



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 945**

51 Int. Cl.:
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06806733 .9**

96 Fecha de presentación : **21.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1924629**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2008**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes.**

30 Prioridad: **30.08.2005 DE 10 2005 041 142**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

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

72 Inventor/es: **Ostrowski, Thomas;**
Löffler, Achim y
Ruppel, Raimund

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

ES 2 314 945 T3

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

ES 2 314 945 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes.

5 El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes mediante el empleo de catalizadores DMC.

10 Los poliéteralcoholes son productos de partida importantes para la fabricación de poliuretanos. Su obtención se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, mediante la adición catalítica de óxidos de alquileno inferiores, de manera especial de óxido de etileno y/o de óxido de propileno, sobre iniciadores H-funcionales.

15 En la mayoría de los casos se emplean hidróxidos metálicos básicos o sales solubles como catalizadores, teniendo el mayor significado práctico el hidróxido de potasio. El inconveniente del empleo del hidróxido de potasio como catalizador reside, ante todo, en que se produce la formación de productos secundarios no saturados a la hora de la obtención de los poliéteralcoholes de elevado peso molecular, que reducen la funcionalidad de los poliéteralcoholes y se muestran muy inconvenientes a la hora de la obtención de los poliuretanos.

20 Para reducir el contenido en partes no saturadas en los poliéteralcoholes y con objeto de aumentar la velocidad de la reacción, durante la adición del óxido de propileno, se conoce el empleo, a título de catalizadores, de los compuestos de cianuros multimetálicos, de manera preferente de compuestos de cianuros metálicos dobles, de manera particular de los hexacianometalatos de cinc. Estos catalizadores se denominan también catalizadores DMC. Existe un gran número de publicaciones, en las cuales han sido descritos los compuestos de este tipo.

25 Los poliéteralcoholes, que son preparados mediante el empleo de compuestos de cianuros multimetálicos se caracterizan por un contenido muy bajo en constituyentes no saturados. Otra ventaja de la utilización de los compuestos de cianuros multimetálicos como catalizadores reside en que los rendimientos espacio-tiempo son claramente mayores a la hora de la adición de los óxidos de alquileno.

30 La obtención de los poliéteralcoholes con ayuda de la tecnología DMC puede llevarse a cabo tanto según procedimientos por tandas así como, también, según procedimientos en continuo.

35 Los procedimientos en continuo, para la obtención de poliéteralcoholes con empleo de catalizadores DMC, son conocidos. De este modo, la publicación DD 203 735 describe un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes mediante el empleo de catalizadores DMC, según el cual se dosifica de manera continua en un reactor tubular, una sustancia de iniciación, que contiene un catalizador DMC activado, aportándose a lo largo del reactor tubular una o varias veces óxido de alquileno y retirándose por el extremo del reactor, en continuo, el poliéteralcohol acabado. En este procedimiento tiene que generarse la sustancia de iniciación activada en una etapa especial del procedimiento en otro reactor.

40 La publicación DD 203 734 describe un procedimiento para la obtención de productos de adición de óxidos de alquileno de bajo peso molecular, que contienen un catalizador DMC activado. En este procedimiento se activa, en primer lugar, el catalizador con óxido de alquileno y, una vez que ha arrancado la reacción, se dosifican al reactor óxido de alquileno y alcohol de bajo peso molecular, hasta que se haya alcanzado el peso molecular deseado.

45 En la publicación WO 97/29146 se describe un procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes mediante el empleo de catalizadores DMC, en el cual se inicia en un reactor la adición de los óxidos de alquileno sobre una sustancia de iniciación H-funcional y se dosifica a esta mezcla en reacción, en continuo, una cantidad adicional de sustancia de iniciación y de óxido de alquileno. Tras la adición se retira el poliéteralcohol acabado del reactor.

50 En la publicación WO 98/03571 se describe un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes mediante el empleo de catalizadores DMC. En este caso se aportan, en continuo, la sustancia de iniciación y el óxido de alquileno a un reactor, que trabaja de manera continua y se retira, en continuo, el poliéteralcohol acabado.

55 El inconveniente de todos los procedimientos descritos para la obtención en continuo de poliéteralcoholes reside en que no puede modificarse la estructura de la cadena de poliéter. Únicamente es posible la adición de un óxido de alquileno o de una mezcla predeterminada de óxidos de alquileno.

60 En las publicaciones WO 00/14143 y WO 99/44739 se describen catalizadores DMC, que están dispuestos sobre soportes sólidos o bien que están elaborados en forma de cuerpos moldeados. Con ayuda de estos catalizadores puede llevarse a cabo, así mismo, una obtención en continuo de poliéteralcoholes, por ejemplo cuando los catalizadores se disponen en un lecho fijo. En la publicación WO 99/44739 se describe que la reacción puede llevarse a cabo en varias secciones, que están dispuestas sucesivamente entre sí. Sin embargo, la obtención de los catalizadores DMC en la configuración, que ha sido descrita en este documento, es engorrosa y los tiempos de vida de los catalizadores soportados, de este tipo, no son suficientes. Por lo tanto, tales procedimientos no se han impuesto en la práctica.

