



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 293 289**

51 Int. Cl.:  
**C07C 41/00** (2006.01)  
**C08L 71/00** (2006.01)  
**B01J 27/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04741964 .3**  
86 Fecha de presentación : **06.07.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1663928**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Preparación de una composición de alcoxilato.**

30 Prioridad: **08.07.2003 US 485429 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2008**

73 Titular/es: **SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V.  
Carel van Bylandtlaan 30  
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es: **Eleveld, Michiel, Barend;  
Meurs, Jan, Hermen, Hendrik;  
Raney, Kirk, Herbert;  
Wiersma, Rendert, Jan y  
Van Zon, Arie**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

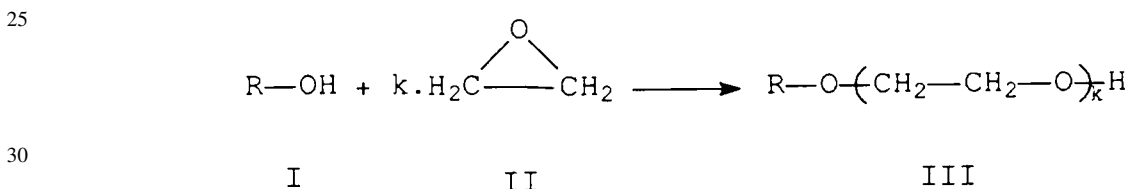
Preparación de una composición de alcoxilato.

La presente invención describe el uso de un catalizador de cianuro de doble metal para la preparación de una composición de alcoxilato.

## Antecedentes de la invención

Una gran variedad de productos que son de utilidad, por ejemplo, como agentes tensioactivos no iónicos, agentes humectantes y emulsionantes, disolventes, e intermedios químicos, se preparan mediante la reacción de adición (reacción de alcoxilación) de óxidos de alquileo (epóxidos) con compuestos orgánicos que contengan uno o más átomos de hidrógeno activos. Por ejemplo, puede hacerse mención en particular a los etoxilatos de alcohol y a los etoxilatos de fenol sustituidos con alquilo preparados por reacción de óxido de etileno con alcoholes alifáticos o fenoles sustituidos de 6 a 30 átomos de carbono. Estos etoxilatos, y en menor grado los propoxilatos correspondientes y los compuestos que contienen grupos oxietileno y oxipropileno combinados, se emplean extensamente como componentes detergentes no iónicos de las formulaciones de limpieza comerciales que se utilizan a nivel industrial y doméstico. Otro ejemplo es la reacción de adición de óxido de propileno con polioles, que proporciona intermedios para preparar productos de poliuretano.

Se ilustra la preparación de etoxilato de alcohol (representado por la fórmula III siguiente) por adición de un número (k) de moléculas de óxido de etileno (fórmula II) a una sola molécula de alcohol (fórmula I) mediante la siguiente ecuación:



El término "alcoxilato", tal como se usa en la presente memoria, hace referencia a cualquier producto de la reacción de adición de un número (k) de moléculas de óxido de alquileo a un compuesto orgánico que contiene un solo hidrógeno activo.

Se sabe que las reacciones de adición de óxido de alquileo producen una mezcla de producto de diversas moléculas de alcoxilato que tienen diferentes números de aducto óxido de alquileo (aductos oxialquileo), p. ej. por que tienen diferentes valores en el número de aducto k en la fórmula III anterior. El número de aducto es un factor que controla en muchos aspectos las propiedades de la molécula de alcoxilato, y se hacen esfuerzos para ajustar el número de aducto promedio de un producto y/o la distribución de los números de aducto de un producto al servicio que se intenta proporcionar con el producto.

Se sabe que se prefieren los productos alcohólicos alcoxilados que tienen un intervalo estrecho de distribución de aducto de óxido de alquileo para utilizar en ciertas formulaciones de detergente (GB-A-1462134; Research Disclosure N° 194010). También se sabe que los alcoholes alcoxilados con un intervalo estrecho son particularmente valiosos como intermedios químicos para la síntesis de ciertos alquil poliéteres carboxilados (US-A-4098818) y de ciertos alquil éter sulfatos (GB-A-1553561).

Una clase comúnmente utilizada de catalizadores de alcoxilación son los compuestos de tipo hidróxido metálico básicos, tales como el hidróxido de potasio. Desafortunadamente, los catalizadores de hidróxido de potasio presentan por lo general la desventaja de que proporcionan aductos óxido de alquileo con un intervalo mayor que el que es deseable para muchas aplicaciones. Tal como se describió anteriormente, para usar en formulaciones detergentes, es preferible proporcionar productos de alcohol alcoxilados que tengan una distribución de aducto de óxido de alquileo con un intervalo estrecho.

En la preparación de alcoholes alcoxilados, los catalizadores de hidróxido de potasio también pueden presentar la desventaja de que tiendan a producir alcoholes alcoxilados que contienen niveles elevados, típicamente en el orden de 2% o mayor, de alcohol libre. No es deseable que existan altos niveles de alcohol libre porque este provoca hedor. Esto no es ideal cuando el alcohol alcoxilado se incorpora en los detergentes para la colada doméstica.

Se han realizado intentos para preparar alcoholes alcoxilados que tengan un intervalo estrecho de distribución de aducto de óxido de alquileo.

Por ejemplo, catalizadores ácidos tales como ácidos de Lewis y ácidos de Bronsted se sabe que se utilizan como catalizadores de alcoxilación de intervalo estrecho. Sin embargo, a pesar de que estos catalizadores ácidos proporcionan un intervalo de distribución de aducto óxido de alquileo relativamente estrecho y niveles de alcohol libre

relativamente bajos, tales catalizadores presentan la desventaja de que los productos alcohol alcoxilados contienen niveles relativamente altos de 1,4-dioxanos como subproductos no deseados. Una vez más, esto no es ni mucho menos ideal si los productos de alcohol alcoxilado se incluyen en un detergente para la colada doméstica.

- 5 Más aun, las patentes US-A-5057627 y WO02/047817 describen procesos de alcoxilación catalizados por sales fosfato de elementos que son tierras raras. Estos catalizadores se prepararan típicamente añadiendo una disolución acuosa de un compuesto de tierras raras tal como cloruro de lantano a una disolución acuosa de ortofosfato de sodio o  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A pesar de que los fosfatos de tierras raras proporcionan productos alcohólicos alcoxilados que tienen una distribución de óxido de alquileno de intervalo estrecho, tienen la tendencia a producir niveles relativamente altos de alcohol libre.

En vista de lo anterior, sería deseable preparar una composición de alcoxilato que tenga un nivel reducido de alcohol libre y preferiblemente también, un nivel reducido de 1,4-dioxanos.

- 15 También sería deseable preparar una composición de alcoxilato que tenga un nivel reducido de alcohol libre y/o un nivel reducido de 1,4-dioxanos al mismo tiempo que un intervalo estrecho de distribución de aducto de óxido de alquileno.

- 20 Los compuestos de cianuro de doble metal (DMC) son catalizadores ampliamente conocidos para la polimerización de epóxido, a saber, para polimerizar óxidos de alquileno tales como óxido de propileno y óxido de etileno para dar polímeros de poli(óxido de alquileno), también denominados polioles poliéter. Los catalizadores DMC convencionales se preparan haciendo reaccionar disoluciones acuosas de sales metálicas y de sales de cianuro metálicas para formar un precipitado del compuesto DMC.

- 25 El documento WO01/04183 presenta la polimerización de óxido de etileno utilizando catalizadores de cianuro de metal. Compuestos iniciadores que tienen al menos un grupo oxialquilable se mencionan como compuestos iniciadores adecuados para preparar polímeros poli(oxitetileno). Sin embargo, no hay ninguna mención a compuestos orgánicos que contengan niveles reducidos de hidrógeno activo libre o niveles reducidos de 1,4-dioxano en el producto final.

- 30 El documento WO02/42356 describe el uso de los catalizadores DMC para preparar alcoholes poliéter. Sin embargo, de nuevo en este documento no hay ninguna mención a niveles reducidos de compuestos orgánicos que contienen hidrógeno activo libre o niveles reducidos de 1,4-dioxano.

- 35 El documento WO 03/091191 describe una composición que comprende un alcoxilato que se puede preparar usando un catalizador de cianuro de doble metal.

- El documento WO 03/091190 también se refiere a una mezcla de alcoxilato que se puede producir mediante la reacción de un alcohol con óxido de alquileno en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal.

- 40 El documento DE 19840846 A1 describe un procedimiento para la preparación de catalizadores de cianuro de doble metal soportados y no soportados y el uso de dichos catalizadores para la alcoxilación de alcoholes grasos.

- 45 El documento US 6.391.820 B1 se refiere a catalizadores de cianuro de doble metal que comprenden a) un compuesto de tipo cianuro que es un cianuro de doble metal, b) un ligando que es un complejo orgánico distinto de c) y c) un glicósido, y el uso de dichos catalizadores de cianuro de doble metal para la preparación de poliéter polioles.

