

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 258 985**

51 Int. Cl.:

B01J 27/26 (2006.01)

C08G 65/10 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2000** **E 00981310 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **02.10.2002** **EP 1244519**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de catalizadores de DMC**

30 Prioridad:

03.12.1999 DE 19958355

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

31.01.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 LEVERKUSEN, DE**

72 Inventor/es:

**HOFMANN, JÖRG;
KLINKSIEK, BERND;
EHLERS, STEPHAN;
FECHTEL, THORSTEN;
FÖHLES, FRANZ y
OOMS, PIETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 258 985 T5

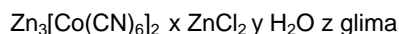
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de catalizadores de DMC

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la preparación de catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) para la preparación de polioléteres por poliadición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores que presentan átomos de hidrógeno activos.

Los catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) para la poliadición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores que presentan átomos de hidrógeno activos se conocen desde hace mucho tiempo (véanse, por ejemplo, los documentos US-A3404109, US-A3829505, US-A3941849 y US-A5158922). En comparación con la preparación convencional de polioléteres mediante catalizadores alcalinos, tales como hidróxidos alcalinos, el uso de estos catalizadores de DMC para la preparación de polioléteres produce, en particular, una reducción de la proporción de poliéteres monofuncionales con enlaces dobles terminales, los denominados monooleos. A partir de los polioléteres así obtenidos se pueden elaborar poliuretanos de alta calidad (por ejemplo, elastómeros, espumas, revestimientos).

Los catalizadores de DMC se suelen obtener por reacción de una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de un ligando complejante orgánico, por ejemplo un éter. En una preparación catalítica típica se mezclan, por ejemplo, soluciones acuosas de cloruro de cinc (en exceso) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade dimetoxietano (glima) a la dispersión formada. Tras filtrar y lavar el catalizador con una solución acuosa de glima se obtiene un catalizador activo de fórmula general



(véase, por ejemplo, el documento EP-A700949).

El procedimiento habitual para la preparación de los catalizadores de DMC consiste en mezclar en un reactor agitador soluciones acuosas de una sal metálica y de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos complejantes orgánicos con formación de una dispersión del catalizador. Para lograr una elevada actividad catalítica, generalmente se requiere una agitación intensa con un alto cizallamiento. El inconveniente reside en que cuando se usan reactores agitadores grandes, el consumo de energía es elevado debido a la baja densidad de potencia y existe una distribución muy inhomogénea de la densidad de potencia. Normalmente, la densidad de potencia de los reactores agitadores se encuentra en aproximadamente 10^4 W/m^3 . Otro inconveniente reside en que durante la intensa agitación se forma espuma en el reactor, lo que conduce a una disminución del rendimiento y de la actividad catalítica.

En el documento US-A5891818 se describe un procedimiento mejorado para la preparación de catalizadores de DMC con un mayor rendimiento y actividad catalíticas, así como con un menor tamaño de partícula, en el que la dispersión del catalizador de DMC se prepara en un reactor agitador y en el que una parte de la dispersión del catalizador se hace circular y se pulveriza en la cabeza del reactor y la corriente en circulación se hace pasar a través de un mezclador en línea de alto cizallamiento. Por éste se entiende, por ejemplo, un mezclador de rotor/estator altamente revolucionado. El inconveniente de este procedimiento reside en que no se puede impedir por completo la formación de espuma y en que es necesario hacer circular todo el contenido del reactor varias veces a través del mezclador en línea de alto cizallamiento para lograr una actividad catalítica y un tamaño de partícula homogéneos. Además, la energía necesaria para la agitación es muy elevada, y la combinación de un reactor agitador con un bucle de circulación, un mezclador en línea de alto cizallamiento y toberas pulverizadoras es costosa desde el punto de vista de los aparatos.

Ahora se descubrió que se pueden obtener catalizadores de DMC con una actividad más elevada, un tamaño de partícula más reducido y una distribución del tamaño de partícula más estrecha si la preparación de la dispersión del catalizador de DMC se lleva a cabo usando una tobera mezcladora, preferentemente un dispersor a chorro. Otras ventajas de este procedimiento frente a la variante de procedimiento descrita en el documento US-A5891818 son el menor consumo de energía durante el cizallamiento, la mayor densidad de potencia (aproximadamente 10^{13} W/m^3) en comparación con el uso de un recipiente mezclador, la fácil extrapolación a una escala mayor, así como la construcción notablemente simplificada de los aparatos gracias a que se suprime el reactor agitador. Los polioléteres que se obtienen mediante los catalizadores de DMC preparados según este procedimiento presentan, además, una viscosidad reducida en comparación con los polioléteres que se obtienen mediante los catalizadores de DMC preparados según el procedimiento descrito en el documento US-A5891818.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento mejorado para la preparación de catalizadores de DMC, en el que se mezclan soluciones de sales hidrosolubles 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) o Cr(III) con soluciones de sales o ácidos hidrosolubles 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) o V(V) con contenido en iones cianuro usando una tobera mezcladora, preferentemente un dispersor a chorro.