65 Para diversos campos de aplicación de los poliéteralcoholes, preparados con ayuda de catalizadores DMC, se requiere una modificación de las cadenas de poliéter, especialmente en el extremo de la cadena. Los poliéteroles,

ES 2 314 945 T3

que son empleados para la obtención de las espumas blandas de poliuretano, presentan, de manera usual, cadenas de poliéter con una mezcla de óxido de etileno y de óxido de propileno. De manera especial, para el empleo de los poliéteralcoholes en espumas blandas en bloque es preferente, en el caso de los poliéteralcoholes DMC, la adición de óxido de propileno en el extremo de la cadena, con el fin de establecer la reactividad de los poliéteralcoholes a la hora de la obtención de la espuma. Tales poliéteralcoholes han sido descritos, por ejemplo, en la publicación WO 01/16209.

Por el contrario, para aplicaciones en el sector de alta resistencia (HR) se requieren polioles con un elevado contenido en grupos extremo OH primarios reactivos. Estos se generan cuando se utiliza el hidróxido de potasio como catalizador, dosificándose detrás de un bloque de óxido de propileno, un bloque de óxido de etileno. De este modo, se transforma una parte de los grupos OH secundarios en grupos OH primarios. Esta forma de proceder no es directamente aplicable en la tecnología DMC puesto que no se consigue una adición uniforme del óxido de etileno sobre los grupos hidroxilo secundarios presentes. En su lugar, parece ser que reacciona un grupo OH primario, una vez que se ha formado, de manera fuertemente preferente, con una cantidad adicional de EO de tal manera, que se forman productos turbios y no elaborables como consecuencia de las incompatibilidades.

Con el fin de obviar esta problemática, se ha propuesto en la literatura, por ejemplo en la publicación US 5,144,093, llevar a cabo la etoxilación por medio de una catálisis alcalina en lugar de hacerlo con un catalizador DMC. En este caso se emplean bases fuertes, preferentemente el hidróxido de potasio. De este modo, se consigue ciertamente la adición uniforme del óxido de etileno pero, sin embargo, se requiere una eliminación del catalizador, por ejemplo por medio de la precipitación con ácidos o por medio de la eliminación con adsorbentes, lo cual conduce a costes adicionales. De esta manera, queda eliminada una ventaja de la catálisis DMC, que corresponde a la ausencia de elaboración. Por otra parte, se requiere un reactor adicional con objeto de evitar una contaminación transversal del DMC por parte de las bases. La obtención del alcoholato, por medio de una etapa de destilación, conduce a la prolongación de los tiempos del ciclo o bien requiere aparatos adicionales, por ejemplo una columna.

Se conoce por la publicación WO 01/44347 un procedimiento con el cual se consigue también un aumento del contenido en grupos OH primarios bajo catálisis DMC. En este caso, se lleva a cabo una modificación en el tiempo de la composición de una mezcla constituida por óxido de etileno y por óxido de propileno. Con esta finalidad se enriquece el óxido de etileno al final de la dosificación, lo cual se expresa en un mayor contenido en grupos OH primarios. Este procedimiento plantea, desde luego, elevadas exigencias en cuanto a la calidad del control del reactor puesto que, cuando se produce una desviación de la regulación de las dos corrientes dosificadas para el óxido de etileno y para el óxido de propileno, resulta un contenido mayor en óxido de etileno en la mezcla, lo cual puede tener como consecuencia, en ciertas circunstancias, la formación de productos secundarios turbios. Por otra parte, se acrecientan las dificultades en la tecnología de regulación debido a que se modifica en el tiempo la velocidad de dosificación de, al menos, un óxido de alquileno. Por otro lado, debe garantizarse que ambas corrientes dosificadas hayan concluido simultáneamente al final de la reacción para evitar sobredosificaciones. Cuando se dosifique ulteriormente óxido de propileno, podrá transformarse de nuevo una parte de los grupos OH primarios, formados, en grupos OH secundarios. Una dosificación ulterior de óxido de etileno puede provocar la formación de productos secundarios turbios.

Así pues, existía la tarea de desarrollar un procedimiento técnicamente realizable y robusto, con el cual se consiguiese un elevado contenido en grupos OH primarios en los poliéteralcoholes, con lo cual serían adecuados los productos para el empleo en recetas de alta resistencia (HR).

La tarea pudo resolverse por medio de un procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes mediante catalizadores DMC, según el cual se prepara un producto previo de manera continua o por tandas en una primera etapa, sobre cuyo producto previo se adicionan mezclas constituidas por óxido de etileno y por óxido de propileno en una segunda etapa, en un reactor tubular, al menos en dos puntos de dosificación, siendo diferente la relación entre el óxido de etileno y el óxido de propileno en las mezclas que son dosificadas en los diversos puntos de dosificación y la mezcla, que se dosifica en la segunda etapa, contiene, al menos, en el último punto de dosificación un 40% en peso de óxido de etileno como mínimo.

Así pues, el objeto de la invención consiste en un procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes mediante adición catalítica de óxido de etileno y de óxido de propileno sobre sustancias de iniciación H-funcionales mediante el empleo de catalizadores DMC, caracterizado porque, en una primera etapa, se adiciona óxido de propileno o una mezcla formada por óxido de propileno y por óxido de etileno sobre sustancias de iniciación H-funcionales y el producto formado de este modo, se transfiere a un reactor tubular, en el cual se dosifican mezclas constituidas por óxido de etileno y por óxido de propileno en, al menos, dos puntos de dosificación, siendo diferentes las proporciones de óxido de etileno y de óxido de propileno en las mezclas que son dosificadas en la primera etapa y en la segunda etapa, siendo diferentes las proporciones de óxido de etileno y de óxido de propileno en la segunda etapa en las mezclas dosificadas al menos en dos puntos de dosificación y teniendo la mezcla, que es dosificada en la segunda etapa, al menos, un 40% en peso de óxido de etileno como mínimo en el último punto de dosificación.