- 50 El documento US 5.990.232 A describe poliéteres que contienen tanto el grupo funcional hidroxilo como el grupo funcional insaturación, que se preparan por oxialquilación de un monómero insaturado que tiene al menos dos grupos ácido carboxílico libres en presencia de un catalizador DMC y opcionalmente un inhibidor de la polimerización de radicales libres. Los poliéteres resultantes son adecuados para usar como estabilizadores de polioles polímeros o precursores de estabilizadores, y modificadores de impacto tanto *in situ* como *ex situ* para termoplásticos.

- 55 El documento EP 0.750.001 A2 describe un procedimiento para la preparación de un polirol rematado en los extremos por óxido de etileno que comprende: (a) mezclar un primer poliéter polirol, que contiene un catalizador de cianuro de doble metal, con un segundo poliéter polirol, que contiene un catalizador básico; y (b) hacer reaccionar la mezcla de polirol resultante, que contiene 0,05 a 2% en peso del catalizador básico, con óxido de etileno para producir el polirol rematado en los extremos con óxido de etileno.

- 60 El documento WO 93/24549 se refiere a un método para la fabricación de un elastómero termoplástico que comprende las etapas de: (a) preparar una mezcla de polioles que comprende un primer polirol y un segundo polirol preparados utilizando un catalizador DMC, un diisocianato y un alargador de cadena que reacciona con isocianato, difuncional, en el que el primer polirol tiene un peso molecular de entre 1.000 y 5.000, dicho primer polirol tiene un nivel de insaturación en los grupos terminales no superior a 0,04 miliequivalentes por gramo de polirol, y el el segundo polirol es un poliéter polirol que tiene un peso molecular promedio de entre 1.000 y 20.000, (b) hacer reaccionar dicha mezcla de polioles con un diisocianato para producir un prepolímero con un isocianato terminal con un alargador de cadena que reacciona con isocianato, difuncional, en un molde o en un extrusor para producir un elastómero duro caracterizado por una dureza de entre 75 Shore A y aproximadamente 75 Shore B. Los polioles empleados en el mismo se preparan

mediante una reacción de condensación de óxido de alquileo-iniciador polihidroxiado llevada a cabo en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal.

El documento EP 0.589.635 A2 describe un procedimiento para eliminar residuos de catalizador DMC de una composición de poliéter poliol añadiendo un alcohol alifático  $C_1-C_6$  y un agente quelante, típicamente EDTA, para formar un complejo insoluble con los residuos de catalizador, seguido por la eliminación del complejo insoluble por filtración.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que usando un catalizador DMC en la alcoxilación de compuestos orgánicos que contienen hidrógeno activo, el producto de alcoxilación tiene niveles reducidos de alcohol libre y/o niveles reducidos de 1,4-dioxano, junto con un intervalo estrecho de distribución de aducto de óxido de alquileo.

### Sumario de la invención

Según la presente invención se proporciona el uso de un catalizador complejo cianuro de doble metal para reducir el nivel de alcohol libre en una composición de alcoxilato preparada por reacción de un alcohol con un óxido de alquileo.

Según otro aspecto de la presente invención se proporciona el uso de un catalizador complejo de cianuro de doble metal para reducir el nivel de 1,4-dioxano en una composición de alcoxilato preparada mediante la reacción de un alcohol con un óxido de alquileo.

### Descripción detallada de la invención

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “reducir el nivel de alcohol libre” quiere decir que el peso de alcohol libre en la composición de alcoxilato preparada utilizando un catalizador DMC es no superior a 60%, preferiblemente, no superior a 40%, incluso más preferiblemente no superior a 20%, del nivel de alcohol libre en una composición de alcoxilato equivalente preparada utilizando un catalizador de hidróxido de potasio convencional. Típicamente, esto significa que la cantidad de alcohol libre en la composición de alcoxilato preparada en esta invención es de no más de 2%, preferiblemente no más de 1%, más preferiblemente, no más de 0,5%, incluso más preferiblemente no más de 0,1% en peso de la composición de alcoxilato.

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “reducir el nivel de 1,4-dioxano” quiere decir que el nivel de 1,4-dioxano presente en la composición de alcoxilato preparada utilizando un catalizador DMC es de no más de 10%, preferiblemente no más de 1%, e incluso más preferiblemente no más de 0,1% del nivel de 1,4-dioxano presente en una composición de alcoxilato equivalente preparada utilizando un catalizador de alcoxilación ácido de Lewis. Típicamente, esto se refleja en una cantidad de 1,4-dioxano en la composición de alcoxilato preparada en esta invención que no supere los 100 ppm (p/p), preferiblemente no mayor a 10 ppm (p/p), más preferiblemente no más de 5 ppm (p/p).

Tal como se usa en la presente memoria, la expresión “composición de alcoxilato equivalente” quiere decir una composición de alcoxilato que comprende un compuesto alcoxilato que tiene sustancialmente la misma composición química (a saber, la misma longitud promedio de la cadena de carbonos, el mismo grado promedio de etoxilación, y similares) que el compuesto alcoxilato presente en la composición que se prepara según la presente invención, y en la que las composiciones de alcoxilato se encuentran presentes en la misma cantidad en peso.

La composición de alcoxilato de la presente invención se prepara haciendo reaccionar un alcohol de partida con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador DMC.

Los alcoholes adecuados para utilizar en el procedimiento de la presente invención incluyen los conocidos en la técnica para la reacción con óxido de alquileo y para la conversión en productos alcoxilato.

Alcoholes de partida adecuados para utilizar en la preparación de una composición de alcohol alcoxilado de la presente invención incluyen los conocidos en la técnica para la reacción con óxidos de alquileo y para la conversión en productos de alcohol alcoxilados, incluyendo tanto a los alcoholes mono- como poli-hidroxiados.

Los alcoholes monohidroxiados alifáticos acíclicos (alcanoles) constituyen una de las clases más preferidas de reactivos, particularmente los alcanoles primarios, aunque los alcanoles secundarios y terciarios son también muy adecuados para utilizar en la preparación de la composición de alcohol alcoxilado de la presente invención. Como ocurre con frecuencia en las reacciones de alcoxilación, los alcoholes primarios son más reactivos, y en algunos casos sustancialmente más reactivos que los compuestos secundarios y terciarios correspondientes. Sin embargo, los inventores sorprendentemente han encontrado que los catalizadores DMC utilizados en la presente invención son particularmente adecuados para la etoxilación directa de alcoholes secundarios así como de alcoholes primarios. Poder etoxilar directamente los alcoholes secundarios es particularmente útil, ya que los alcoholes secundarios se pueden derivar de materias primas relativamente económicas tales como parafinas (por oxidación) o de alcoholes primarios  $C_6-C_{10}$  de cadena corta (por propoxilación). Parafinas adecuadas para producir alcoholes secundarios son, por ejemplo, las que se producen por el procedimiento de Fischer-Tropsch.

También puede haber preferencia, por razones tanto de rendimiento del proceso como de valor comercial del producto, por los alcanos que tienen de 9 a 30 átomos de carbono, se consideran más preferidos los alcanos  $C_9$  a  $C_{24}$  y se consideran los más preferidos los alcanos  $C_9$  y  $C_{20}$ , incluyendo las mezclas de los mismos, tales como, la mezcla de alcanos de  $C_9$  y  $C_{20}$ . Como regla general, los alcanos pueden ser de estructura de cadena ramificada o lineal, dependiendo del uso que se pretenda dar al producto. En una realización, existe además preferencia por los reactivos alcohólicos en los cuales más de 50 por ciento, más preferiblemente más del 60 por ciento, y lo más preferiblemente más del 70 por ciento de las moléculas tienen una estructura carbonada lineal (cadena lineal). En otra realización, existe además preferencia por los reactivos alcohólicos en los cuales más del 50 por ciento, más preferiblemente más del 60 por ciento, y lo más preferiblemente más del 70 por ciento de las moléculas son de estructura carbonada ramificada.

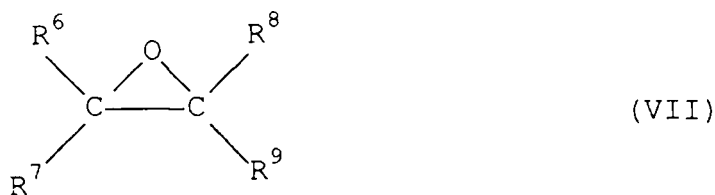
Es bien aceptado en la técnica que tales alcanos son en general adecuados como reactivos en las reacciones de alcoxilación. Se prefieren particularmente las mezclas comercialmente disponibles de alcanos monohidroxilados primarios preparados por oligomerización de etileno e hidroformilación u oxidación e hidrólisis de las olefinas superiores resultantes. Ejemplos de mezclas de alcanos disponibles comercialmente incluyen alcoholes NEODOL, marca comercial que pertenece y comercializa Shell Chemical Company, incluyendo mezclas de alcanos  $C_9$ ,  $C_{10}$  y  $C_{11}$  (Alcohol NEODOL 91), mezclas de alcanos  $C_{12}$  y  $C_{13}$  (Alcohol NEODOL 23), mezclas de alcanos  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$  y  $C_{15}$  (Alcohol NEODOL 25), y mezclas de alcanos  $C_{14}$  y  $C_{15}$  (Alcohol NEODOL 45, y Alcohol NEODOL 45E); alcoholes ALFOL (anteriormente de Vista Chemical Company), incluyendo mezclas de alcanos  $C_{10}$  y  $C_{12}$  (ALFOL 1012), mezclas de alcanos  $C_{12}$  y  $C_{14}$  (ALFOL 1214), mezclas de alcanos  $C_{16}$  y  $C_{18}$  (ALFOL 1618), y mezclas de alcanos  $C_{16}$ ,  $C_{18}$  y  $C_{20}$  (ALFOL 1620), alcoholes EPAL (Ethyl Chemical Company), incluyendo mezclas de alcanos  $C_{10}$  y  $C_{12}$  (EPAL 1012), mezclas de alcanos  $C_{12}$  y  $C_{14}$  (EPAL 1214), y mezclas de alcanos  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  y  $C_{18}$  (EPAL 1418), y alcoholes TERGITOL-L (Union Carbide), que incluyen mezclas de alcanos  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$  y  $C_{15}$  (TERGITOL-L 125). También es adecuado para utilizar en la presente invención NEODOL 1, que es principalmente un alcohol  $C_{11}$ . También son muy adecuados los alcanos disponibles comercialmente preparados por reducción de ésteres grasos naturales, por ejemplo, los productos CO y TA de Proctor and Gamble Company y los alcoholes TA de Ashland Oil Company.