Los compuestos de cianuro bimetálico contenidos en los catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento de

acuerdo con la invención son los productos de reacción de sales metálicas hidrosolubles y sales hidrosolubles de cianuro metálico.

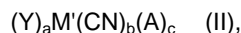
Las sales metálicas hidrosolubles adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico poseen preferentemente la fórmula general (I)



en la que M se selecciona entre los metales 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) o Cr(III). Se prefieren especialmente Zn(II), Fe(II), Co(II) y Ni(II). X son aniones iguales o diferentes, preferentemente iguales, seleccionados preferentemente del grupo de los halogenuros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, oxalatos o nitratos. El valor de n es 1, 2 ó 3.

Ejemplos de sales metálicas hidrosolubles adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). También se pueden usar mezclas de diferentes sales metálicas hidrosolubles.

15 Las sales hidrosolubles de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico poseen preferentemente la fórmula general (II)



en la que M' se selecciona entre los metales 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) o V(V). Con especial preferencia, M' se selecciona entre los metales Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II). La sal hidrosoluble de cianuro metálico puede contener uno o varios de estos metales. Y son cationes de metales alcalinos o cationes de metales alcalinotérreos iguales o diferentes, preferentemente iguales. A son aniones iguales o diferentes, preferentemente iguales, seleccionados del grupo de los halogenuros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, oxalatos o nitratos. Tanto a como b y c son números enteros, seleccionándose los valores de a, b y c de tal manera que resulte la electroneutralidad de la sal de cianuro metálico; a es preferentemente 1, 2, 3 ó 4; b es preferentemente 4, 5 ó 6; c posee preferentemente el valor 0. Ejemplos de sales hidrosolubles de cianuro metálico adecuadas son hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato(III) de litio.

En lugar de las sales de cianuro de metal alcalino o alcalinotérreo también se pueden usar los ácidos correspondientes. Éstos se pueden obtener, por ejemplo, a partir de las sales de cianuro de metal alcalino o alcalinotérreo por intercambio catiónico, por ejemplo mediante resinas de intercambio catiónico.

Los compuestos de cianuro bimetálico preferidos que están contenidos en los catalizadores de DMC son compuestos de fórmula general (III)



35 en la que M es como se definió en la fórmula (I) y M' como se definió en la fórmula (II), y x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de tal manera que resulte la electroneutralidad del compuesto de cianuro bimetálico. Preferentemente, x = 3, x' = 1, y = 6 y z = 2, M = Zn(II), Fe(II), Co(II) o Ni(II) y M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) o Ir(III).

Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados son hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II). Del documento US-A5158922 (columna 8, líneas 29 a 66), por ejemplo, se desprenden ejemplos adicionales de compuestos de cianuro bimetálico adecuados. Con especial preferencia se usa el hexacianocobaltato(III) de cinc.

Los ligandos complejantes orgánicos a) contenidos en los catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son conocidos en principio y se describen exhaustivamente en el estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US-A5158922, columna 6, líneas 9-65, US-A3404109, US-A3829505, US-A3941849, EP-A0700949, EP-A761708, JP-A4145123, US-A5470813, EP-A743093 y WO 97/40086). Los ligandos complejantes orgánicos a) preferidos son compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Los ligandos complejantes orgánicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Los ligandos complejantes orgánicos preferidos son alcoholes alifáticos hidrosolubles, tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec.-butanol y terc.-butanol. Se prefiere especialmente el terc.-butanol.