El número de los puntos de dosificación está comprendido en este caso, de manera preferente, entre 2 y 10, de manera especialmente preferente está comprendido entre 3 y 8 y, de manera especial, está comprendido entre 4 y 6. Los puntos de dosificación están dispuestos en el tubo de flujo de tal manera que, al menos dos de los puntos de dosificación estén dispuestos sucesivamente entre sí en el sentido de flujo del reactor tubular. Tal como se ha descrito, la mezcla, que es dosificada en la segunda etapa, contiene, al menos, en el último punto de dosificación, como mínimo un 40% en peso de óxido de etileno.

ES 2 314 945 T3

Los puntos de dosificación se han configurado, de manera preferente, en forma de toberas. El aporte de los óxidos de alquileno hasta las toberas se lleva a cabo, de manera preferente, por medio de bombas, mezclándose los óxidos de alquileno por delante de las bombas y dosificándose en forma de mezcla o pueden ser enviados a las toberas a través de bombas independientes.

5 Para garantizar un flujo de pistón (plug-flows) dentro del reactor tubular es ventajoso montar por delante de los puntos de dosificación mezcladores para los óxidos de alquileno, que trabajen según el principio de “cortar y recombinar -split and recombine-”. De manera preferente, se emplearán mezcladores sin partes móviles, que se denominan también mezcladores estáticos. De manera ejemplificativa, pueden emplearse mezcladores estáticos de la firma
10 Sulzer.

La composición de las mezclas dosificadas en la segunda etapa, que están constituidas por óxido de etileno y por óxido propileno, puede ser igual o diferente en principio en los diferentes puntos de dosificación.

15 De este modo, es posible, en principio, dosificar una mezcla de óxido de etileno y de óxido de propileno con las mismas composiciones para obtener productos que contengan unidades de óxido de etileno situadas en el interior de tal manera que estos productos puedan ser empleados para la fabricación de espumas blandas en bloque. Sin embargo, es preferente que la proporción del óxido de etileno en las mezclas, que deben ser dosificadas, sea suficiente hacia el final del reactor de la segunda etapa para obtener, de este modo, productos que presenten hacia el extremo de la cadena
20 una proporción acrecentada de óxido de etileno, lo cual conduce a polioles reactivos. Estos productos se emplean para la obtención de espumas blandas moldeadas.

Para el reactor tubular de la segunda etapa es decisivo que éste tenga una potencia suficientemente elevada para la disipación del calor. Esto puede conseguirse si se proyecta el reactor por ejemplo como reactor de haces tubulares. La disipación del calor puede conseguirse, entre otras cosas, mediante refrigeración por ebullición. Por otra parte debe garantizarse que reine un flujo turbulento en el reactor de la segunda etapa lo cual puede realizarse bien mediante una elevada velocidad de flujo o bien mediante el empleo de elementos mezcladores o de cargas a granel.

25 Tal como ya se ha indicado, la primera etapa del procedimiento, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo de manera continua o por tandas.

Cuando se lleve a cabo el trabajo por tandas de la primera etapa del procedimiento, de conformidad con la invención, serán preferentes como reactores las cubas con agitador.

35 En el caso de la configuración por tandas de la primera etapa del procedimiento, de conformidad con la invención, se transferirá de manera preferente el producto de la primera etapa hasta un recipiente, a partir del cual se toma en continuo el producto y se envía a la segunda etapa.

40 Cuando se lleve a cabo el trabajo en continuo de la segunda etapa del procedimiento, de conformidad con la invención, serán preferentes como reactores las cubas con agitador, que trabajen en continuo, los reactores tubulares o los reactores de flujo o bien los reactores con circulación en bucles.

Por otra parte, pueden emplearse así mismo los reactores con circulación en bucles con inyección con fase gaseosa y con intercambiadores de calor externos, como los que se han descrito, por ejemplo, en la publicación EP 419419, o tubos intercambiadores de calor internos, como los que han sido descritos en la publicación WO 01/62826. Por otra parte pueden ser empleados reactores con recirculación exentos de fase gaseosa.

45 A la hora de la dosificación de los eductos se requiere una buena distribución de los eductos, es decir de los óxidos de alquileno, de los iniciadores y de la suspensión del catalizador. Esto puede llevarse a cabo en el caso de los reactores con cubas de agitador mediante el empleo de distribuidores anulares, que estén montados por debajo del agitador o que estén montados entre el primer plano del agitador y el segundo plano del agitador.

50 Tales reactores han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones JP H6-16806, DD 207 253, WO 01/62826, WO 01/62825 y WO 01/62824.

55 En una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, se emplean en la primera etapa del procedimiento cubas con agitador que trabajen de manera continua, especialmente aquellas con un intercambiador de calor situado en el exterior.

60 En este caso, se aportan al reactor, de manera conocida, en continuo la sustancia de iniciación, los óxidos de alquileno y el catalizador DMC y se retira el producto final de la primera etapa y se envía al reactor tubular.

Entre ambas etapas de reacción pueden estar instalados, por ejemplo, intercambiadores de calor adicionales. Por otra parte, puede estar instalado un dispositivo con el que se dosifica catalizador adicional, que puede ser diferente del catalizador empleado en la primera etapa. Por último, pueden dosificarse productos auxiliares adicionales tales como estabilizantes o disolventes.