Tal como se mencionó anteriormente, los alcoholes secundarios son también una clase preferida de reactivos para utilizar en la presente invención. Ejemplos de alcoholes secundarios adecuados para utilizar en la presente invención incluyen: 2-undecanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 2-octanol, 3-octanol, 2-nonanol, 2-decanol, 4-decanol, 2-dodecanol, 2-tetradecanol, 2-hexadecanol, y sus mezclas.

También son adecuadas para utilizar en la presente invención las mezclas de alcoholes que comprenden alcoholes primarios y secundarios.

En particular, los productos de oxidación que derivan de las parafinas derivadas de Fischer-Tropsch (que pueden incluir mezclas de alcoholes primarios y secundarios) son particularmente adecuados para utilizar en la presente invención.

Los reactivos óxido alquileo adecuados para utilizar en la presente invención incluyen un reactivo óxido de alquileo (epóxido) que comprende uno o más óxidos de alquileo adyacentes, particularmente los óxidos de alquileo inferiores y más particularmente los que están en el intervalo de  $C_2$  a  $C_4$ . En general, se representan los óxidos de alquileo con la fórmula (VII)



en la que cada uno de los restos  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  y  $R^9$  se seleccionan de forma individual del grupo que consiste en restos hidrógeno y alquilo. Los reactivos que comprenden óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o sus mezclas, son más preferidos, particularmente los que consisten esencialmente en óxido de etileno y óxido de propileno. Los reactivos óxido de alquileo que consisten esencialmente en óxido de etileno, se consideran los más preferidos desde el punto de vista de las oportunidades comerciales para la práctica de los procesos de alcoxilación, y también desde el punto de vista de la preparación de productos que tienen un intervalo estrecho de distribuciones de aductos de óxido de etileno.

Para la preparación de composiciones alcoxilato de la presente invención, se pone en contacto el reactivo óxido de alquileo y el compuesto orgánico de partida que contiene hidrógeno activo en presencia de un catalizador DMC adecuado. El catalizador se aplica en una cantidad que es eficaz para catalizar la reacción de alcoxilación. Preferiblemente, el catalizador se utiliza a un nivel tal que el nivel de catalizador DMC sólido remanente en la composición de alcoxilato final está en el intervalo de 1 a 1000 ppm (p/p), preferiblemente de 5 a 200 ppm (p/p), más preferiblemente de 10 a 100 ppm (p/p).

El catalizador utilizado para la preparación de la composición de alcoxilato de la presente invención es un catalizador de cianuro de doble metal. Cualquier catalizador de cianuro de doble metal adecuado para usar en las reacciones de alcoxilación se puede utilizar en la presente invención.

- 5 Los catalizadores DMC convencionales se preparan haciendo reaccionar disoluciones acuosas de sales de metal y de sales cianuro de metal o ácidos complejos de cianuro metálico para formar un precipitado de compuesto DMC.

Las sales de metal y las sales cianuro de metal adecuadas son, por ejemplo, las que se describen en EP-A-755716. Así, las sales de metal adecuadas son sales solubles en agua con la fórmula  $M(X')_{n'}$ , en las cuales M se selecciona del grupo que consiste en 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), y Cr(III). Más preferiblemente, M se selecciona del grupo que consiste en Zn(II), Fe(II), Co(II), y Ni(II), especialmente Zn(II). En la fórmula,  $X'$  es preferiblemente un anión que se selecciona del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. El valor de  $n'$  satisface el estado de valencia de M, y típicamente, es de 1 a 3. Ejemplos de sales de metal adecuadas incluyen, pero no se limitan a, cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, cloruro de hierro (II), sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formiato de níquel (II), nitrato de níquel (II), y similares, y sus mezclas. Se prefieren los haluros de cinc, y particularmente el cloruro de cinc.

20 La sal de cianuro de metal es una sal de cianuro de metal soluble en agua que preferiblemente tiene la fórmula general  $(Y)_a(M')_b(CN)_c(A')_c$ , en la que  $M'$  se selecciona del grupo que consiste en 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), y V(V). Más preferiblemente,  $M'$  se selecciona del grupo que consiste en Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), y Ni(II), especialmente Co(II), o Co(III). La sal cianuro de metal soluble en agua puede contener uno o más de estos metales. En la fórmula, Y es un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalino térreo, tal como litio, sodio, potasio y calcio.  $A'$  es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, y nitrato. Tanto  $a'$  como  $b'$  son números enteros, mayores o iguales a 1;  $c'$  puede ser 0 o un número entero; la suma de las cargas de  $a'$ ,  $b'$  y  $c'$  equilibra la carga de  $M'$ . Las sales cianuro de metal solubles en agua adecuadas incluyen, por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio, y hexaciano-iridiato (III) de litio. Una sal cianuro de metal soluble en agua particularmente preferida para utilizar en la presente invención es hexaciano-cobaltato (III) de potasio.

35 Por lo general, los catalizadores DMC se preparan en presencia de agentes formadores de complejos orgánicos de bajo peso molecular, de forma tal que se forma una dispersión que comprende un complejo DMC sólido en un medio acuoso. Por lo general, el agente formador de complejo orgánico utilizado debe ser razonablemente soluble en agua. Agentes formadores de complejo adecuados se describen, por ejemplo, en la patente EP-A-555053 y en general son compuestos orgánicos solubles en agua que contienen heteroátomos, que pueden formar un complejo con un compuesto cianuro de doble metal. Así, agentes formadores de complejo adecuados incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros, y sus mezclas. Los agentes formadores de complejo preferidos son éteres como dimetoxietano y diglime y alcoholes alifáticos solubles en agua, tales como etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico (1-butanol), alcohol isobutílico (2-metil-1-propanol), alcohol sec-butílico (2-butanol) y alcohol terc-butílico (2-metil-2-propanol). De estos, los más preferidos son dimetoxietano y alcohol terc-butílico, especialmente el alcohol terc-butílico.

45 La combinación de ambas corrientes de reactivo acuosas se puede llevar a cabo mediante técnicas de mezclado convencionales que incluyen agitación mecánica y mezcla ultrasónica. Aunque se pueden aplicar, no es necesario utilizar técnicas de mezclado exhaustivo como la agitación de alto cizallamiento o la homogenización. La reacción entre las sales de metales y las sales de cianuro de metal pueden llevarse a cabo a presiones de 0,5 a 10 bares y a una temperatura de 0 a 80°C. Sin embargo, es preferible que la reacción se lleve a cabo en condiciones más moderadas, esto es, a presiones de 0,5 a 2 bares y a una temperatura de 10 a 40°C.

50 Después de que la reacción ha tenido lugar y se ha formado un compuesto DMC, es preferible añadir un líquido de extracción a la dispersión de complejo DMC sólido en medio acuoso, para que las partículas de catalizador DMC puedan separarse de forma eficaz y sencilla de la fase acuosa sin perder nada de actividad catalítica.

Un proceso preferido para preparar el catalizador DMC de la presente invención comprende las etapas de:

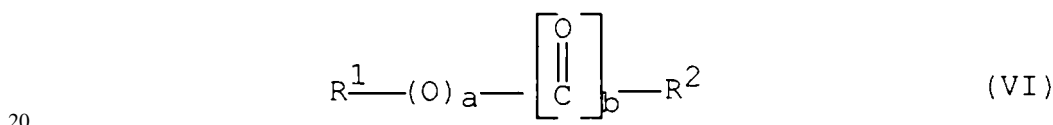
- 60 (a) combinar una disolución acuosa de una sal metálica con una disolución acuosa de sal cianuro de metal y hacer reaccionar estas disoluciones, en las que al menos parte de esta reacción tiene lugar en presencia de un agente formador de complejos orgánico, formándose de ese modo la dispersión de un complejo DMC sólido en un medio acuoso;
- 65 (b) combinar la dispersión obtenida en la etapa (a) con un líquido de extracción, que es esencialmente insoluble en agua y que tiene la capacidad de extraer el complejo DMC sólido formado en la etapa (a) del medio acuoso, y permitir que se forme un sistema de dos fases que consiste en una primera fase acuosa y una fase que contiene el complejo DMC y el líquido añadido;

(c) eliminar la primera fase acuosa; y

(d) recuperar el catalizador DMC a partir de la fase que contiene catalizador DMC.

