaram-se o diâmetro do injetor, de 5000 μm até 50 μm , de preferência 2000 μm até 200 μm com perdas de pressão no injetor de 0,1 bar até 1000 bar ou densidades de potência na faixa de $1 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$ até $1 \cdot 10^{13} \text{ W/m}^3$. Esta etapa de mistura deve ser denominada a seguir com o processo 2.

Dependendo do tamanho de partícula desejada podem ainda ser acionados posteriormente n injetores (com $n = 1-5$), de modo que obtenha-se um dispersor de jatos com mais de uma etapa. Na Figura 3 é indicado um tal dispersor de jato de múltiplas etapas. Subseqüentemente ao injetor 6, a dispersão é introduzida mais uma vez no injetor 7. Para dimensionamento do diâmetro do injetor é válido o mesmo que para o injetor 6.

A vantagem adicional dos outros dispersores perante o processo 2 consiste em que, devido às grandes forças de cisalhamento nos injetores, partículas formadas há pouco já podem ser mecanicamente reduzidas. Deste modo é possível preparar partículas com diâmetros de 10 μm até 0,1 μm . Ao invés de diversos injetores acionados um após o outro, a redução pode também ser obtida por condução da circulação da dispersão. O emprego de tais injetores é a seguir caracterizado como processo 3.

Podem igualmente ser empregados outros dispositivos de mistura para preparação de dispersões, como eles são descritos na EP-A 101 007, WO 95/30476, ou no pedido de patente alemão 199 28 123.8, ou combinações desses dispositivos de mistura.

Através da dissipação de energia nos injetores e por meio de entalpia de cristalização pode ocorrer um aquecimento da dispersão. Já que a temperatura pode ter uma essencial influência no processo de formação de cristais, pode ser montado um trocador de calor, após o dispositivo de

misturação, para uma condução isotérmica do processo.

Um scale-up sem problemas é por exemplo possível pelo emprego de um grande número de perfurações, o acionamento em paralelo de diversos dispositivos de misturação, ou o aumento da superfície livre dos injetores. Este último, entretanto, não é obtido através de um aumento do diâmetro do injetor, que deste modo consiste na possibilidade da ocorrência de um fluxo nuclear, com o que resulta uma piora do resultado misto. Em injetores com grandes superfícies injetoras livres devem ser, deste modo, de preferência empregadas fendas com a respectiva superfície.

A preparação da dispersão catalisadora DMC ocorre de acordo com a invenção sob emprego de um bocal de misturação, de preferência um dispersor de jato. Exemplos de dispositivos apropriados estão indicados na Figura 4 e 5. A Figura 4 indica um processo de semi-batelada com o emprego de um reator de laços. A Figura 5 mostra um processo contínuo para preparação da dispersão catalisadora DMC.

A preparação da dispersão catalisadora DMC segundo o processo de acordo com a invenção ocorre comumente em solução aquosa por reação de

α) Sais metálicos, particularmente de fórmula (I) com

β) sais de cianeto metálico, particularmente da fórmula (II) ou dos ácidos correspondentes,

γ) ligantes orgânicos complexos a), e opcionalmente

δ) um ou mais componentes b) formadores de complexo orgânicos.

Assim são primeiramente preferidas as soluções de sal de metal aquosas, por exemplo cloreto de zinco, empregados em excesso estequiométrico (pelo menos 50% em mol relativo ao sal de cianeto metálico), e do sal de cianeto metálico, por exemplo hexacianocobaltato de potássio, (ou o ácido correspondente), na presença dos ligantes complexos orgânicos a), que podem ser terc-butanol, reagidos, sendo que se forma uma dispersão.

De acordo com a invenção a preparação dessa dispersão catalisadora DMC ocorre com emprego de um injetor de misturação, de preferência um dispersor de jato.