El ligando complejante orgánico a) o bien se añade durante la preparación del catalizador o bien se usa inmediatamente después de formarse la dispersión del compuesto de cianuro bimetálico. El ligando complejante

orgánico a) se usa normalmente en exceso.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren los catalizadores de DMC que, además de los ligandos complejantes orgánicos a) antes expuestos, contienen un componente orgánico b) formador de complejos adicional. Este componente b) se puede seleccionar entre las mismas clases de compuestos que el ligando complejante a). El componente b) es preferentemente un poliéter, poliéster, policarbonato, glicidiléter, glucósido, éster de ácido carboxílico de alcoholes polifuncionales, ésteres de polialquilenglicolsorbitán, un ácido biliar o su sal, éster o amida, una ciclodextrina, un fosfato, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato o fosfinito orgánico, un compuesto iónico tensioactivo o surfactante o un éster de ácido carboxílico α,β -insaturado. Los catalizadores de DMC con este tipo de combinaciones de ligandos se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A700949, EP-A761708, WO 97/40086, WO 99/33562, WO 98/16310, WO 99/01203, WO 99/19062, WO 99/19063 o en la solicitud de patente alemana 19905611.0.

En los catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden estar contenidas dado el caso agua y/o una o varias sales metálicas hidrosolubles de fórmula (I) procedentes de la preparación del compuesto de cianuro bimetálico.

De acuerdo con la invención, la preparación de la dispersión del catalizador de DMC se lleva a cabo usando una tobera mezcladora (por ejemplo, una tobera de chorro plano, una tobera de Levos, una tobera de Bosch y similares), preferentemente usando un dispersor a chorro.

A continuación se describe el principio de construcción y el modo de acción de los elementos mezcladores adecuados. La Fig. 1 muestra la estructura esquemática de una tobera de chorro plano sencilla. La corriente de reactante 1 se acelera primero en la tobera 3 y se atomiza a una alta velocidad de circulación en la corriente de reactante 2, que fluye lentamente. En consecuencia, la corriente de reactante 2 se acelera y la corriente de reactante 1 se frena. Durante este proceso, una parte de la energía cinética del chorro de reactante 1 se transforma en calor y, por lo tanto, ya no está disponible para el proceso de mezclado. El mezclado de las dos corrientes de reactantes se lleva a cabo a continuación mediante la descomposición turbulenta del chorro resultante en remolinos de diferentes tamaños (cascada de remolinos). De esta manera, las diferencias de concentración se pueden reducir bastante más rápidamente que en el recipiente agitador, puesto que se pueden lograr unas densidades de potencia claramente mayores y más homogéneas. La densidad de potencia media P se calcula según la siguiente fórmula:

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

siendo:

Δp : Pérdida de presión

\dot{V} : Flujo volumétrico

V : Volumen del taladro de la tobera

El uso de este tipo de toberas se denominará en lo sucesivo procedimiento 1.

No obstante, para el procedimiento de acuerdo con la invención se deberá usar preferentemente un dispersor a chorro como se representa en la Fig. 2 o la Fig. 3. El dispersor a chorro puede estar construido (Fig. 2) de manera que estén dispuestas en serie dos toberas 5 y 6. La corriente de reactantes 1 primero se acelera fuertemente en la tobera 5 mediante la reducción de la sección transversal. Debido a la elevada velocidad de circulación, el chorro acelerado succiona el segundo componente. La distancia entre las toberas se elige preferentemente de manera que en la cámara de mezclado 4 sólo se produzca, gracias al corto tiempo de permanencia, la formación de gérmenes pero no el crecimiento de cristales. Para el dimensionado óptimo del dispersor a chorro es determinante, por lo tanto, la velocidad a la que el sólido forma gérmenes. Resulta favorable ajustar un tiempo de permanencia de 0,0001 s a 0,15 s, preferentemente de 0,001 s a 0,1 s. El crecimiento de cristales no se produce hasta llegar a la salida 3. El diámetro de las toberas 6 debe elegirse preferentemente de manera que en ellas se produzca una aceleración adicional de las corrientes de reactantes parcialmente mezcladas. Debido a las fuerzas de cizallamiento que aparecen adicionalmente en las toberas 6, el estado del mezclado homogéneo se alcanza en un tiempo más corto que en el procedimiento 1 mediante una descomposición más rápida de los remolinos. De este modo, y al contrario que en el procedimiento 1, resulta posible alcanzar el estado de un mezclado ideal de los reactantes incluso en el caso de reacciones de precipitación con una muy alta velocidad de cristalización, de manera que se pueden ajustar composiciones estequiométricas definidas durante la reacción de precipitación. Han resultado ventajosos unos diámetros de tobera de 5.000 μm a 50 μm , preferentemente de 2.000 μm a 200 μm , en el caso de unas pérdidas de presión en la tobera de 10 kPa a 100.000 kPa o de unas densidades de potencia comprendidas en el intervalo de

$1 \cdot 10^7 \text{ W/m}^3$ a $1 \cdot 10^{13} \text{ W/m}^3$. Este proceso de mezclado se denominará en lo sucesivo procedimiento 2.