ES 2 314 945 T3

En caso necesario puede instalarse, así mismo, una unidad de arrastre con vapor entre ambas etapas, con objeto de separar los restos de los óxidos de alquileno a partir del producto intermedio. Esta unidad de arrastre con vapor puede estar realizada, por ejemplo, en forma de una columna o de un dispositivo de arrastre flash.

5 En otra forma de realización, se almacena el producto entre las dos etapas de la reacción y se lleva a cabo sólo más tarde la dosificación en el reactor tubular.

De manera preferente, los poliéteralcoholes, preparados según el procedimiento de conformidad con la invención, tienen un contenido en óxido de etileno comprendido entre un 3 y un 50% en peso, referido al peso del poliéteralcohol.

10

De manera preferente, en la primera etapa del procedimiento se emplea entre un 40 y un 98% en peso, de manera especialmente preferente entre un 50 y un 95% en peso y, de manera especial, entre un 60 y un 90% en peso de la cantidad total empleada en óxidos de alquileno y, en la segunda etapa del procedimiento se emplea la cantidad restante del óxido de alquileno, completándose hasta el 100% en peso las cantidades de los óxidos de alquileno empleadas en las dos etapas del procedimiento de conformidad con la invención.

15

De manera preferente, en la primera etapa del procedimiento se emplea óxido de propileno o, de manera especialmente preferente, una mezcla constituida por óxido de etileno y por óxido de propileno. La relación entre el óxido de propileno y el óxido de etileno se encuentra comprendida en este caso, de manera preferente, entre PO : EO = 30 : 70 y PO : EO = 98 : 2.

20

De conformidad con las exigencias, podrá aportarse una cantidad adicional de catalizador DMC al producto, que procede de la primera etapa del procedimiento, como paso previo a su transferencia hasta el reactor tubular. De igual modo, es posible aportar una cantidad adicional de catalizador, de manera especial de catalizador DMC en el transcurso de la segunda etapa del procedimiento de conformidad con la invención.

25

El producto final se elabora una vez que ha abandonado el reactor tubular de la segunda etapa del procedimiento, de conformidad con la invención. A la elaboración pertenece, por ejemplo, la eliminación de los componentes fácilmente volátiles, que pueden actuar también como productos generadores de olor, usualmente mediante destilación en vacío, arrastre con vapor de agua o arrastre con gases y/o con ayuda de otros métodos para la desodorización. En este caso es ventajoso llevar a cabo el arrastre con vapor inmediatamente después de la dosificación de los óxidos de alquileno, pero sin embargo debe llevarse a cabo, dentro de lo posible, no más tarde de 12 horas desde que haya concluido la dosificación de los óxidos de alquileno. En caso necesario puede llevarse a cabo, así mismo, una filtración. La eliminación de los componentes secundarios fácilmente volátiles puede llevarse a cabo tanto por tandas así como, también, de manera continua. En el procedimiento, de conformidad con la invención, será preferente una eliminación en continuo de los productos causantes del olor.

30

35

Es posible eliminar el catalizador a partir del poliéteralcohol. Sin embargo, el catalizador puede permanecer el poliéteralcohol para la mayoría de los campos de aplicación. En principio es posible, aún cuando no sea preferente, separar el catalizador DMC y emplearlo de nuevo en la etapa a), tal como se ha descrito, por ejemplo, en la publicación WO 01/38421. Sin embargo, esta forma de proceder es demasiado complicada, en la mayoría de los casos, para la obtención a escala industrial de los poliéteralcoholes.

40

Por otra parte es usual llevar a cabo una estabilización del poliéteralcohol contra la degradación por termooxidación. De manera usual, esto se lleva a cabo mediante la adición de estabilizantes, que en la mayoría de los casos son fenoles y/o aminas estéricamente impedidas.

45

Como sustancias de iniciación se emplean compuestos H-funcionales. De manera especial, se emplean alcoholes con una funcionalidad comprendida entre 1 y 8, de manera preferente comprendida entre 2 y 8. Para la obtención de los poliéteralcoholes, que son empleados como materia prima para las espumas blandas de poliuretano, se emplean como sustancias de iniciación preferentemente los alcoholes con una funcionalidad comprendida entre 2 y 6, de manera especial comprendida entre 2 y 3. Son ejemplos la glicerina, la diglicerina, el butanodiol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, el sorbitol, el trimetilolpropano y el aceite de ricino. Cuando se lleve a cabo la adición de los óxidos de alquileno con ayuda de catalizadores DMC es ventajoso emplear junto con los alcoholes citados, o en lugar de los mismos, sus productos de reacción con óxidos de alquileno, especialmente con óxido de propileno. De manera especial, cuando se lleva a cabo el trabajo en forma de tandas y en el momento del arranque de la reacción, cuando se trabaje en continuo en la primera etapa del procedimiento, se emplearán, de manera preferente, los productos de alcoxilación de los alcoholes para reprimir los retardos en el arranque de la reacción. Tales compuestos tienen, de manera preferente, un peso molecular de 1.000 g/mol como máximo. La adición de los óxidos de alquileno a la hora de la obtención de estos productos de reacción puede llevarse a cabo con cualquier tipo de catalizador, por ejemplo con catalizadores básicos. Sin embargo, en este caso se requiere una elaboración cuidadosa de los productos de alcoxilación puesto que ya las trazas de las bases desactivan al catalizador DMC.