5 El documento WO 01/72418 describe líquidos de extracción adecuados. Un líquido de extracción adecuado debe cumplir dos requisitos: primero, debe ser esencialmente insoluble en agua y en segundo lugar, debe poder extraer el complejo DMC de la fase acuosa. El último requisito implica que el agente formador de complejo orgánico utilizado debe tener preferencia por la interacción con este líquido de extracción con respecto a la fase acuosa que contiene sales disueltas. Es decir, se cree que el agente formador de complejo interactúa con el líquido de extracción y de hecho  
10 arrastra el complejo DMC de la fase acuosa hacia la fase formada por el líquido de extracción. El líquido de extracción, puede ser por ejemplo, un éster, una cetona, un éter, un diéster, un alcohol, un di-alcohol, un di(alquilo)carbamato, un nitrilo o un alcano.

15 Preferiblemente, el líquido de extracción utilizado comprende un compuesto de fórmula general (VI):



en la que:

25  $R^1$  representa hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  sustituido o no sustituido o un grupo  $R^3-NH-$ ,

$R^2$  representa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  opcionalmente halogenado, un grupo  $R^3-NH-$ , un grupo  $-R^4-C(O)O-R^5$  o un grupo cianuro,

30  $R^3$  representa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ,

$R^4$  representa un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene 2 a 15 átomos de carbono,

$R^5$  representa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  sustituido o no sustituido, y

35 a y b de forma independiente son 0 ó 1.

En una primera realización preferida en la fórmula general (VI),  $R^1$  representa hidrógeno,  $a = 1$ ,  $b = 0$  y  $R^2$  representa un grupo  $-R^4-OH$  con  $R^4$  representando un grupo alquileo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. El 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol es un ejemplo específico de este compuesto preferido.

40 En una segunda realización preferida de la presente invención, en la fórmula general (VI)  $R^1$  y  $R^2$  de forma independiente representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,  $a = 1$  y  $b = 0$ . Ejemplos preferidos de esta realización son dietil éter, metil terc-butil éter, di-isopropil éter y dibutil éter. De estos, el metil terc-butil éter es particularmente preferido.

45 En una tercera realización preferida, en la fórmula general (VI),  $R^1$  representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono,  $a = 1$ ,  $b = 1$  y  $R^2$  representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo  $-R^4-C(O)O-R^5$  con  $R^4$  siendo un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 3 a 15 átomos de carbono y siendo  $R^5$  un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono. El grupo  $R^4$  puede contener sustituyentes alicíclicos, alifáticos (alquilo) o polares, como grupos alcoxi  $C_1-C_4$ . Es adecuado que  $R^4$  sea un grupo 1,3-propileno con uno o dos sustituyentes en el átomo de carbono intermedio. Ejemplos preferidos de esta realización son formiato de etilo, acetato de etilo, butanoato de etil-2-etil-3-metilo, malonato de di-etilo y malonato de di-etil-2-ciclohexil-2-propilo.

55 En una cuarta realización preferida en la fórmula general (VI),  $R^1$  y  $R^2$  independientemente representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,  $a = 0$ , y  $b = 0$ . Por lo tanto, en esta realización el líquido de extracción es un alcano que tiene de 2 a 10 átomos de carbono. Se encontró que el heptano es particularmente útil para cumplir con el objetivo de la presente invención.

60 En una quinta realización preferida, en la fórmula general (VI),  $R^1$  representa un grupo arilo, adecuadamente un grupo fenilo, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,  $R^2$  representa un grupo cianuro,  $a = 0$  y  $b = 0$ . Ejemplos preferidos de esta realización son benzonitrilo y pivalonitrilo (terc-butilnitrilo).

65 En una sexta realización preferida,  $R^1$  y  $R^2$  de forma independiente representan un grupo  $R^3-NH-$  con  $R^3$  siendo hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ,  $a = 0$  y  $b = 1$ . Ejemplos preferidos de esta realización son carbamato de butilo, carbamato de dibutilo y carbamato de propilo.

## ES 2 293 289 T3

En una séptima realización preferida, R<sup>1</sup> representa hidrógeno, R<sup>2</sup> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> sustituido con halógeno, a = 0 y b = 0. Ejemplos preferidos de esta realización son diclorometano, 1,2-dicloroetano y tetracloreto.

5 Un líquido de extracción especialmente preferido para utilizar en la presente invención es metil terc-butil éter.

Típicamente el líquido de extracción se añade bajo agitación, y la agitación continúa hasta que el líquido se ha distribuido uniformemente en la mezcla de reacción. El tiempo de agitación no es crítico y es adecuado que sea de 10 segundos hasta 2 horas. Se considera beneficioso desde el punto de vista de la economía del proceso hacer que el tiempo de agitación sea tan corto como sea posible y por lo tanto, el tiempo de agitación típicamente será de entre 30 segundos a 30 minutos.

Después de detener la agitación, la mezcla de reacción queda un tiempo suficiente en reposo, es decir un tiempo suficiente para que se separe en dos fases: una fase inferior acuosa y una fase que flota sobre la misma que contiene el catalizador DMC disperso en el líquido de extracción.

La cantidad de líquido de extracción añadida debería ser suficiente como para lograr separar las fases. De acuerdo con esto, normalmente se añaden al menos 1% en peso, preferiblemente al menos 2% en peso y más preferiblemente al menos 3% en peso, del peso total del producto de reacción alcoxilato, del líquido de extracción. Se puede utilizar cualquier cantidad de líquido de extracción por encima de la cantidad mínima requerida para efectuar la separación de fases. La cantidad máxima estará por lo general determinada por restricciones físicas como el volumen del reactor. Sin embargo, por lo general la cantidad de disolvente de extracción añadida no superará el 50% en peso, adecuadamente en 30% en peso, y más adecuadamente el 20% en peso en base al peso total del producto de la reacción del alcoxilato. De manera adecuada la adición se lleva a cabo a una temperatura de 0 a 80°C, adecuadamente de 10 a 50°C. La presión puede ser la misma que durante la reacción de alcoxilación.

La siguiente parte del procedimiento de preparación de catalizador se realiza para eliminar la fase acuosa. Al formar la fase acuosa la fase inferior del sistema de dos fases que se forma, esto se puede realizar de forma sencilla p. ej. con drenando la fase acuosa a través de una válvula en la parte inferior del recipiente en el cual tiene lugar la separación de fases. Además de agua, la fase acuosa típicamente contendrá el agente formador de complejo en exceso (esto es, la cantidad de agente formador de complejo que no está formando parte del complejo DMC), las sales solubles en agua, como las sales de metal sin reaccionar (p. ej., cloruro de cinc), y cualquier sal soluble en agua formada durante la reacción entre la sal de metal y la sal de cianuro de metal (p. ej., cloruro de potasio y sales de cobalto) y posiblemente una pequeña cantidad del compuesto de extracción que permanece en la fase acuosa. Normalmente la fase acuosa eliminada constituirá del 10 al 90% en volumen del volumen total de líquido más partículas de catalizador presentes en el recipiente, pero la relación en volumen entre la fase acuosa y la fase del compuesto de extracción no es crítica para la funcionalidad de la presente invención. La relación exacta normalmente estará determinada por restricciones físicas. Después de la eliminación de la fase acuosa, la fase remanente contiene las partículas de catalizador DMC sólidas, que se encuentran dispersas o finamente divididas en el compuesto de extracción y las cuales se recuperan posteriormente.

La etapa de recuperación del catalizador se puede llevar a cabo de distintas maneras. Tal procedimiento de recuperación normalmente implica mezclar el catalizador DMC con el agente formador de complejo, opcionalmente mezclado con agua, y separar el catalizador DMC y el agente formador de complejo/agua nuevamente, p. ej., por filtración, centrifugación/decantación o estilación súbita. Este procedimiento puede repetirse una o más veces. Eventualmente, se seca el catalizador y se recupera en forma de sólido. Tal como se describe en los documentos WO-A-97/40086 y EP-A-700949, el catalizador sólido final se puede recuperar también como una composición que contiene además de 5 a 80% en peso de poliéter que tiene un peso molecular, respectivamente de menos de 500 a más de 500. La etapa de recuperación comprende adecuadamente añadir agua/agente formador de complejo a la fase de catalizador DMC y mezclar la fase de catalizador y el agua/agente formador de complejo (p. ej. agitando), permitir que se forme un sistema de dos fases y eliminar la fase acuosa. Este procedimiento se puede repetir de una a cinco veces después de lo cual la fase de catalizador remanente se puede secar y el catalizador se puede recuperar en forma sólida (como polvo) o, alternativamente, se puede añadir un alcohol líquido a la capa de catalizador y se forma una suspensión de catalizador en el alcohol líquido, que se puede utilizar como tal.