Dependiendo del tamaño de partícula deseado se pueden conectar posteriormente n toberas (siendo $n = 1-5$), de manera que se obtiene un dispersor a chorro de varias etapas. En la Fig. 3 se muestra un dispersor a chorro de varias etapas de este tipo. A continuación de la tobera 6, la dispersión se vuelve a pasar una vez a través de la tobera 7. Para el dimensionado de los diámetros de las toberas es válido lo mismo que para la tobera 6.

La ventaja adicional que supone una mayor cantidad de dispersores frente al procedimiento 2 reside en que debido a las elevadas fuerzas de cizallamiento existentes en las toberas se pueden triturar mecánicamente partículas ya formadas. De este modo es posible fabricar partículas con diámetros de $10 \mu\text{m}$ a $0,1 \mu\text{m}$. En lugar de realizarla en varias toberas conectadas en serie, la trituración también se puede lograr haciendo circular la dispersión. El uso de tales toberas se designa en lo sucesivo con procedimiento 3.

Asimismo se pueden usar otros elementos mezcladores para la preparación de dispersiones, como los que se describen en los documentos EP-A101007, WO 95/30476 o en la solicitud de patente alemana 19928123.8, o combinaciones de estos elementos mezcladores.

Por la disipación de energía en las toberas y la entalpía de cristalización se puede producir un calentamiento de la dispersión. Puesto que la temperatura puede tener una influencia crucial en el proceso de cristalización, se puede montar un caloportador detrás del elemento mezclador para la conducción isotérmica del proceso.

La extrapolación a una escala mayor se puede realizar sin problemas usando, por ejemplo, un mayor número de taladros, conectando en paralelo varios elementos mezcladores o aumentando la superficie libre de las toberas. Esto último, sin embargo, no se logra aumentando el diámetro de las toberas ya que en este caso existiría la posibilidad de que apareciera una corriente central, lo que empeoraría el resultado del mezclado. Por este motivo, es preferible usar ranuras con una superficie correspondiente en las toberas con grandes superficies libres.

La preparación de la dispersión del catalizador de DMC se lleva a cabo de acuerdo con la invención usando una tobera mezcladora, preferentemente un dispersor a chorro. En las Fig. 4 y 5 se muestran ejemplos de equipos adecuados. La Fig. 4 muestra un procedimiento semidiscontinuo en el que se usa un reactor con circulación en bucles y la Fig. 5, un procedimiento continuo para la preparación de la dispersión del catalizador de DMC.

La preparación de la dispersión del catalizador de DMC según el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo habitualmente en solución acuosa por reacción de

α) sales metálicas, en particular de fórmula (I), con

β) sales de cianuro metálico, en particular de fórmula (II), o con los ácidos correspondientes,

γ) ligandos complejantes orgánicos a)

y, dado el caso,

δ) uno o varios componentes orgánicos b) formadores de complejos adicionales.

Preferentemente se hacen reaccionar primero las soluciones acuosas de la sal metálica, por ejemplo de cloruro de cinc, usadas en un exceso estequiométrico (al menos 50% en moles respecto a la sal de cianuro metálico), y de la sal de cianuro metálico, por ejemplo de hexacianocobaltato de potasio (o del ácido correspondiente), en presencia del ligando complejante orgánico a), que puede ser, por ejemplo, terc.-butanol, formándose una dispersión. De acuerdo con la invención, la preparación de esta dispersión del catalizador de DMC se lleva a cabo usando una tobera mezcladora, preferentemente un dispersor a chorro.

A continuación se explica la preparación de la dispersión del catalizador de DMC según el procedimiento semidiscontinuo usando un dispersor a chorro en combinación con un reactor con circulación en bucles (de acuerdo con la Fig. 4). En este caso se puede hacer circular la solución acuosa de la sal metálica del recipiente B2 y añadir la solución acuosa del cianuro metálico del recipiente B1, o viceversa. Cuando ambas corrientes se reúnen en el elemento mezclador M, se forma una dispersión del compuesto de DMC. La preparación de la dispersión del compuesto de DMC se puede llevar a cabo según el procedimiento 1, 2 ó 3, preferentemente según el procedimiento 2 ó 3. La ventaja de estos procedimientos reside en la posibilidad de realizar una relación constante entre los reactantes durante todo el proceso de precipitación.

Después de la precipitación, la dispersión formada preferentemente se sigue haciendo circular a través del dispersor a chorro durante unos minutos hasta varias horas.

Los diámetros de las toberas se encuentran preferentemente entre $2.000 \mu\text{m}$ y $200 \mu\text{m}$ en el caso de unas pérdidas de presión en la tobera de 10 a 100.000 kPa .