50

55

60

Los catalizadores DMC, que son empleados para el procedimiento de conformidad con la invención, son conocidos y han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP 743 093, EP 755 716, EP 862 947, EP 862 997 o EP 1 021 453. Los catalizadores pueden ser amorfos o cristalinos. Entre los catalizadores DMC cristalinos son preferentes aquellos con una estructura cristalina monoclina.

65

ES 2 314 945 T3

De manera preferente, el catalizador se empleará en una cantidad comprendida entre 15 y 100 ppm, de manera especial en una cantidad comprendida entre 20 y 80 ppm, referido respectivamente a la masa total del poliéteralcohol.

5 En principio puede trabajarse en las dos etapas del procedimiento, de conformidad con la invención, con la misma concentración final de catalizador DMC. De manera preferente, se proseguirá el trabajo en la segunda etapa con la cantidad del catalizador DMC remanente en el producto previo. En otra forma de realización, puede aportarse, como ya se ha indicado, al producto previo una cantidad adicional de catalizador DMC como paso previo a la segunda etapa. Esto puede llevarse a cabo en uno o en varios puntos.

10 De manera preferente, en el primer reactor se dosificará el catalizador sólo una vez. La cantidad del catalizador debe ajustarse de tal manera, que se de una actividad catalítica suficiente para ambas etapas del procedimiento. El catalizador se dosificará, de manera preferente, en forma de una suspensión de catalizador aproximadamente al 5%. El agente para la suspensión del catalizador puede ser, por ejemplo, el producto procedente de la primera etapa o el producto final del procedimiento de conformidad con la invención. El peso molecular del poliéteralcohol, empleado para la suspensión, debería ser idéntico o menor que el peso molecular del producto final del proceso con el fin de excluir heterogeneidades en el producto final.

20 Por el mismo motivo, la composición del poliéteralcohol, empleado para la suspensión, debería ser idéntica a la del producto final del proceso.

25 La adición de los óxidos de alquileo se lleva a cabo en ambas etapas bajo las condiciones usuales, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 60 y 180°C, de manera preferente comprendidas entre 90 y 140°C, de manera especial comprendidas entre 100 y 130°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 20 bares, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 0 y 10 bares y, de manera especial, en el intervalo comprendido entre 0 y 5 bares. Las dos etapas del procedimiento pueden llevarse a cabo a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla dispuesta inicialmente en el reactor para el arranque de la reacción, que está constituida por la substancia de iniciación y por el catalizador DMC, puede someterse a un tratamiento previo mediante arrastre con vapor como paso previo al inicio de la dosificación de los óxidos de alquileo, según las enseñanzas de la publicación WO 98/52689.

30 Los poliéteralcoholes, que son preferentes para el campo de aplicación en las espumas de alta resistencia (HR) tienen índices de OH comprendidos entre 60 y 18, de manera preferente comprendidos entre 40 y 20 mg de KOH/g. Los polioles contienen entre un 1 y un 30%, de manera preferente contienen entre un 5 y un 25% de óxido de etileno. De manera preferente, los polioles presentan contenidos en grupos hidroxilo primarios comprendidos entre un 5 y un 70%, de manera preferente comprendidos entre un 10 y un 60%. Las distribuciones de los pesos moleculares son estrechas con valores D comprendidos entre 1,1 y 1,5. Las viscosidades dependen, como es usual en el caso de los poliéteralcoholes, del índice de OH, de la funcionalidad y del contenido en óxido de etileno. Con índices de OH próximos a 25 mg de KOH/g y con un contenido en óxido de etileno del 15% en peso se obtendrán viscosidades próximas a 1.500 mPas con una funcionalidad de tres.

40 Las funcionalidades de los polioles tienen una importancia decisiva para la aptitud a la elaboración y para las propiedades de la espuma. De acuerdo con las funcionalidades de los polioles de alta resistencia (HR) a base de KOH, se han presentado como adecuadas las funcionalidades comprendidas entre 2,2 y 2,9 en los ensayos de espuma cuando se utilizan polioles, preparados según el procedimiento de conformidad con la invención. Estas funcionalidades pueden ajustarse, por ejemplo, mediante las mezclas de iniciación de glicerina con dioles o con monooles. De manera especial, se ha revelado muy ventajoso el empleo de mezclas de diol y de triol, por ejemplo de dietilenglicol y de glicerina, para el empleo en la fabricación de espuma. Esto es sorprendente puesto que, en principio, existen diferencias estructurales, a este respecto, entre los polioles KOH y los polioles DMC. Los monooles en los polioles KOH se forman de manera continua durante la reacción y presentan una distribución ancha de los pesos moleculares. Cuando se utilizan los catalizadores DMC no es posible alcanzar esta distribución ancha de los pesos moleculares, puesto que resultan pesos moleculares idénticos como consecuencia de la catálisis diferencial. El empleo de mezclas de triol/diol como iniciadores conduce, desde luego, a polioles con los cuales pueden realizarse parámetros análogos para la espuma.

55 La reacción de los poliéteralcoholes, preparados según el procedimiento de conformidad con la invención, para dar poliuretanos, de manera preferente espumas blandas, especialmente espumas de alta resistencia (HR), se lleva a cabo según los procedimientos usuales mediante la reacción con poliisocianatos en presencia de catalizadores usuales, de agentes propulsores y de agentes auxiliares y/o aditivos. La fabricación de las espumas puede llevarse a cabo como espuma en bloque o como espuma moldeada. Las espumas, fabricadas de este modo, encuentran aplicación, de manera especial, como material para acolchado en la industria del mobiliario y en la industria del automóvil.