En una realización la etapa de recuperación del catalizador preferida comprende las etapas de:

- (1) mezclar el agente formador de complejos orgánico, el agua y opcionalmente el líquido de extracción adicional con la fase que contiene el catalizador DMC y permitir que se forme un sistema de dos fases que consiste en una segunda fase acuosa y una fase que contiene el catalizador DMC;
- (2) eliminar la segunda fase acuosa;
- (3) opcionalmente repetir las etapas (1) y (2) de una a cinco veces, adecuadamente una o dos veces;
- (4) añadir el agente formador de complejo orgánico a la fase que contiene el catalizador DMC con agitación; y



- (5) eliminar el agente formador de complejos (p. ej., por destilación súbita o por separación) y recuperar el catalizador DMC como partículas sólidas.

En otra realización la etapa de recuperación comprende las etapas (1) a (4) definidas anteriormente seguidas de:

- (5') añadir un alcohol líquido o de un poliol líquido al producto de la etapa (4), formando así una suspensión de catalizador DMC en un medio líquido de alcohol/agente formador de complejo orgánico;
- (6) eliminar el agente formador de complejo orgánico; y
- (7) recuperar el catalizador DMC como una suspensión en el alcohol líquido o poliol líquido.

La cantidad de agua utilizada en la etapa (1) de la etapa de recuperación de catalizador debería ser suficiente para formar una fase acuosa. El agente formador de complejo orgánico y agua y opcionalmente el líquido de extracción adicional se puede añadir como corrientes separadas o como una mezcla en una sola corriente. El líquido de extracción adicional se puede añadir para compensar cualquier pequeña cantidad que permanezca en la fase acuosa. Si se añade, será en pequeñas cantidades. La relación de peso entre el agente formador de complejo y el agua se encuentra adecuadamente en el intervalo de 5:95 a 50:50, más adecuadamente de 10:90 a 40:60. La cantidad total de agua y de agente formador de complejo añadida no es determinante, y puede corresponder p. ej. hasta el 20% en volumen más o menos de la cantidad de fase acuosa drenada en la etapa (3). El agua y el agente formador de complejo puede mezclarse eficazmente con la fase de catalizador DMC, por ejemplo, por agitación mecánica. Después de que la mezcla eficaz ha tenido lugar, se deja asentar la mezcla resultante, de forma tal que pueda formarse un sistema de dos fases. Una vez que ha ocurrido esto, la fase acuosa (inferior) se elimina en la etapa (2) de la fase de recuperación del catalizador. El procedimiento se puede repetir de una a cinco veces, adecuadamente, una o dos veces.

En la etapa (4) de la fase de recuperación, se añade con agitación agente formador de complejo orgánico puro a la fase de catalizador DMC, en una cantidad que corresponde con la cantidad de fase acuosa drenada en la etapa anterior, a pesar de que un 20% en volumen más o menos aun sería aceptable.

En la posterior etapa (5) de la fase de recuperación se puede eliminar el agente formador de complejo por separación o destilación súbita, recuperando así el catalizador DMC en forma de sólido. El agente formador de complejo puede por ejemplo separarse por destilación súbita en condiciones atmosféricas o a presión reducida. Es preferible la destilación súbita a presión reducida, porque esto permite la separación a una temperatura menor, lo cual reduce el riesgo de descomposición térmica del catalizador DMC. En una realización particularmente preferida el agente formador de complejo orgánico se elimina por destilación súbita a vacío a una temperatura de 50 a 80°C. Junto con el agente formador de complejo, se eliminaron además trazas de agua y de líquido de extracción que todavía estaban presentes en la mezcla. El catalizador DMC se recupera como sólido y puede someterse luego a un tratamiento de secado.

Alternativamente, la etapa (5') de la fase de recuperación comprende añadir un alcohol o un poliol en una cantidad suficiente para formar una suspensión de catalizador DMC en un medio líquido de alcohol/poliole y agente formador de complejo. Es adecuado que la cantidad de alcohol o poliol sea tal que el contenido de sólidos en la suspensión formada sea de 0,01 a 50% en peso, más adecuadamente de 1 a 50% en peso, incluso más adecuadamente de 1 a 30% en peso y lo más adecuadamente de 1 a 10% en peso.

El alcohol/poliole añadido puede ser cualquier alcohol/poliole líquido que sea adecuado para servir como medio líquido para las partículas de catalizador DMC. Cuando se usa el catalizador DMC para catalizar la reacción de alcoxilación de alcoholes, se prefiere utilizar un alcohol que sea compatible con los alcoholes alcoxilados que se producirán y que no tenga efectos negativos sobre el alcohol alcoxilado final producido cuando esté presente en él en trazas. Por lo tanto, es particularmente preferido utilizar un alcohol que sea similar al alcohol alcoxilado que se producirá con el catalizador DMC. Ejemplos de alcoholes adecuados incluyen los alcoholes NEODOL (RTM), comercializados por Shell Chemical Company, sin embargo, debe notarse que para NEODOL 45 (RTM) se requieren temperaturas superiores a la temperatura ambiente porque tiene un punto de fusión de 29-32°C.

Ejemplos de polioles adecuados incluyen polioles tales como polietilenglicol y polipropilenglicol.

En la posterior etapa (6) de la fase de recuperación el agente formador de complejo orgánico se elimina de la suspensión de catalizador. Esto se puede conseguir por cualquiera de los medios ya conocidos en la técnica como adecuados para la separación líquido-líquido. Un método preferido para el objetivo de la presente invención es separar por destilación súbita el agente formador de complejo en condiciones atmosféricas o a presión reducida. Se prefiere la destilación súbita a presión reducida, porque esto permite la separación a una temperatura menor, lo cual reduce el riesgo de descomposición térmica del catalizador DMC. En una realización particularmente preferida, el agente formador de complejo orgánico se elimina por destilación súbita a vacío a una temperatura de 50 a 80°C. Además del agente formador de complejo, también se eliminan trazas de agua y de líquido de extracción, que aún se encontraban en la mezcla.

Finalmente, en la etapa (7) de la fase de recuperación, se recupera el catalizador DMC como una suspensión en un alcohol/poliole líquido. La ventaja de tal suspensión es que es estable en almacenamiento y se puede, por ejemplo,

## ES 2 293 289 T3

almacenar en un tambor. Más aun, se facilita en gran medida la dosificación del catalizador y su distribución a través del medio de alcoxilación utilizando una suspensión de catalizador.

5 Cuando se usa cloruro de cinc como sal de metal y hexacianocobaltato de potasio como sal de cianuro de metal, dichos catalizadores típicamente tendrán la fórmula (V):



10 en la que C es el agente formador de complejo utilizado y A es el compuesto de fórmula general (VI) usado. Preferiblemente, C es alcohol terc-butílico y A es metil terc-butil éter, di-etil éter, di-isopropil éter, terc-amil metil éter o di-butil éter, preferiblemente metil terc-butil éter. Preferiblemente, n es de 0 a 10, m es de 0 a 20 y p es de 0 a 10.

15 Tal como se mencionó anteriormente, el uso de un catalizador DMC para preparar una composición de alcoxilato proporciona una composición que tiene niveles reducidos de alcohol libre y niveles reducidos de 1,4-dioxano, en comparación con las composiciones de alcoxilato preparadas convencionalmente (p. ej., las que se preparan utilizando un catalizador KOH básico y un catalizador ácido, respectivamente).

20 Por lo tanto, según una realización adicional de la presente invención la composición de alcoxilato comprende:  
un compuesto alcoxilato que tiene la fórmula empírica (IV):



25 en la que R' es un grupo alquilo que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, X representa un átomo de oxígeno, EO representa un resto etilenoxi, PO representa un resto propilenoxi, BO representa un resto butilenoxi, x se encuentra en el intervalo de 0 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y se encuentra en el intervalo de 0 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y z se encuentra en el intervalo de 0 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y la suma de x, y y z se encuentra en el intervalo de 1 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15;

35 la composición de alcoxilato se prepara mediante la reacción de un alcohol que tiene la fórmula R'-XH en la que R' y X son tal como se definieron anteriormente, seleccionándose el óxido de alquileo entre óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas, en presencia de un catalizador complejo cianuro de doble metal, y en el que la composición de alcoxilato comprende no más de 2% en peso de la composición de producto alcoxilato, de alcohol de partida R'-XH y no más de 100 ppm (p/p) de compuesto 1,4-dioxano.

40 En las composiciones alcoxilato preferidas de la presente invención, la cantidad de alcohol libre no es más del 1%, más preferiblemente no más del 0,5%, incluso más preferiblemente no más del 0,1% en peso de la composición alcoxilato, y la cantidad de 1,4-dioxano en la composición de alcoxilato no es más de 10 ppm (p/p), más preferiblemente no más de 5 ppm (p/p).

45 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo es un alcohol primario. En otra realización particularmente preferida de la presente invención, el compuesto orgánico que contiene hidrógeno activo es un alcohol secundario.