A preparação da dispersão de catalisador DMC no processo de semibatelada com o emprego de um dispersor de jato em combinação com um reator de laço (de acordo com a Figura 4) é a seguir esclarecida. Aqui ou a solução de sal de metal alcalino do recipiente B2 é conduzida em círculo e a solução aquosa de cianeto metálico do recipiente B1 é dosada, ou vice-versa. Na purificação de ambos os fluxos em dispositivos de misturação M tem-se a formação de uma dispersão do composto DMC. A preparação da dispersão do composto DMC pode ocorrer segundo o processo 1, 2 ou 3, de preferência segundo o processo 2 ou 3. A vantagem desses processos consiste na possibilidade de se realizar, durante toda a etapa de precipitação, uma proporção constante de eduto.

De preferência a dispersão formada após a precipitação é conduzida ainda por alguns minutos até muitas horas pela circulação através do dispersor de jato.

O diâmetro dos injetores situa-se de preferência entre 2000 μm até 200 μm em perdas de pressão no injetor entre 0,1 bar até 1000 bar.

O ligante complexo orgânico a) pode assim estar disponível na solução aquosa do sal metálico e/ou do sal de cianeto metálico, ou é imediatamente dosado após precipitação da dispersão obtida do composto de cianeto metálico duplo (através do recipiente B1 ou B2).

De preferência, à dispersão circulante é ainda dosado, por meio do dispersor de jato, em seguida é ainda dosado um componente b) formador de complexo orgânico através do recipiente B1 ou B2. O outro componente b) formador de complexo orgânico é assim preferentemente empregado em uma mistura de água e ligantes complexos orgânicos a).

A dosagem dos outros componentes b) formadores de complexo orgânicos na circulação e uma recirculação subsequente inicia-se, de preferência, sob perdas de pressão no injetor entre 0,001 bar e 10 bar.

De acordo com a invenção a dispersão catalisadora DMC também pode ser preparada por um processo contínuo, como é indicado exemplificadamente na Figura 5. As soluções aquosas do sal metálico e do sal de cianeto metálico são reagidas segundo o processo 1, 2 ou 3 em dispositivos

de misturação M1, sendo que se forma uma dispersão aquosa. O ligante complexo orgânico a) pode assim estar presente na solução aquosa do sal metálico e/ou do sal de cianeto metálico. Neste caso deixa de existir na Figura 5 a etapa de misturação M2. Também é possível a adição dos ligantes complexos a) orgânicos após a precipitação do composto de cianeto metálico duplo no órgão de misturação M2. Para elevar o tempo de residência da dispersão essa pode ser conduzida ao dispositivo de misturação M2 na circulação. Em seguida pode-se adicionar ao dispositivo de misturação M3 os outros componentes formadores de complexo orgânicos b) - de preferência em uma mistura de água e ligantes complexos orgânicos - e recircular para aumento do tempo de residência.

O isolamento do catalisador da dispersão ocorre por técnicas conhecidas, como centrifugação ou filtração. Em uma variante de execução preferida o catalisador isolado pode subsequente ser lavado com uma solução aquosa do ligante complexo orgânico a) (por exemplo, por redispersão e subsequente novo isolamento por filtração ou centrifugação). Deste modo podem ser removidos subprodutos solúveis em água, como cloreto de potássio, do catalisador de acordo com a invenção.

De preferência a quantidade dos ligantes complexos orgânicos a) na solução de lavagem aquosa é de 40 até 80% em peso, relativo à solução total. Além disso, é preferido acrescentar à solução aquosa um pouco de outros componentes b) formadores de complexo orgânico, de preferência 0,5 até 5% em peso em relação à solução total.

A etapa de lavagem e redispersão pode ser realizada em um reator de agitação. É preferido, porém, efetuar-se a redispersão por realização da circulação através do dispersor de jatos. Com isso a atividade catalisadora ainda é aumentada. Os tempos de circulação na redispersão situam-se de preferência entre alguns minutos e muitas horas.

Além disso é vantajoso lavar o catalisador mais de uma vez, para aumentar sua atividade. Aqui pode ser repetida por exemplo a primeira etapa de lavagem. É preferido porém, empregar para outras etapas de lavagem soluções não aquosas, por exemplo uma mistura de ligantes complexos

orgânicos a) e os outros componentes b) orgânicos formadores de complexo. Também as outras etapas de lavagem são preferentemente efetuadas por realização de circulação pelo dispersor de jato.