65 Los poliéteralcoholes, preparados según el procedimiento de conformidad con la invención, pueden ser empleados sin problemas para la fabricación de espumas moldeadas, especialmente espumas de alta resistencia (HR). Las propiedades de las espumas, fabricadas de este modo, corresponden a las de las espumas que han sido fabricadas mediante el empleo de los poliéteralcoholes tradicionales.

El procedimiento, de conformidad con la invención, puede llevarse a cabo de manera sencilla y es insensible frente a las perturbaciones.

ES 2 314 945 T3

La invención se describe con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

5

(Comparativo)

En primer lugar se preparó un propoxilato a partir de glicerina y de dietilenglicol con un índice de OH de 141 mg de KOH/g mediante el empleo de lejía de hidróxido de potasio como catalizador. Con esta finalidad se dispusieron inicialmente en un reactor resistente a la presión (20 barg) 15,77 kg de glicerina y 6,06 kg de dietilenglicol y a continuación se dosificaron 750 g de hidróxido de potasio sólido. El agua se eliminó a una presión de 10 mbares durante 4 horas a 120°C. Una vez roto el vacío con nitrógeno se dosificaron 228 kg de óxido de propileno a 120°C en el transcurso de 9 horas. Una vez concluida la fase de la reacción final se neutralizó el poliol en bruto, dosificándose un 2% de agua y un 5% de Macrosorb®, referido respectivamente a la carga total. El agua se eliminó en vacío hasta un contenido en agua del 0,02% en peso y el producto sólido se separó a través de un filtro de lecho profundo. El producto presentaba un índice de OH de 141,3 mg de KOH/g, la alcalinidad se encontraba por debajo del límite de detección de 1 ppm de K⁺.

Este propoxilato sirvió también para la suspensión del catalizador DMC empleado, que se prepara según el ejemplo 1 de la publicación EP862947. Se dispusieron inicialmente 10 kg de propoxilato, se dosificó la torta húmeda del filtro del catalizador DMC y se dispersó la suspensión por medio de un UltraTurrax® aproximadamente durante 20 minutos. A continuación se secó la suspensión en vacío (aproximadamente 4 horas, 10 mbares). La suspensión seca presentaba un contenido en catalizador del 6,63% en masa.

Se dispusieron inicialmente 9,75 kg del propoxilato, preparado con ayuda de la catálisis KOH, en un reactor de 250 kg (máximo 10 bares) y se dosificaron 0,377 kg de la suspensión del catalizador DMC. El reactor se inertizó con ayuda de nitrógeno y se calentó hasta 130°C. A continuación, se dosificaron en paralelo, en el transcurso de 4 horas, mezcla de glicerina/ DEG (glicerina: 2,51 kg, DEG: 0,966 kg) y óxido de propileno (74,27 kg). A continuación, se adicionó un bloque de óxido de propileno puro (97,47 kg), que se dosificó en el transcurso de 2 horas. Este producto intermedio presentaba un índice de OH de 37,8 mg de KOH/g.

El producto de la reacción obtenido se transfirió hasta un tubo de flujo con una longitud de 1,79 m en total y con un diámetro interno de 25 mm. El reactor estaba constituido en total por 7 tubos individuales con doble camisa con una longitud respectiva de 256 mm, que se termostataron individualmente por medio de criostatos. Para garantizar un flujo de pistón (plug-flows) se montaron interiormente mezcladores estáticos individuales de la firma Sulzer, modelo SMX. Los óxidos de alquileno fueron aportados por detrás de los mezcladores estáticos, siendo introducidos éstos en el reactor tubular de flujo a través de toberas. Los óxidos de alquileno se transportaron respectivamente por medio de bombas HPLC independientes.

Se dosificó en el tubo de flujo el propoxilato con el índice de OH de 37,8 mg de KOH/g por medio de una bomba de rueda dentada con una velocidad de dosificación de 1,5 kg/h, a una temperatura de 130°C. Se establecieron proporciones constantes entre el óxido de etileno y el óxido de propileno en los cinco puntos de dosificación. Las velocidades de dosificación del óxido de propileno y del óxido de etileno en cada punto de inyección eran de 67,7 (óxido de propileno) o bien de 42,3 (óxido de etileno) g/h. En el último punto de inyección se redujo la cantidad dosificada para poder alcanzar el índice de OH necesario; la relación entre PO y EO permanece constante. No pudo detectarse ningún aumento local de la temperatura. El producto al final del reactor tubular de flujo se recogió en un recipiente para la desgasificación (10 litros), que se hizo trabajar a una presión de 200 mbara y a una temperatura de 130°C. A partir de éste se aspiró el producto desgasificado por tandas hasta otro recipiente para la desgasificación (10 litros, p = 10 mbara, T = 130°C) y, finalmente, se vació. El producto acabado presentaba un índice de OH de 28,1 mg de KOH/g, una viscosidad de 970 mPas y un contenido en grupos OH primarios del 14% en moles. La medida del contenido en EO mediante la espectroscopia ¹H-RMN dio un valor del 10% en masa.

Ejemplo 2

55

(De conformidad con la invención)

Se utilizó la misma instalación y los mismos reactivos que en el ejemplo 1. Desde luego se dosificaron al reactor tubular de flujo relaciones localmente diferentes entre el óxido de etileno y el óxido de propileno, que se han reunido en la tabla 1. El perfil se ajustó de tal manera que aumentó hacia el final de la dosificación la proporción en óxido de etileno.