El ligando complejante orgánico a) puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o bien se añade directamente a la dispersión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (a través del recipiente B1 o B2).

5 Preferentemente se añade después a la dispersión que circula a través del dispersor a chorro otro componente orgánico b) formador de complejos adicional a través del recipiente B1 o B2. El componente orgánico b) formador de complejos adicional se usa preferentemente en una mezcla de agua y ligando complejante orgánico a).

La dosificación del componente orgánico b) formador de complejos adicional en el circuito y la recirculación siguiente se realizan preferentemente a unas pérdidas de presión en la tobera de 0,1 kPa a 1000 kPa.

10 De acuerdo con la invención, la dispersión del catalizador de DMC también se puede preparar según un procedimiento continuo, como se muestra a modo de ejemplo en la Fig. 5. Las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico se hacen reaccionar en el elemento mezclador M1 según el procedimiento 1, 2 ó 3, formándose una dispersión. El ligando complejante orgánico a) puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico. En este caso se suprime la etapa de mezclado M2 de la Fig. 5. También es posible añadir el ligando complejante orgánico a) a través del elemento mezclador M2 después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Para aumentar el tiempo de permanencia de la dispersión, ésta se puede hacer circular a través del elemento mezclador M2. A continuación se puede añadir, en el elemento mezclador M3, el componente orgánico b) formador de complejos adicional, preferentemente en una mezcla de agua y ligando complejante orgánico a), y se puede hacer recircular para aumentar el tiempo de permanencia.

20 El aislamiento del catalizador a partir de la dispersión se lleva a cabo mediante técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración. En una variante de realización preferida, el catalizador aislado se lava a continuación con una solución acuosa del ligando complejante orgánico a) (por ejemplo, redispersándolo y volviéndolo a aislar después por filtración o centrifugación). De este modo se pueden eliminar del catalizador de acuerdo con la invención productos secundarios hidrosolubles, tales como cloruro de potasio.

25 La cantidad de ligando complejante orgánico a) en la solución de lavado acuosa asciende preferentemente a entre 40 y 80% en peso respecto a la solución total. Asimismo se prefiere añadir a la solución de lavado acuosa un poco del componente orgánico b) formador de complejos adicional, preferentemente de 0,5 a 5% en peso respecto a la solución total.

30 El paso de lavado o de redispersión se puede realizar en un reactor agitador convencional. No obstante, se prefiere efectuar la redispersión por circulación a través del dispersor a chorro. De este modo se sigue aumentando la actividad catalítica. En el caso de la redispersión, los tiempos de circulación se encuentran preferentemente entre unos minutos y varias horas.

35 Además resulta ventajoso lavar el catalizador más de una vez para seguir aumentando su actividad. Para ello se puede, por ejemplo, repetir el primer proceso de lavado. No obstante, para los procesos de lavado posteriores se prefiere usar soluciones no acuosas, por ejemplo una mezcla del ligando complejante orgánico a) y el componente orgánico b) formador de complejos adicional. También los pasos de lavado posteriores se efectúan preferentemente por circulación a través del dispersor a chorro.

A continuación, el catalizador lavado se seca, dado el caso después de la pulverización, a temperaturas de, generalmente, 20 a 100°C y a presiones de, generalmente, 10 Pa a presión normal (101,3 kPa).

40 Debido a su actividad extraordinariamente alta, los catalizadores de DMC preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención con frecuencia se pueden usar a concentraciones muy bajas (25 ppm y menores respecto a la cantidad del polioléter que se ha de preparar). Si los polioléteres preparados en presencia de los catalizadores de DMC preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención se usan para la preparación de poliuretanos, se puede prescindir de la eliminación del catalizador del polioléter sin que se vean afectadas negativamente las calidades de producto del poliuretano obtenido.

45 Ejemplos

Preparación del catalizador

Ejemplo 1: Catalizador A

50 En un reactor con circulación en bucles que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Fig. 2 (4 taladros con un diámetro de 0,7 mm) se hace circular una solución de 52 g de hexacianocobaltato de potasio en 910 g de agua destilada. A ello se añade una solución de 162,5 g de cloruro de cinc en 260 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor a chorro asciende a 200 kPa. Inmediatamente después de la precipitación se añade una mezcla de 650 g de terc.-butanol y 650 g de agua destilada, y la dispersión se hace circular durante 16 min a una pérdida de presión en el dispersor a chorro de 200 kPa. Después se añade una mezcla de 13 g de la sal sódica del