5 O catalisador lavado é em seguida secado, opcionalmente após pulverização, a temperaturas em geral de 20-100°C e a pressões em geral de 0,1 mbar até a pressão normal (1013 mbar).

Um outro objeto da presente invenção é o emprego dos catalisadores DMC preparados segundo o processo de acordo com a invenção, em um processo para preparação de polieterpolióis por poliadição de óxidos de alquilenos em compostos de partida apresentando átomos de hidrogênio.

Os catalisadores DMC preparados pelo processo de acordo com a invenção podem ser empregados, devido a sua extraordinária elevada atividade, freqüentemente em concentrações muito baixas (25 ppm e menos, relativo à quantidade do polieterpoliol preparado). Caso os polieterpolióis, preparados na presença de catalisadores DMC segundo o processo de acordo com a invenção, sejam empregados para preparação de poliuretanos, pode-se prescindir de uma remoção do catalisador do polieterpoliol, sem que as qualidades do produto do poliuretano obtido sejam prejudicialmente influenciadas.

20 Exemplos

Preparação do catalisador

Exemplo 1: Catalisador A

Em um reator de laços que contém um dispersor de jatos de acordo com a Figura 2 (4 perfurações com diâmetro de 0,7 mm), é circulada uma solução de 52 g de cianocobaltato de potássio em 910 g de água destilada. Aqui é dosada uma solução de 162,5 g de cloreto de zinco em 260 g de água destilada. A perda de pressão no dispersor de jatos é assim de 2,0 bar. Imediatamente após a precipitação é dosada uma mistura de 650 g de terc-butanol e 650 g de água destilada, e a dispersão é circulada por 16 minutos a uma perda de pressão no dispersor de jatos de 2,0 bar. Depois é dosada uma mistura de 13 g de ácido cólico-sal de sódio, 13 g de terc-butanol e 1300 g de água destilada, e a dispersão em seguida é circulada

por 10 minutos a uma perda de pressão no dispersor de jatos de 0,1 bar. O sólido é isolado por uma filtração e em seguida lavado por 8 minutos com uma mistura de 13 g de ácido cólico-sal de sódio, 910 g de terc-butanol e 390 g de água destilada através de circulação no reator de laços a uma perda de pressão no dispersor de jatos de 2,0 bar. O sólido é novamente filtrado e em seguida mais uma vez lavado por 8 minutos com uma mistura de 6,5 g de ácido cólico-sal de sódio e 1300 g de terc-butanol por circulação no reator de laço a uma perda de pressão no dispersor de jatos de 2,0 bar. Após a filtragem, o catalisador é secado a 100°C por 5 horas a alto vácuo.

10 Exemplo 2: Catalisador B

Procedeu-se como no Exemplo 1, entretanto ambas as etapas de lavagem não foram realizadas por circulação no reator de laços através de um dispersor de jatos, mas por agitação (900 rpm) em um reator com agitador convencional.

15 Exemplo 3 (Comparação): Catalisador C

Preparação do catalisador DMC em um reator de agitação convencional.

Em um reator de agitação convencional introduz-se a uma solução de 52 g de hexacianocobaltato de potássio em 910 g de água destilada sob agitação (900 rpm), uma solução de 162,5 g de cloreto de zinco em 260 g de água destilada. Imediatamente após são adicionadas uma mistura de 650 g de terc-butanol e 650 g de água destilada, e a dispersão é agitada por 16 minutos a 900 rpm. Depois adiciona-se uma mistura de 13 g de ácido cólico-sal de sódio, 13 g de terc-butanol e 1300 g de água destilada e agita-se por 8 minutos a 900 rpm. O sólido é isolado por uma filtração e em seguida lavado com uma mistura de 13 g de ácido cólico-sal de sódio, 910 g de terc-butanol e 390 g de água destilada por 8 minutos sob agitação (900 rpm). O sólido é novamente filtrado e em seguida lavado mais uma vez por 8 minutos com uma mistura de 6,5 g de ácido cólico-sal de sódio e 1300 g de terc-butanol por 8 minutos, sob agitação (900 rpm/min). Após a filtragem, o catalisador é secado a 100°C por 5 horas a alto vácuo.