50 En una realización preferida adicional, la composición alcoxilato producida en la presente invención comprende un alcohol alcoxilado que tiene la fórmula empírica (VIII):



55 en la que R' es un grupo alquilo que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, EO representa un resto etilenoxi, PO representa un resto propilenoxi, BO representa un resto butilenoxi, x se encuentra en el intervalo de 0 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y se encuentra en el intervalo de 0 a 70 preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y z se encuentra en el intervalo de 0 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y la suma de x, y y z se encuentra en el intervalo de 1 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15.

60 En una realización preferido, x se encuentra en el intervalo de 1 a 70, preferiblemente de 1 a 30, incluso más preferiblemente de 1 a 15, y es 0 y z es 0 (a saber, un alcohol etoxilado).

65 En una realización preferida adicional R' es un grupo alquilo primario, a saber, el -O- se une al grupo R' a través de un átomo de carbono primario. En otra realización preferida R' es un grupo alquilo secundario, a saber, el -O- está unido al grupo R' a través de un átomo de carbono secundario.

En un aspecto final, la presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de una composición alcoxilato que comprende hacer reaccionar un alcohol de partida que tiene la fórmula  $R'-XH$  en la que  $R'$  y  $X$  son como se definieron anteriormente con un óxido de alquileño seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas en presencia de un catalizador DMC en el que el catalizador cianuro de doble metal se prepara por un proceso que comprende las etapas de:

- (a) combinar una disolución acuosa de una sal metálica con una disolución acuosa de sal cianuro de metal y hacer reaccionar estas disoluciones, en las que al menos parte de esta reacción tiene lugar en presencia de un agente formador de complejo orgánico, formándose de ese modo una dispersión de un complejo DMC sólido en un medio acuoso;
- (b) combinar la dispersión obtenida en la etapa (a) con un líquido de extracción, el cual es esencialmente insoluble en agua y el cual tiene la capacidad de extraer el complejo DMC sólido formado en la etapa (a) del medio acuoso, y permitir que se forme un sistema de dos fases que consiste en una primera fase acuosa y una fase que contiene el complejo DMC y el líquido añadido;
- (c) eliminar la primera fase acuosa; y
- (d) recuperar el catalizador DMC a partir de la fase que contiene catalizador DMC.

En un proceso preferido para la preparación de una composición de alcoxilato  $R'XH$  es un alcohol primario. En otro proceso preferido para la preparación de una composición de alcoxilato  $R'XH$  es un alcohol secundario.

Los catalizadores DMC utilizados en la presente invención son muy activos, por lo que presentan altas proporciones de alcoxilación. Son lo suficientemente activos como para poder utilizarlos a concentraciones muy bajas, preferiblemente de 5 a 200 ppm (p/p), más preferiblemente de 10 a 100 ppm (p/p) del contenido de catalizador sólido en la composición del producto de alcoxilación final. A concentraciones tan bajas, el catalizador puede por lo general permanecer en la composición de alcohol alcoxilado sin perjudicar la calidad del producto. El poder dejar el catalizador en la composición de alcohol alcoxilado es una importante ventaja porque los alcoholes comerciales normalmente requieren una etapa de eliminación el catalizador. La concentración de cobalto residual en la composición de alcoxilato final está preferiblemente por debajo de 10 ppm (p/p).

La invención se ilustrará adicionalmente a través de los siguientes ejemplos, sin limitar, sin embargo, la invención a estas realizaciones específicas.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

#### *Preparación de un catalizador DMC en suspensión en polipropilenglicol 400*

Se disolvieron 30 g de cloruro de cinc (220 mmol de cloruro de cinc que contenían 0,2 mmol de óxido de cinc) en 100 g de agua desionizada a temperatura ambiente. Se carga la disolución resultante en un reactor de vidrio de 1 litro, equipado con una turbina de tres álabes. Posteriormente, se añadieron 117 g de alcohol terc-butílico (TBA) y 95 g de agua desionizada.

Se añadió una segunda disolución de 12 g de hexacianocobaltato de potasio disueltos en 225 g de agua desionizada, durante 30 minutos a la disolución de cloruro de cinc. Se agita exhaustivamente el contenido del reactor durante la adición. Después de la adición, se agita el contenido del reactor durante otros 30 minutos y luego se deja reposar durante toda la noche.

Al día siguiente se añadió terc-butil metil éter (MTBE) (12% p del contenido del reactor) y se agitó el contenido del reactor durante 5 minutos. Se dejó el contenido del reactor en reposo durante 30 minutos, y después de este tiempo, se eliminó la fase líquida (acuosa) inferior del contenido del reactor (337 g).

Se introdujo en el reactor una mezcla 25/75 p/p de TBA y agua desionizada (337 g). Después se agitó el contenido del reactor durante 5 minutos. Se dejó después el contenido del reactor en reposo durante 30 minutos, después de ese tiempo, se eliminó la fase líquida (acuosa) inferior del contenido del reactor (355 g).

Se introdujo en el reactor una mezcla de 25/75 p/p de TBA y agua desionizada (355 g), con MTBE adicional (2,5% p del contenido inicial del reactor). Se agita entonces el contenido del reactor durante 5 minutos. Después se deja el contenido del reactor en reposo durante 30 minutos, después de ese tiempo, se elimina la fase líquida (acuosa) inferior del contenido del reactor (308 g).

Posteriormente se introdujeron 308 g de TBA y se agita el contenido del reactor durante 30 minutos.

Se midió el contenido de sólidos de la suspensión resultante. La medida se llevó a cabo pesando una muestra de la suspensión y eliminando posteriormente los componentes volátiles (MTBE, TBA y agua) mediante la separación, a

## ES 2 293 289 T3

vacío y con purgado de nitrógeno a 50°C, hasta obtener un peso constante. En base al contenido de sólidos, se añadió polipropilenglicol 400 (PPG-400) para obtener una disolución al 3% p de complejo hexacianocobaltato de cinc en PPG-400.

- 5 El contenido del reactor se agitó después durante 30 minutos, después de ese tiempo, se eliminaron el MTBE, TBA y agua por separación a 80°C y 50 mbar.

El producto resultante tenía un contenido de agua de menos de 0,5% p.

### 10 Ejemplo 2

#### *Preparación de un catalizador DMC en suspensión en NEODOL 1*

- 15 Se disolvieron 29,3 g de cloruro de cinc de calidad técnica (220 mmol de cloruro de cinc que contenían 2,2 mmol de óxido de cinc) y 8,8 mmol de óxido de cinc en 100 g de agua desionizada a temperatura ambiente. Se cargó la disolución resultante en un reactor de vidrio de 1 litro, equipado con una turbina de tres álabes. Posteriormente se añadieron después 117 g de TBA y 95 g de agua desionizada.

- 20 Una segunda disolución de 12 g de hexacianocobaltato de potasio disueltos en 225 g de agua desionizada, se añadió durante 30 minutos a la disolución de cloruro de cinc. Se agitó exhaustivamente el contenido del reactor durante la adición. Después de la adición, se agitó el contenido del reactor durante otros 30 minutos y luego se dejó reposar durante toda la noche.

- 25 Al día siguiente se añadió MTBE (12% p del contenido del reactor) y se agitó el contenido del reactor durante 5 minutos. Se dejó el contenido del reactor en reposo durante 30 minutos, después de ese tiempo, se eliminó la fase líquida (acuosa) inferior del contenido del reactor (369 g).

- 30 Se introdujo en el reactor una mezcla 25/75 p/p de TBA y agua desionizada (369 g). Después se agitó el contenido del reactor durante 5 minutos. Se dejó después el contenido del reactor en reposo durante 30 minutos, después de ese tiempo, se eliminó la fase líquida (acuosa) inferior del contenido del reactor (307 g).

- 35 Se introdujo en el reactor una mezcla 25/75 p/p de TBA y agua desionizada (307 g), con MTBE adicional (2,5%p del contenido inicial del reactor). Se agitó después el contenido del reactor durante 5 minutos. Se dejó el contenido del reactor en reposo durante 30 minutos, después de ese tiempo, se eliminó la fase líquida (acuosa) inferior del contenido del reactor (268 g).

Se introdujeron posteriormente 268 g de TBA y se agitó el contenido del reactor durante 30 minutos.

- 40 Se midió el contenido de sólidos de la suspensión resultante. La medida se llevó a cabo pesando una muestra de la suspensión y eliminando posteriormente los componentes volátiles (MTBE, TBA y agua) mediante separación, a vacío y con purgado de nitrógeno a 50°C, hasta obtener un peso constante. En base al contenido de sólidos, se añadió NEODOL 1 (RTM), una composición de alcohol primario C<sub>11</sub> disponible comercialmente en The Shell Chemical Company, para obtener una disolución al 3%p de complejo hexacianocobaltato de cinc en NEODOL 1.

- 45 El contenido del reactor se agitó posteriormente durante 30 minutos, después de ese tiempo, se eliminaron el MTBE, TBA y agua por separación a 60°C y 50 mbar.

El producto resultante tenía un contenido de agua de menos de 0,5% p.