El poliol resultante presentó un índice de OH de 28,2 mg de KOH/g, un contenido en OH primario del 21% en moles y una viscosidad de 1.102 mPas. El poliol era claro y pudo elaborarse sin problemas en recetas de espuma de alta resistencia (HR).

65

ES 2 314 945 T3

Ejemplo 3

(Comparativo)

5 Se utilizó la misma instalación que en el ejemplo 1.

En primer lugar se preparó un propoxilato a partir de glicerina y de dietilenglicol con un índice de OH de 141 mg de KOH/g, mediante el empleo de hidróxido de potasio como catalizador. Con esta finalidad se dispusieron inicialmente, en un reactor resistente a la presión (20 barg) 15,77 kg de glicerina y 6,06 kg de dietilenglicol y a continuación se dosificaron 750 g de hidróxido de potasio sólido. El agua se eliminó a una presión de 10 mbara aproximadamente durante 4 horas a 120°C. Una vez roto el vacío con nitrógeno se dosificaron 228 kg de óxido de propileno a 120°C, en el transcurso de 9 horas. Una vez concluida la fase de la reacción final se neutralizó el polioliol en bruto, mediante la dosificación de un 2% de agua y un 5% de Macrosorb®; referido a la carga total. El agua se separó en vacío hasta un contenido en agua del 0,02% en peso y el producto sólido se separó a través de un filtro de lecho profundo. El producto presentaba un índice de OH de 141,3 mg de KOH/g, encontrándose la alcalinidad por debajo del límite de detección de 1 ppm de K.

Este propoxilato sirvió para llevar a cabo la suspensión del catalizador DMC, preparado de conformidad con el ejemplo 1 de la publicación EP862947. Se dispusieron inicialmente 10 kg de propoxilato, se dosificó la torta húmeda del filtro y se dispersó la suspensión por medio de un UltraTurrax® durante aproximadamente 20 minutos. A continuación se secó la suspensión en vacío durante aproximadamente 4 horas a 10 mbara. La suspensión seca presentaba un contenido en catalizador del 6,63% en masa.

Se dispusieron inicialmente 9,75 kg de este propoxilato, preparado por medio de catálisis con KOH, en un reactor de 250 kg (máximo 10 barg) y se dosificaron 0,377 kg de la suspensión DMC. El reactor se inertizó con nitrógeno y se calentó hasta 130°C. A continuación se dosificaron, en el transcurso de 4 horas, en paralelo, mezcla de glicerina/dietilenglicol (glicerina: 2,51 kg, DEG: 0,966) y el óxido de propileno (74,27 kg). A continuación se dispuso un bloque de óxido de propileno puro (122,49 kg), que se dosificó en el transcurso de 2 horas. Este producto intermedio presentaba un índice de OH de 30,08 mg de KOH/g.

30 Se utilizó el mismo aparato con tubo de flujo que en el ejemplo 1.

El propoxilato obtenido con el índice de OH de 30,08 mg de KOH/g se dosificó en el tubo de flujo, a una temperatura de 130°C, por medio de una bomba de rueda dentada, con una velocidad de dosificación de 1,5 kg/h. Se establecieron proporciones constantes de EO/PO en los cinco puntos de dosificación. Las velocidades de dosificación del PO y del EO en cada punto de inyección eran constantes, con un valor de 24,0 (PO) y respectivamente de 56,0 (EO) g/h. En el último punto de inyección se redujo la cantidad dosificada para poder alcanzar el índice de OH necesario; la relación entre el PO y el EO permaneció constante. No pudo detectarse ningún aumento local de la temperatura. El producto al final del reactor tubular de flujo se recogió en un recipiente para la desgasificación (10 litros), que se hizo trabajar a una presión de 200 mbara y a una temperatura de 130°C. A partir de éste se aspiró el producto desgasificado, por tandas, hasta otro recipiente para la desgasificación (10 litros, p = 10 mbara, T = 130°C) y, finalmente, se vació. El producto acabado presentaba un índice de OH de 28,3 mg de KOH/g, una viscosidad de 1.403 mPas y un contenido en grupos OH primarios del 21% en moles. La medida del contenido en EO mediante espectroscopia ¹H-RMN dio un valor de 13,7% en masa. El producto presentaba una fuerte turbidez y su empleo en espuma de alta resistencia (HR) condujo al hundimiento de la espuma.

Ejemplo 4

(De conformidad con la invención)

50 Se utilizaron la misma instalación y los mismos reactivos que en el ejemplo 3. Desde luego se dosificaron en el reactor tubular de flujo proporciones localmente diferentes entre el óxido de etileno y el óxido de propileno, que se han reunido en la tabla 1. El perfil de la dosificación se ajustó de tal manera que aumentase hacia el final de la dosificación la proporción en EO.

55 El polioliol resultante presentaba un índice de OH de 27,8 mg de KOH/g, un contenido en grupos hidroxilo primarios del 31% en moles, un contenido en óxido de etileno del 14,2% en masa y una viscosidad de 1.485 mPas.