Exemplo 4 (Comparação): Catalisador D

Foi descrito um processo como no exemplo 3 (exemplo comparativo), entretanto conforme descrito na US-A 5 891 818, a dispersão catalisadora DMC foi preparada em um reator com agitação e a dispersão foi circulada num circuito fechado através de um misturador “high-shear in-line”.

5 Os tamanhos de partículas e distribuições de tamanhos de partícula dos precipitados e dispersões catalisadoras DMC tratadas foram determinados por espectroscopia de correlação a laser. Os resultados provêm da tabela 1:

Tabela 1:

10	Exemplo	Tamanho médio de partículas	Polidispersidade
	1,2	2,57 μm	0,213
	3 (Exemplo comparativo)	4,51 μm	0,254
	4 (Exemplo comparativo)	2,78 μm	0,248

15 Os resultados na Tabela 1 indicam que através do processo de acordo com a invenção são obtidos catalisadores DMC com tamanhos de partícula reduzidos e distribuição de tamanhos de partícula mais estreitos (polidispersidade) (Exemplos 1 e 2), em comparação aos catalisadores DMC que foram preparados segundo o estado da técnica (exemplos comparativos 3 e 4).

20 Preparação de polieterpolióis

Execução geral

Em um reator de pressão de 500 ml são introduzidos 50 g de iniciador polipropilenoglicol (peso molecular = 1000 g/moles) e 5 mg de catalisador (25 ppm, relativo à quantidade do polieterpoliol a ser preparado) sob gás de proteção (argônio) e aquecido sob agitação a 105°C. Em seguida óxido de propileno (cerca de 5 g) é dosado uma vez, até que a pressão total de 2,5 bar tenha sido atingida. Dosa-se novamente mais óxido de propileno, porém somente quando é observada uma queda de pressão acelerada no reator. Essa queda de pressão acelerada indica que o catalisador está ativo. Em seguida o óxido de propileno restante (145 g) é continuamente dosado a uma pressão total constante de 2,5 bar. Após dosagem total de óxido de propileno e 2 horas de tempo de pós-reação a 105°C, frações voláteis

são destiladas a 90°C (1 mbar) e em seguida resfriadas a temperatura ambiente.

Os polieterpolióis obtidos foram caracterizados pela determinação dos números de OH, pelos teores da ligação dupla e pelas viscosidades.

- 5 O decurso da reação foi acompanhado por meio das curvas de tempo-reação (consumo de óxido de propileno) [g] versus tempo de reação [min]]. A partir do ponto de corte da tangente no ponto mais íngreme da curva de reação-tempo com a linha básica prolongada da curva determinou-se o tempo de indução. Os tempos de propoxilação em escala para a atividade catalisadora correspondem ao espaço de tempo entre a atividade catalisadora (término do período de indução) e o término da dosagem de óxido de propileno.
- 10

Exemplo 5: Preparação de Polieterpoliol com o catalisador A (25 ppm)

- | | | |
|----|---------------------------------------|--------|
| | Tempo de propoxilação : | 42 min |
| 15 | Polieterpoliol: número OH (mg KOH/g): | 29,7 |
| | Teor de dupla ligação (mMol/kg): | 6 |
| | Viscosidade 25°C (mPas): | 846 |

Exemplo 6: Preparação de polieterpoliol com o catalisador B (25 ppm)

- | | | |
|----|--|--------|
| | Tempo de propoxilação: | 68 min |
| 20 | Polieterpoliol: Número de OH (mg KOH/g): | 30,3 |
| | Teor de dupla ligação (mMol/kg): | 6 |
| | Viscosidade 25°C (mPas): | 869 |

Exemplo 7 (Comparação): Preparação de polieterpoliol com catalisador C (25 ppm)

- 25 O catalisador C (25 ppm) não indica nenhuma atividade sob as condições de reação acima descritas.