ácido cólico, 13 g de terc.-butanol y 1.300 g de agua destilada, y la dispersión se hace circular a continuación durante 10 min a una pérdida de presión en el dispersor a chorro de 10 kPa. El sólido se aísla mediante una filtración y a continuación se lava durante 8 min por circulación en el reactor de circulación en bucles con una mezcla de 13 g de la sal sódica del ácido cólico, 910 g de terc.-butanol y 390 g de agua destilada a una pérdida de presión en el dispersor a chorro de 200 kPa. El sólido se vuelve a filtrar y finalmente se lava otra vez durante 8 min por circulación en el reactor de circulación en bucles con una mezcla de 6,5 g de la sal sódica del ácido cólico y 1.300 g de terc.-butanol a una pérdida de presión en el dispersor a chorro de 200 kPa. Tras la filtración, el catalizador se seca durante 5 h al alto vacío y 100°C.

Ejemplo 2: Catalizador B

Se procedió como en el ejemplo 1, pero los dos pasos de lavado no se realizaron en el reactor de circulación en bucles por circulación a través del dispersor a chorro sino por agitación (900 rpm) en un reactor agitador convencional.

Ejemplo 3 (comparación): Catalizador C

Preparación del catalizador de DMC en un reactor agitador convencional

En un reactor agitador convencional se añade a una solución de 52 g de hexacianocobaltato de potasio en 910 g de agua destilada bajo agitación (900 rpm) una solución de 162,5 g de cloruro de cinc en 260 g de agua destilada. Inmediatamente después se añade una mezcla de 650 g de terc.-butanol y 650 g de agua destilada, y la dispersión se agita durante 16 min a 900 rpm. Después se añade una mezcla de 13 g de la sal sódica del ácido cólico, 13 g de terc.-butanol y 1.300 g de agua destilada y se agita durante 8 min a 900 rpm. El sólido se aísla por filtración y a continuación se lava durante 8 min bajo agitación (900 rpm) con una mezcla de 13 g de la sal sódica del ácido cólico, 910 g de terc.-butanol y 390 g de agua destilada. El sólido se vuelve a filtrar y finalmente se lava otra vez durante 8 min bajo agitación (900 rpm) con una mezcla de 6,5 g de la sal sódica del ácido cólico y 1.300 g de terc.-butanol. Tras la filtración, el catalizador se seca durante 5 h al alto vacío y 100°C.

Ejemplo 4 (comparación): Catalizador D

Se procedió como en el ejemplo 3 (ejemplo comparativo), pero la dispersión del catalizador de DMC se preparó en un reactor agitador como se describe en el documento US-A5891818 y la dispersión se hizo circular en un bucle de circulación a través de un mezclador en línea de alto cizallamiento.

Los tamaños de partícula y las distribuciones del tamaño de partícula de las dispersiones del catalizador de DMC precipitadas y tratadas con ligando se determinaron por espectroscopia de correlación láser. Los resultados se desprenden de la Tabla 1:

Tabla 1:

Ejemplo	Tamaño medio de partícula	Polidispersión
1, 2	2,57 μm	0,213
3 (ejemplo comparativo)	4,51 μm	0,254
4 (ejemplo comparativo)	2,78 μm	0,248

Los resultados de la Tabla 1 muestran que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen catalizadores de DMC con un tamaño de partícula reducido y una distribución más estrecha del tamaño de partícula (polidispersión) (ejemplos 1 y 2) en comparación con los catalizadores de DMC preparados según procedimientos del estado de la técnica (ejemplos comparativos 3 y 4).

Preparación de poliésteres

Realización general

En un reactor a presión de 500 ml se disponen bajo gas protector (argón) 50 g de iniciador de polipropilenglicol (peso molecular = 1.000 g/mol) y 5 mg de catalizador (25 ppm respecto a la cantidad del poliéster que se ha de preparar) y se calientan bajo agitación a 105°C. A continuación se añade óxido de propileno de una sola vez (aproximadamente 5 g) hasta que la presión total haya ascendido a 250 kPa. Sólo se volverá a añadir más óxido de propileno cuando se observe una caída acelerada de la presión en el reactor. Esta caída acelerada de la presión indica que el catalizador está activado. A continuación se añade de forma continua el óxido de propileno restante (145 g) a una presión total constante de 250 kPa. Tras la adición completa del óxido de propileno y un tiempo de reacción posterior de 2 horas a

105°C, se eliminan las proporciones volátiles por destilación a 90°C (0,1 kPa) y a continuación se enfría a temperatura ambiente.