60 El polioliol claro pudo elaborarse sin problemas en recetas de espuma de alta resistencia (HR).

Ejemplo 5

(De conformidad con la invención)

65 Se utilizó un reactor de cuba con agitador, que se hizo funcionar de manera continua, con un volumen de 2 litros. Se dosificaron la mezcla de glicerina/dietilenglicol y el óxido de propileno a través de tubos buzos independientes. El catalizador DMC se suspendió en el producto previo, preparado con ayuda de una tecnología por semitandas de conformidad con el ejemplo 1, con un índice de OH de 37,8 mg de KOH/g. Esto dio una concentración del catalizador

ES 2 314 945 T3

DMC del 6,21%. Las dosificaciones del iniciador, de la suspensión del catalizador y del óxido de propileno se llevaron a cabo a través de bombas HPLC. El reactor tubular de flujo correspondía en la segunda parte de la reacción al que fue empleado en los ejemplos 1-4.

5 El reactor se cargó con 1,3 kg del producto inicial (véase el ejemplo 1), preparado por medio de una tecnología en semitandas, con un índice de OH de 37,8 mg de KOH/g, para llevar a cabo el arranque de la reacción, y se calentó a 120°C. A continuación se conectó, en primer lugar, la dosificación de la suspensión del catalizador (3,26 g/h). A continuación se dosificaron, en primer lugar, el óxido de propileno (1.462 kg/h) y a continuación el iniciador (glicerina 25,3 g/h, dietilenglicol 9,73 g/h). Una vez que se había alcanzado en el reactor un nivel de carga de aproximadamente
10 1,5 litros, se abrió la válvula de descarga y se transportó el contenido del reactor hasta un reactor tubular, a través de una bomba con rueda dentada. Los controles de los caudales se llevaron a cabo por medio de un regulador del caudal en la descarga del reactor. Se controló el nivel de carga mediante la comparación de las alimentaciones con la cantidad de producto descargada.

15 El reactor tubular se hizo trabajar como en el ejemplo 2, es decir que las concentraciones relativas de óxido de etileno aumentaron en los cinco puntos de dosificación, según la tabla 1.

El producto claro presentaba un índice de OH de 27,5 mg de KOH/g, un contenido en grupos hidroxilo primarios del 22% en moles, un contenido en óxido de etileno del 10,5% en masa y una viscosidad de 1.521 mPas.

20

La elaboración en espuma de alta resistencia (HR) se consiguió sin problemas.

TABLA 1

25

Composiciones de las corrientes dosificadas de AO en los puntos de dosificación

30

Ensayo	Velocidad de dosificación en los puntos de dosificación # en g/h									
	1		2		3		4		5	
Ejemplo 1	PO	69,7	PO	69,7	PO	69,7	PO	69,7	PO	53,5 ¹⁾
	EO	42,3	EO	42,3	EO	42,3	EO	42,3	EO	33,46 ¹⁾
Ejemplo 2	PO	116,8	PO	90,8	PO	64,9	PO	38,9	PO	13,0
	EO	40,5	EO	40,5	EO	40,5	EO	40,5	EO	40,5
Ejemplo 3	PO	24,0	PO	24,0	PO	24,0	PO	24,0	PO	16,5 ¹⁾
	EO	56,0	EO	56,0	EO	56,0	EO	56,0	EO	38,5 ¹⁾
Ejemplo 4	PO	40,5	PO	31,5	PO	22,5	PO	13,5	PO	4,5
	EO	10,5	EO	31,5	EO	52,5	EO	73,5	EO	94,5
Ejemplo 5	PO	116,8	PO	90,8	PO	64,9	PO	38,9	PO	13,0
	EO	40,5	EO	40,5	EO	40,5	EO	40,5	EO	40,5
¹⁾ Reducción de los flujos máxicos para alcanzar el objetivo del índice de OH										

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes mediante la adición de óxidos de alquileo sobre substan-
cias de iniciación H-funcionales, mediante el empleo de catalizadores DMC, **caracterizado** porque, en una primera
etapa, se adiciona óxido de propileno o una mezcla constituida por óxido de propileno y por óxido de etileno sobre
10 sustancias de iniciación H-funcionales y, en una segunda etapa, se transfiere hasta un reactor tubular al producto
formado de este modo, en el cual se dosifican, al menos en dos puntos de dosificación, mezclas de óxido de etileno y
de óxido de propileno, siendo diferentes las proporciones del óxido de etileno y del óxido de propileno en las mezclas
que son dosificadas en la primera etapa y en la segunda etapa, siendo diferentes, en la segunda etapa, las proporciones
de óxido de etileno y de óxido de propileno de las mezclas, que deben ser dosificadas, al menos en dos puntos de
dosificación y la mezcla, dosificada en la segunda etapa, contiene, al menos, en el último punto de dosificación, como
mínimo un 40% en peso de óxido de etileno.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el número de los puntos de dosificación en la
segunda etapa está comprendido entre 2 y 10.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el número de los puntos de dosificación en la
segunda etapa está comprendido entre 3 y 8.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el número de los puntos de dosificación en la
segunda etapa está comprendido entre 4 y 6.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la proporción en óxido de etileno en las mezclas,
que son dosificadas en la segunda etapa, aumenta a medida que avanza la reacción.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se han montado mezcladores estáticos en el
reactor tubular por delante de los puntos de dosificación para los óxidos de alquileo en la segunda etapa.

30 7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los poliéteralcoholes presentan un contenido en
óxido de etileno comprendido entre un 3 y un 50% en peso.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en la primera etapa se emplea entre un 40 y un
98% en peso de la cantidad total del óxido de alquileo.

35 9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la primera etapa se lleva a cabo en continuo.

40 10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la primera etapa se lleva a cabo por tandas.

45

50

55

60

65