Exemplo 8 (Comparação): Preparação de polieterpoliol com catalisador D (25 ppm)

- | | | |
|----|--|---------|
| | Tempo de propoxilação: | 109 min |
| 30 | Polieterpoliol: número de OH (mg KOH/g): | 0,8 |
| | Teor de dupla ligação (mMol/kg): | 7 |
| | Viscosidade 25°C (mPas): | 876 |

Uma comparação dos exemplos 5 e 6 com os exemplos comparativos 7 e 8 indica que, segundo o processo de acordo com a invenção, são obtidos catalisadores DMC com atividade visivelmente aumentada (isto é, tempos de propoxilação visivelmente reduzidos).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de catalisadores DMC, no qual soluções de sais de Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) ou Cr (III)
5 solúveis em água, são misturados com soluções de sais contendo íons cianeto, de Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V (IV) ou V (V) solúveis em água ou soluções de ácidos contendo íons cianeto, de Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V (IV) ou V (V), caracterizado
10 pelo fato de que um dispersor de jato é utilizado.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador DMC é isolado da dispersão de catalisador formada por misturação das soluções e em seguida é redisperso com emprego de um dispersor de jato na solução de ligantes aquosos ou anidro.
- 15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador DMC contém hexacianocobaltato de zinco (III) como composto de cianeto metálico duplo.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador DMC contém terc-butanol
20 como ligantes complexos orgânicos.
5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o catalisador DMC contém um componente formador de complexo orgânico, que é um poliéter, poliéster, policarbonato, glicidiléter, glicosídeo, álcoois polivalentes de éster de ácido carboxílico, polialquilenoglicol
25 sorbitanoéster, um ácido galênico ou seu sal, éster ou amida, uma ciclodextrina, fosfato orgânico, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato ou fosfinito, um composto iônico superficial ou tensoativo ou um éster de ácido carboxílico α,β -insaturado.
6. Catalisador DMC, caracterizado pelo fato de ser obténível a partir de um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.
- 30 7. Uso de um catalisador DMC, preparado por um processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de ser para preparação de polieterpolióis.