Los polioléteres obtenidos se caracterizaron mediante la determinación de los índices de OH, los contenidos en enlaces dobles y las viscosidades.

- 5 El curso de la reacción se siguió mediante curvas de tiempo/grado de transformación (consumo de óxido de propileno [g] frente al tiempo de reacción [min]). El tiempo de inducción se determinó a partir del punto de intersección de la tangente del punto de más pendiente de la curva de tiempo/grado de transformación con la línea de base prolongada de la curva. Los tiempos de propoxilación determinantes para la actividad catalítica corresponden al periodo de tiempo que transcurre entre la activación del catalizador (fin del periodo de inducción) y el fin de la dosificación de óxido de propileno.

Ejemplo 5: Preparación de polioléter con el catalizador A (25 ppm)

Tiempo de propoxilación:		42 min
Polioléter:	Índice de OH (mg KOH/g):	29,7
	Contenido en enlaces dobles (mmoles/kg):	6
	Viscosidad 25°C (mPas):	846

Ejemplo 6: Preparación de polioléter con el catalizador B (25 ppm)

15

Tiempo de propoxilación:		68 min
Polioléter:	Índice de OH (mg KOH/g):	30,3
	Contenido en enlaces dobles (mmoles/kg):	6
	Viscosidad 25°C (mPas):	869

Ejemplo 7 (comparación): Preparación de polioléter con el catalizador C (25 ppm)

El catalizador C (25 ppm) no muestra actividad en las condiciones de reacción antes descritas.

Ejemplo 8 (comparación): Preparación de polioléter con el catalizador D (25 ppm)

20

Tiempo de propoxilación:		109 min
Polioléter:	Índice de OH (mg KOH/g):	30,8
	Contenido en enlaces dobles (mmoles/kg):	7
	Viscosidad 25°C (mPas):	876

La comparación de los ejemplos 5 y 6 con los ejemplos comparativos 7 y 8 demuestra que mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen catalizadores de DMC con una actividad claramente mayor (es decir, con tiempos de propoxilación claramente reducidos).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de catalizadores de DMC, en el que se mezclan soluciones de sales hidrosolubles 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) o Cr(III) con soluciones de sales o ácidos hidrosolubles 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) o V(V) con contenido en iones cianuro usando una tobera mezcladora.
5
2. Procedimiento para la preparación de catalizadores de DMC según la reivindicación 1, en el que las soluciones se mezclan usando un dispersor a chorro.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el catalizador de DMC se aísla a partir de la dispersión del catalizador formada por mezclado de las soluciones y a continuación se redispersa en una solución de ligando acuosa o anhídra usando un dispersor a chorro.
10
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de DMC contiene hexacianocobaltato(III) de cinc como compuesto de cianuro bimetálico.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador de DMC contiene terc.-butanol como ligando complejante orgánico.
15
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de DMC contiene un componente orgánico formador de complejos que es un poliéter, poliéster, policarbonato, glicidiléter, glucósido, éster de ácido carboxílico de alcoholes polifuncionales, ésteres de polialquilenglicolsorbitán, un ácido biliar o su sal, éster o amida, una ciclodextrina, un fosfato, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato o fosfinito orgánico, un compuesto iónico tensioactivo o surfactante o un éster de ácido carboxílico α,β -insaturado.
20