### 50 Ejemplo 3

#### *Preparación de un alcohol C<sub>11</sub> etoxilado que tiene un promedio de 5 grupos etilenoxi por molécula*

- 55 Se cargó un reactor tanque de 5 litros con agitación con 1667 g de NEODOL 1 (una composición de alcohol primario C<sub>11</sub> comercialmente disponible en Shell Chemical Company) y 6,67 g de suspensión de catalizador en NEODOL 1, formada por el proceso descrito en el ejemplo 2. Con agitación constante, se lava tres veces el tanque reactor con nitrógeno, aumentando la presión dentro del tanque reactor hasta 5 bares y liberando posteriormente la presión hasta presión atmosférica. Se calentó el contenido del reactor, en atmósfera de nitrógeno, hasta una temperatura de 130°C, y se aumenta la presión de nitrógeno hasta 2,6 bares.

- 60 Se introdujeron 2132 g de óxido de etileno (EO) como contenido del reactor de modo tal que con la adición del primer 10% de EO, la presión dentro del tanque reactor no excedió los 4,6 bares. Posteriormente, se añade de forma lineal el 90% restante durante un período de 2 horas, durante este tiempo la presión aumentó debido a la compresión de la capa de gas nitrógeno en el reactor.

- 65 Después de que todo el EO se había introducido como contenido del reactor, el contenido del reactor se mantuvo a la temperatura de reacción durante media hora, permitiendo la reacción del EO residual. Se dejó enfriar el contenido

## ES 2 293 289 T3

del reactor hasta una temperatura de 100°C. Posteriormente, se eliminó por separación el EO residual con nitrógeno a 30 mbar durante 15 minutos. La cantidad total de composición de producto formada fue de 3800 g.

La medida del número promedio de moles de EO por mol de NEODOL 1 y el alcohol libre residual se llevó a cabo usando cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). La técnica para estas medidas implica derivar el alcohol etoxilado empleando 4-nitrobenzoilcloruro. Se analiza después el producto por cromatografía líquida de alta resolución con gradiente de elución usando una fase estacionaria de polygosil amino y una fase móvil de hexano/etilacetato/acetonitrilo. Se realiza la detección por absorbancia ultravioleta. Se realiza la cuantificación por técnicas de normalización interna.

Se mide la concentración de 1,4-dioxano en la composición de producto final por cromatografía gaseosa (GC). La técnica para estas medidas de GC implica introducir una cantidad conocida de producto de alcohol etoxilato en un vial sellado, que se termostatiza y se mantiene durante 20 minutos a 50°C para permitir el equilibrio entre las fases gaseosa y líquida. Después de que la termostatización se completa, el vapor con composición de producto se inyecta de forma automática en el aparato de cromatografía de gas capilar. Se utiliza como columna analítica sílice fundido, diámetro interno de 50 m x 0,32 mm, 1,0 µm de película de CpSil 5CB. Se utiliza helio como gas vehículo. Se realiza la detección por ionización de llama. Se realiza la calibración utilizando un método de adición estándar a 2 niveles. Los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación.

La entrada de catalizador (sólidos) sobre la entrada total es de 50 ppm (p/p), lo que dio lugar a una concentración de cobalto remanente en la composición de producto de 5,5 ppm (p/p), y a una concentración remanente de cinc en la composición del producto de 12,7 ppm(p/p), tal como se mide con espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

### Ejemplo 4

*Preparación de un alcohol C<sub>11</sub> etoxilado que tiene un promedio de 7 grupos etilenoxi por molécula*

Se cargó un reactor tanque de 5 litros con agitación con 1.369 g de NEODOL -1 (una composición de alcohol primario C<sub>11</sub> comercialmente disponible en The Shell Chemical Company) y 6,33 g de suspensión de catalizador en NEODOL -1, formada por el proceso descrito en el ejemplo 2. Con agitación constante, se lava tres veces el tanque reactor con nitrógeno, aumentando la presión dentro del tanque reactor hasta 5 bares y liberando posteriormente la presión hasta presión atmosférica. Se calentó el contenido del reactor, en atmósfera de nitrógeno, hasta una temperatura de 130°C, y se aumentó la presión de nitrógeno hasta 2,2 bares.

Se introdujeron 2438 g de EO en el reactor de modo tal que durante la adición del primer 10% de EO, la presión dentro del tanque reactor no excedió 3,9 bares. Posteriormente, se añadió de forma lineal el 90% restante durante un período de 2 horas, durante este tiempo la presión aumentó debido a la compresión de la capa de gas nitrógeno en el reactor.

Después de que todo el EO se había introducido como contenido del reactor, el contenido del reactor se mantuvo a la temperatura de reacción durante una hora más, permitiendo la reacción del EO residual. Se dejó enfriar el contenido del reactor hasta una temperatura de 100°C. Posteriormente, se eliminó por separación el EO residual con nitrógeno a 30 mbar durante 15 minutos.

La cantidad total de composición de producto formado fue 3800 g. El número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano se midieron utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

La entrada de catalizador (sólidos) sobre la entrada total del reactor es de 50 ppm (p/p), lo que da lugar a una concentración de cobalto remanente en la composición de producto de 4,5 ppm (p/p), y a una concentración remanente de cinc en la composición del producto de 10,6 ppm (p/p).

### Ejemplo 5

*Preparación de un alcohol C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> etoxilado con un promedio de 7 grupos etilenoxi por molécula*

Se cargó un reactor de tanque con agitación de 1,25 litros con 241,3 g de NEODOL 45E (RTM), una composición de alcohol primario C<sub>14</sub>/C<sub>15</sub> comercialmente disponible en Shell Chemical Company, a lo que se añadió una disolución de 3,8 g de suspensión de catalizador en PPG-400, formada por el proceso descrito en el Ejemplo 1, disperso en 85,1 g de NEODOL 45E, alcanzando una cantidad total de NEODOL 45E de 326,4 g en el reactor. El tanque del reactor se lavó tres veces al con nitrógeno con agitación constante, aumentando la presión dentro del tanque reactor a 5 bares y reduciendo luego la presión hasta presión atmosférica. Se calentó el contenido del reactor, en atmósfera de nitrógeno, hasta una temperatura de 130°C, y se aumentó la presión de nitrógeno hasta aproximadamente 2 bares. Se introdujeron 473,4 g de EO en el reactor, de modo tal que la presión no excedió 3,6 bares.

## ES 2 293 289 T3

Después de que todo el EO se había introducido en el reactor (2,5 horas), el contenido del reactor se mantuvo a la temperatura de reacción durante una hora más, permitiendo la reacción del EO residual. Se dejó enfriar el contenido del reactor hasta temperatura ambiente.

5 La cantidad total de composición de producto formado fue 800 g. El número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano se midieron utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

10 La entrada de catalizador (sólidos) sobre la entrada total del reactor fue 140 ppm (p/p), lo que dio lugar a una concentración de cobalto remanente en la composición del producto de 15 ppm (p/p), y a una concentración remanente de cinc en la composición del producto de 34 ppm (p/p).

### Ejemplo 6

15 *Etoxilación catalizada por DMC del alcohol secundario 2-undecanol*

Se agitó 2-undecanol (10,0 g) y 0,2 g de una suspensión al 3% de un catalizador cianuro de doble metal en polipropilenglicol 400 preparada según el ejemplo 1, dentro de un recipiente Schlenk equipado con una barra de agitación magnética. Se sumergió el recipiente en un baño de aceite que se mantuvo a 120°C. Se dosificó óxido de etileno (EO) a presión atmosférica. Después de un período de inducción de aproximadamente 3h, comenzó el consumo de EO. Se pesó varias veces el recipiente y después del consumo de 17,9 g de EO se detuvo la reacción y se eliminó por separación durante aproximadamente 5 minutos con nitrógeno. El número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano se midió utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

### 25 Ejemplo 7

Se repitió el ejemplo 6 excepto que antes de añadir EO, se añadió 1 ml de tolueno y se separó la mezcla con nitrógeno a 130°C (para eliminar el agua). Después se añadió EO (9,3 g) a la mezcla de reacción remanente que reaccionó inmediatamente. Se detuvo la dosificación de EO después de que se consumieran 16,1 g.

30 El número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano se midieron utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

### 35 Ejemplo A comparativo

NEODOL 1-5 (RTM), un etoxilado derivado de una composición de alcohol primario C11 que tiene un promedio de 5 grupos EO por molécula, comercialmente disponible en The Shell Chemical Company, preparado utilizando hidróxido de potasio como catalizador de etoxilación, se analizó para obtener el número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

### Ejemplo B comparativo

45 NEODOL 1-7 (RTM), un etoxilado derivado de una composición de alcohol primario C11 que tiene un promedio de 7 grupos EO por molécula, comercialmente disponible en The Shell Chemical Company, preparado utilizando hidróxido de potasio como catalizador de etoxilación, se analizó para obtener el número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

### 50 Ejemplo C comparativo

NEODOL 45-7 (RTM), un etoxilado derivado de una composición de alcohol primario C14/C15 que tiene un promedio de 7 grupos EO por molécula, comercialmente disponible en The Shell Chemical Company, preparado utilizando hidróxido de potasio como catalizador de etoxilación, se analizó para obtener el número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la Tabla 1 a continuación.