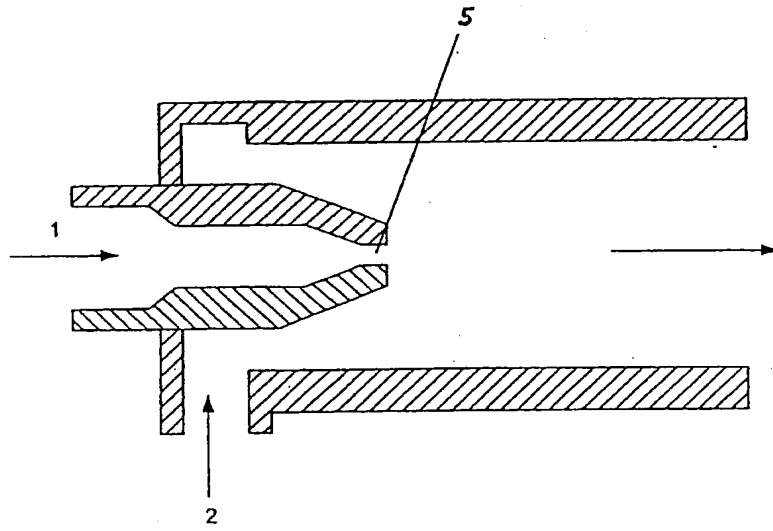


Fig. 1

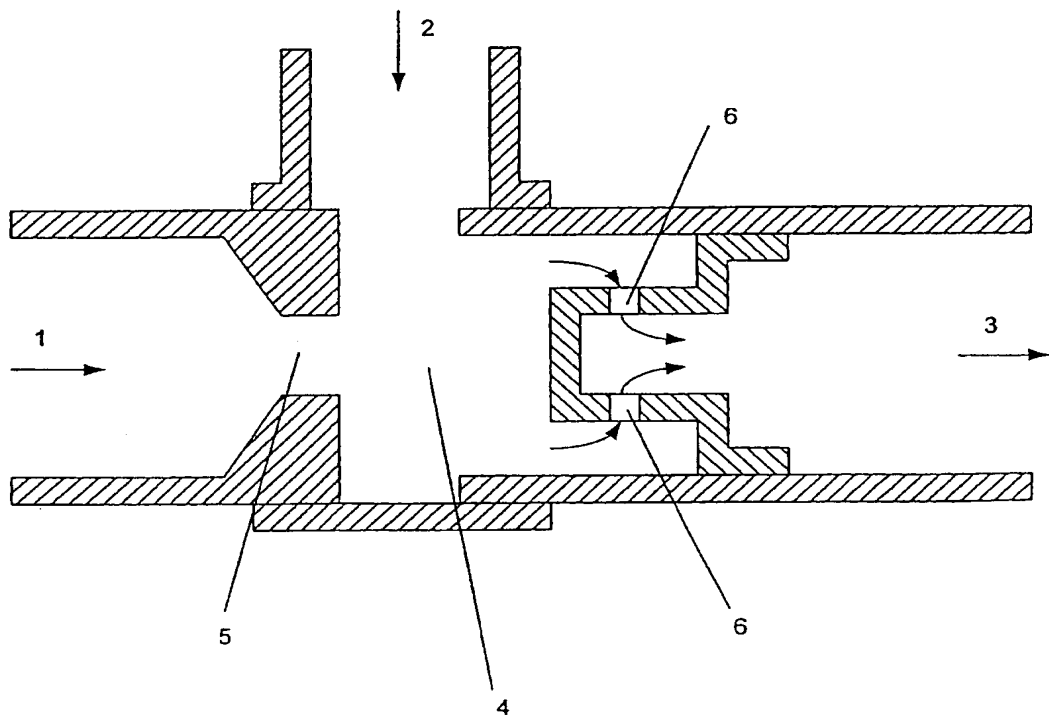


Fig. 2

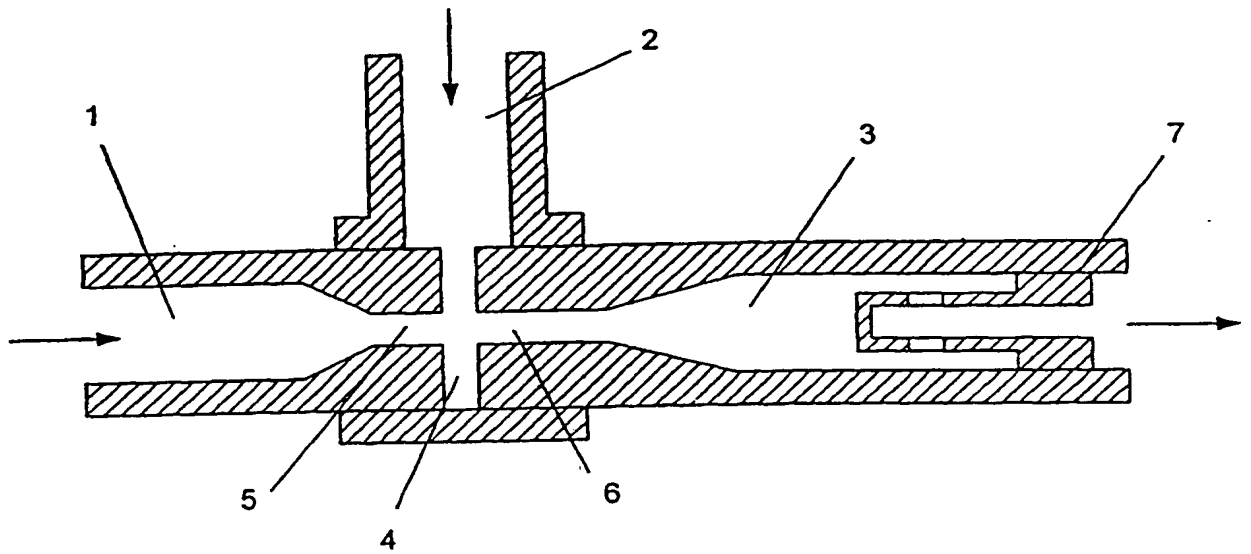


Fig. 3

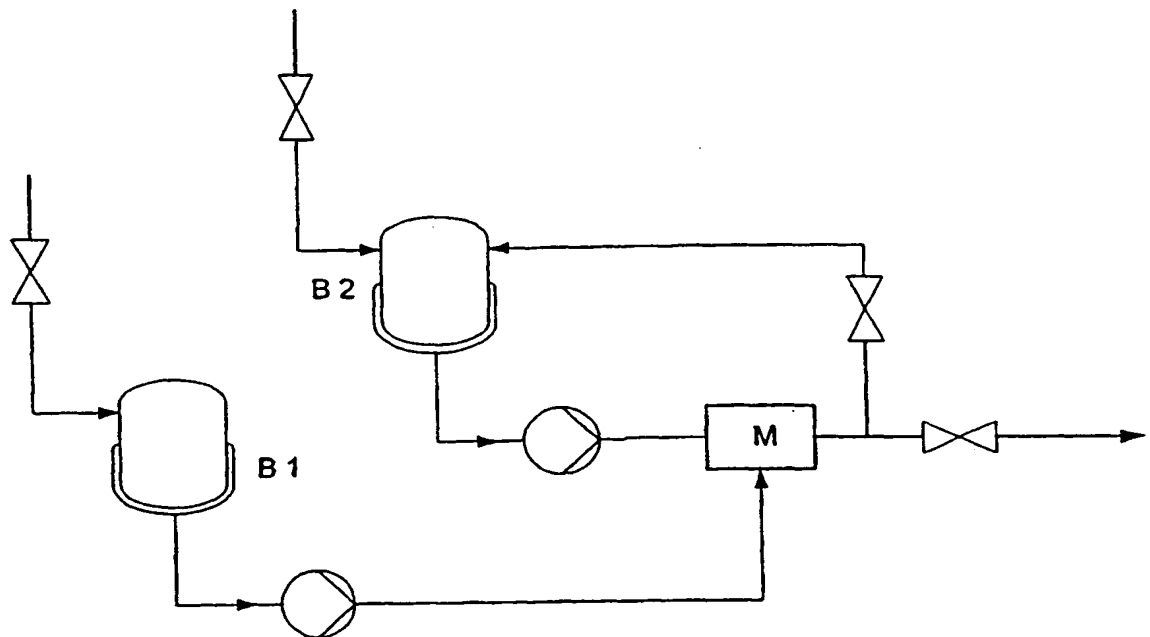


Fig. 4

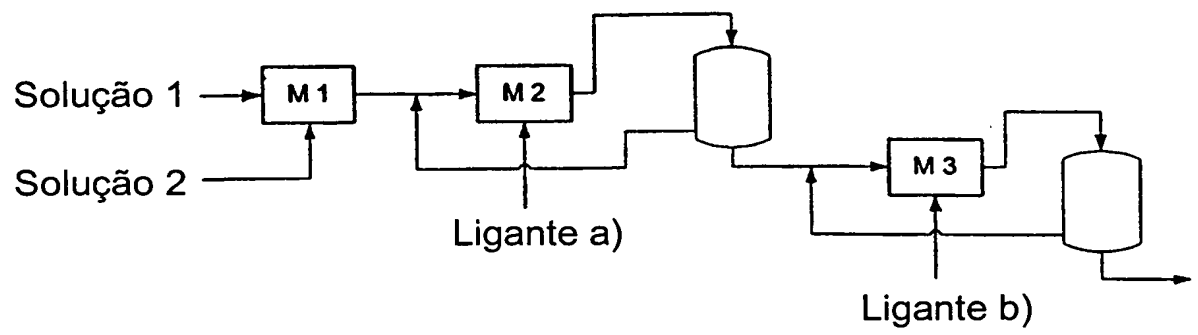


Fig. 5

RESUMO

Patente de Invenção: “**PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DMC**”.

5 A invenção refere-se a um processo aperfeiçoado para preparação de catalisadores de cianeto de metal duplo (DMC) para a preparação de polieterpolióis por poliadição de óxidos de alquilenos em compostos de partida apresentando um átomo de hidrogênio ativo, pelo qual a preparação da dispersão catalisadora DMC ocorre com o emprego de um injetor de mistura, de preferência um dispersor de jato. Os catalisadores DMC assim
10 preparados possuem uma elevada atividade na preparação de polieterpoliol, tamanhos de partícula reduzidos e distribuição de tamanho de partículas mais estreita.