Fig. 1

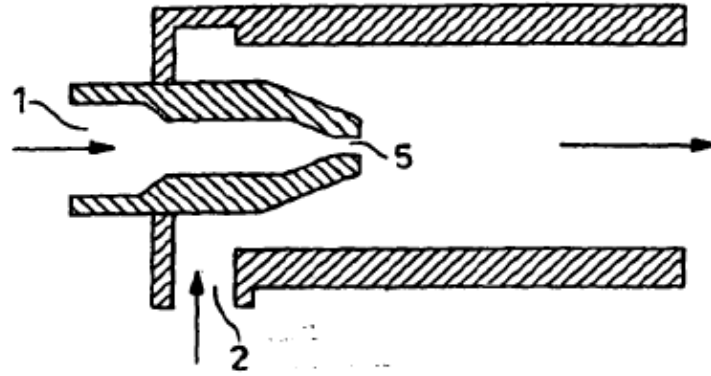


Fig. 2

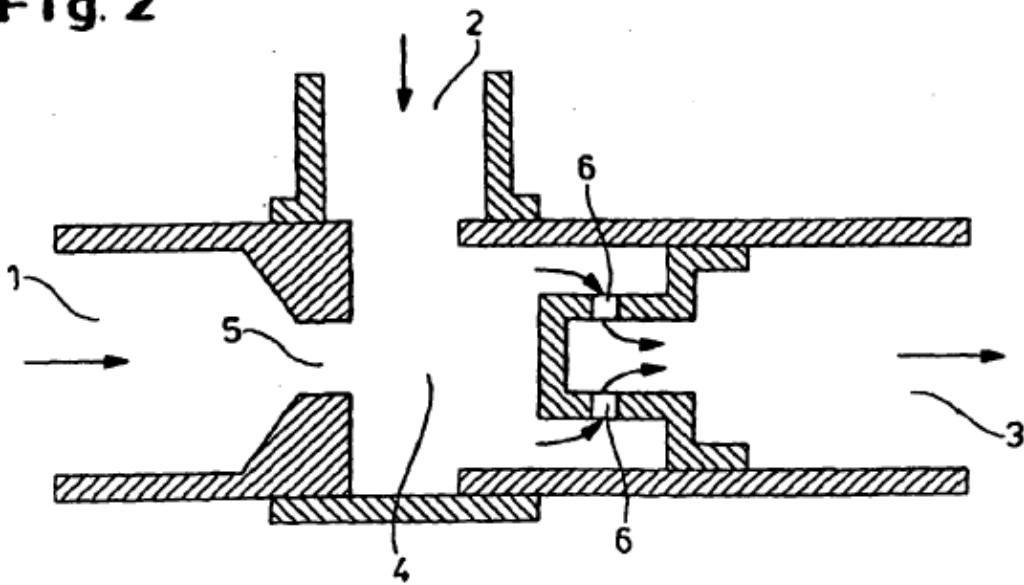


Fig. 3

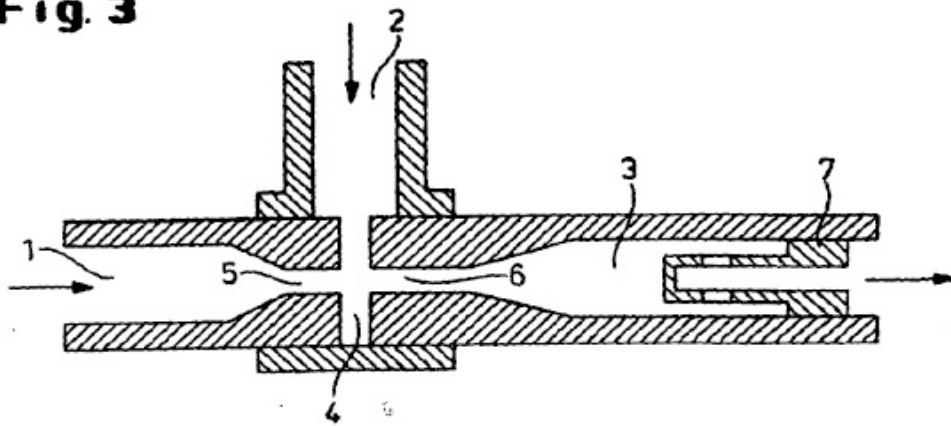


Fig. 4

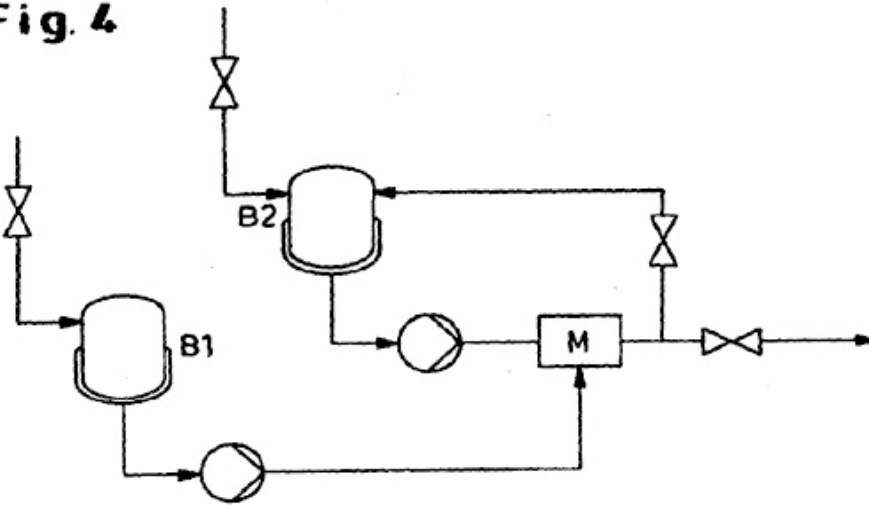


Fig. 5