### 60 Ejemplo D comparativo

*Preparación de un etoxilato derivado de una composición de alcohol primario C14/C15 y que tiene un promedio de aproximadamente 6 grupos EO por molécula, producidos por catálisis ácida*

Se cargó una botella PTFE agitada magnéticamente con 22,2 g de NEODOL 45E (RTM), una composición de alcohol C14/C15 comercialmente disponible en Shell Chemical Company, 0,5 g de una disolución al 10% de HF (p/p) en NEODOL 45E y 0,05 g de borato de trimetilo.

## ES 2 293 289 T3

Se burbujearon 32,6 g de óxido de etileno a través de la disolución a una velocidad tal que se consumían las burbujas antes de alcanzar la superficie. Se aumentó rápidamente la temperatura y se mantuvo a  $\pm 80^{\circ}\text{C}$  por enfriamiento externo. Se detuvo la reacción después de que se había consumido el óxido de etileno y se obtuvo un producto incoloro transparente.

La composición de alcohol C14/C15 etoxilado preparada utilizando el catalizador HF/borato, se analizó en cuanto a número promedio de moles de EO por molécula, nivel de alcohol libre y nivel de 1,4-dioxano utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

### Ejemplo E comparativo

NEODOL 91-6 (RTM), un etoxilado derivado de una composición de alcohol primario C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> que tiene un promedio de 6 grupos EO por molécula, comercialmente disponible en Shell Chemical Company, que se preparó utilizando hidróxido de potasio como catalizador de etoxilación, se analizó para estudiar el número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

### Ejemplo F comparativo

#### *Etoxilación catalizada por hidróxido de potasio del alcohol secundario 2-undecanol*

Se agitaron 2-undecanol (10,0 g) y 0,2 g de hidróxido de potasio a  $130^{\circ}\text{C}$ . Luego se añadieron 3 ml de tolueno y se eliminaron por separación con nitrógeno (para la eliminación del agua). Se dosificó el EO a presión atmosférica a la disolución remanente (9,9 g) y se detuvo después de que se consumieran 16,7 g de EO. Después de que se enfriara la mezcla se neutralizó con ácido acético.

El número promedio de moles de EO por molécula, el nivel de alcohol libre y el nivel de 1,4-dioxano se midieron utilizando los mismos métodos que se usaron en el Ejemplo 3. Los resultados se muestran en la tabla 1 a continuación.

TABLA 1

|                       | Número de etoxilación promedio | Alcohol libre residual (%p) | contenido de 1,4-dioxano (ppm (p/p)) |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Ejemplo 3             | 5,1                            | 1,2                         | <5                                   |
| Ejemplo 4             | 6,7                            | 0,3                         | <5                                   |
| Ejemplo 5             | 7,1                            | 0,0                         | <10                                  |
| Ejemplo 6             | 7,0                            | 0,7                         | <5                                   |
| Ejemplo 7             | 6,5                            | 1,1                         | <10                                  |
| Ejemplo A comparativo | 5,0                            | 4,9                         | <5                                   |
| Ejemplo B comparativo | 7,0                            | 2,6                         | <5                                   |
| Ejemplo C comparativo | 7,0                            | 2,6                         | <5                                   |
| Ejemplo D comparativo | 5,7                            | 1,6                         | 22000                                |
| Ejemplo E comparativo | 6,0                            | 3,9                         | <5                                   |
| Ejemplo F comparativo | 6,0                            | 5,2                         | <10                                  |

## ES 2 293 289 T3

En la Tabla 1 se puede ver claramente (de los ejemplos 3, 4 y 5 y de los ejemplos comparativos A, B, C, D y E) que los alcoholes etoxilados preparados a partir de alcoholes primarios utilizando un catalizador DMC tienen niveles de alcohol libre significativamente reducidos comparados con los alcoholes etoxilados disponibles comercialmente preparados a partir de alcoholes primarios utilizando un catalizador de etoxilación de hidróxido de potasio convencional. Además, los niveles de 1,4-dioxano son significativamente menores en los alcoholes etoxilados preparados a partir de alcoholes primarios utilizando un catalizador DMC en comparación con los alcoholes etoxilados preparados utilizando un catalizador ácido.

También se puede ver claramente a partir de la Tabla 1 que un catalizador DMC es adecuado para la etoxilación directa de alcoholes secundarios (ejemplos 6 y 7) así como para la etoxilación de alcoholes primarios. Para el caso de alcoholes secundarios, y para el caso de alcoholes primarios, se produce un alcohol etoxilado que tiene niveles significativamente reducidos de alcohol secundario libre comparado con los alcoholes etoxilados preparados utilizando un catalizador de etoxilación de hidróxido de potasio convencional. Además, los niveles de 1,4-dioxano son muy bajos en alcoholes etoxilados preparados a partir de alcoholes secundarios usando un catalizador DMC.

Además de los resultados mostrados en la Tabla 1, se observó que los alcoholes etoxilados producidos utilizando el catalizador de cianuro de doble metal tenían una distribución de aducto de óxido de etileno más estrecha que los alcoholes etoxilados producidos usando catalizadores de hidróxido de potasio convencionales.



## REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador complejo cianuro de doble metal para reducir el nivel de alcohol libre en una composición alcoxilato preparada por la reacción de un alcohol con un óxido de alquileo.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol es un alcohol primario.

3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol es un alcohol secundario.

4. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el nivel de alcohol en la composición alcoxilato no es mayor que 2% en peso de la composición.

5. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador de cianuro de doble metal comprende hexacianocobaltato de cinc.

6. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de cianuro de doble metal se prepara mediante un proceso que comprende las etapas de:

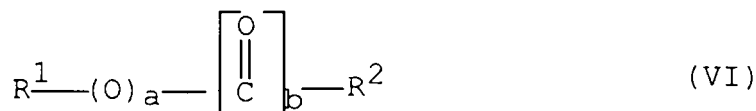
(a) combinar una disolución acuosa de una sal metálica con una disolución acuosa de sal cianuro de metal y hacer reaccionar estas disoluciones, en las que al menos parte de esta reacción tiene lugar en presencia de un agente formador de complejos orgánico, formándose de ese modo una dispersión de un complejo DMC sólido en un medio acuoso;

(b) combinar la dispersión obtenida en la etapa (a) con un líquido de extracción, el cual es esencialmente insoluble en agua y el cual tiene la capacidad de extraer el complejo DMC sólido formado en la etapa (a) del medio acuoso, y permitir que se forme un sistema de dos fases que consiste en una primera fase acuosa y por una fase que contiene el complejo DMC y el líquido añadido;

(c) eliminar la primera fase acuosa; y

(d) recuperar el catalizador DMC a partir de la fase que contiene el catalizador DMC.

7. El uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el líquido de extracción es un compuesto de fórmula general (VI)



en la que:

$R^1$  representa hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  sustituido o no sustituido o un grupo  $R^3-NH$ ,

$R^2$  representa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  opcionalmente halogenado, un grupo  $R^3-NH$ -, un grupo  $-R^4-C(O)O-R^5$  o un grupo cianuro,

$R^3$  representa hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$ ,

$R^4$  representa un grupo alquileo sustituido o no sustituido que tiene de 2 a 15 átomos de carbono,

$R^5$  representa hidrógeno, un grupo alquilo  $C_1-C_{10}$  sustituido o no sustituido, y

a y b son de forma independiente 0 ó 1.

8. El uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que en la fórmula general (VI)  $R^1$  y  $R^2$  representan de forma independiente un grupo alquilo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, a = 1 y b = 0.

9. El uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el compuesto de fórmula general (VI) se selecciona de dietil éter, metil terc-butil éter, di-isopropil éter y dibutil éter.

10. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que el agente formador de complejos es un alcohol alifático soluble en agua seleccionado de etanol, alcohol isopropílico, alcohol terc-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol n-butílico e isobutilo y sus mezclas.

## ES 2 293 289 T3

11. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que el catalizador de cianuro de doble metal tiene la fórmula (V):



en la que C es el agente formador de complejos utilizado y A es el compuesto de fórmula general (VI) utilizado y n es de 0 a 10, m es de 0 a 20 y p es de 0 a 10.

12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que C es alcohol terc-butílico y A es dietil éter, metil terc-butil éter, di-isopropil éter y dibutil éter.

13. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el nivel de 1,4-dioxano en la composición alcoxilato también es reducido.

14. El uso según la reivindicación 1, en el que el alcohol tiene la fórmula  $\text{R}'\text{-XH}$ , en la que  $\text{R}'$  es un grupo alquilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, X representa un átomo de oxígeno y el óxido de alquileo se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

15. El uso según la reivindicación 1, en el que la composición alcoxilato comprende un alcoxilato que tiene la fórmula (IV):



en la que  $\text{R}'$  es un grupo alquilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, X representa un átomo de oxígeno, EO representa un resto etilenoxi, PO representa un resto propilenoxi, BO representa un resto butilenoxi, x está en el intervalo de 0 a 70, y z está en el intervalo de 0 a 70, y la suma de x, y y z está en el intervalo de 1 a 70;

en la que la composición alcoxilato comprende no más de 2% en peso de alcohol libre que tiene la fórmula  $\text{R}'\text{-XH}$  en la que  $\text{R}'$  y X son como se definieron anteriormente y no más de 10 ppm (p/p) de compuestos 1,4-dioxano.