



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 346 487**

51 Int. Cl.:
C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08165451 .9**

96 Fecha de presentación : **30.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2065427**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Procedimiento para la alcoxilación con catalizadores DMC en un reactor de bucle con aspirador-eyector.**

30 Prioridad: **28.11.2007 DE 10 2007 057 147**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.10.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.10.2010

73 Titular/es: **Evonik Goldschmidt GmbH
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE**

72 Inventor/es: **Sellmann, Andreas y
Zellmer, Volker**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 346 487 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 2 346 487 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la alcoxilación con catalizadores DMC en un reactor de bucle con aspirador-eyector.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la alcoxilación en presencia de catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC por sus siglas en alemán) en un reactor de bucle con aspirador-eyector (tobera de chorro). Objeto de la invención son procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones subordinadas 1-8.

10 Los catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC) y su empleo para la preparación de poliéter-poliolios son conocidos desde hace tiempo. En particular, los documentos EP 0 868 468, EP 0 879 259, EP 0 981 407, EP 0 971 970, EP 1 012 203, EP 1 017 738, EP 1 173 498, EP 1 254 714, EP 1 258 291, EP 1 382 629 y EP 1 577 334 y WO 05/042616, así como los documentos de patente citados en estos documentos describen ampliamente la preparación de catalizadores DMC, así como el uso de éstos, en particular para la preparación de poliéteres mediante alcoxilación. El contenido de los citados documentos debe pertenecer en su totalidad al contenido de divulgación de
15 la presente invención.

20 Junto a una elevada reactividad, el catalizador DMC presenta, en el caso de reacciones de alcoxilación y debido a su elevada selectividad por el sustrato, la ventaja de que se pueden alcanzar distribuciones de la masa molar muy estrechas y que se reduce fuertemente la formación de reacciones secundarias.

El catalizador DMC presenta, sin embargo, también ciertas desventajas que impiden el uso de los poliéteres, preparados mediante catálisis DMC, en determinadas aplicaciones.

25 Las desventajas de catalizadores DMC en procesos de alcoxilación son, en particular:

1. Los catalizadores DMC tienen la desfavorable propiedad de ser inhibidos por determinadas sustancias tales como, p. ej., iniciadores con una baja masa molar (documento EP 1 017 738). Por lo tanto, por norma general, no se puede disponer previamente - como es el caso en una catálisis habitual (p. ej. alcalina) - una mezcla a base de un alcohol de bajo peso molecular (como compuesto iniciador para la alcoxilación) y catalizador. Por lo tanto, en el caso de procesos de alcoxilación catalizados por DMC la reacción por adición se inicia con una sustancia dispuesta previamente en el reactor, en la cual se suspende el catalizador. El agente de suspensión puede ser un poliéter o el compuesto iniciador (p.ej. alcohol) al que se ha de añadir el óxido de alquileno, o una mezcla de ambos. De preferencia, el agente de suspensión es un poliéter. De manera particularmente preferida, en calidad de agente de suspensión se emplea un poliéter que además está catalizado por DMC. La cantidad de compuesto iniciador (p. ej. alcohol) que es eventualmente necesaria para alcanzar la masa molar pretendida, se dosifica entonces paralelamente, en el transcurso ulterior, junto con óxido de alquileno. Esto conduce a una distribución muy amplia y muy irregular de la masa molar durante la fase de la adición paralela de compuesto iniciador (p. ej. alcohol) y óxido de alquileno. Sin embargo, lo particular en los catalizadores DMC es que, en virtud de la elevada selectividad, después de finalizar la adición simultánea de óxido de alquileno y compuesto iniciador (p. ej. alcohol), en la subsiguiente adición exclusiva de óxido de alquileno se estrecha de nuevo muy intensamente la distribución de la masa molar. Esto puede ser, no obstante, desventajoso para determinadas aplicaciones.

2. Habitualmente, los catalizadores DMC deben ser activados o inicializados. La activación puede tener lugar, p. ej., debido a que componentes fácilmente volátiles pueden ser separados del catalizador por destilación, eventualmente mediante la aplicación de un vacío. La inicialización del catalizador se lleva a cabo al añadir una cantidad lo más pequeña posible de óxido de alquileno a la mezcla a base del catalizador, eventualmente pretratado como se ha descrito, y agente de suspensión. El "arranque" de la reacción se puede detectar, en el caso de óxidos de alquileno gaseosos a la temperatura de reacción, por la caída de presión.

3. Catalizadores DMC tienden, en virtud de su elevada selectividad, a formar series homólogas, es decir, que en el caso de la adición simultánea de diferentes tipos de óxido de alquileno se forman, de preferencia, cadenas del mismo tipo. Por ejemplo, en el caso de una adición simultánea de óxido de etileno y óxido de propileno se adiciona óxido de etileno preferiblemente a una molécula, cuyo grupo extremo reactivo se ha formado por la adición de óxido de etileno. En este caso, el óxido de propileno se adiciona preferiblemente a un grupo extremo que resulta por la adición de óxido de propileno.

60 Por lo tanto, mediante una oferta estadística o paso a paso de diferentes tipos de óxidos de alquileno, no es posible ajustar una constitución de la estructura de la molécula, elegible arbitrariamente en su secuencia de óxido de alquileno, acompañada de una distribución elegible del peso molecular. Este fenómeno es particularmente acusado en el caso de óxidos de alquileno de bajos pesos moleculares.

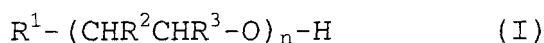
65 Por lo tanto, la misión de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento de alcoxilación alternativo que evite una o varias de las desventajas antes mencionadas.

Sorprendentemente, se encontró que la distribución de la masa molar, que habitualmente es muy estrecha en el caso de alcoxilaciones catalizadas por catalizadores DMC, puede controlarse en el aspirador-eyector, utilizado como

ES 2 346 487 T3

mezclador de la reacción, de un reactor de bucle mediante la adición simultánea de compuesto iniciador (p. ej. alcohol) y óxido de alquileno, y/o porque en la adición de bloques o estadística de distintos tipos de óxido de alquileno se puede alcanzar una adición controlada de los diferentes tipos de óxidos de alquileno mediante una adición alternante de los diferentes óxidos de alquileno a la mezcla de reacción debido a la rápida y buena mezclado a fondo del óxido de alquileno añadido, con lo cual también es posible una constitución de la estructura de la molécula deseada en el caso de utilizar catalizadores DMC.

Por lo tanto, objeto de la presente invención es un procedimiento conforme a la reivindicación 1, para la preparación de productos de alcoxilación de la fórmula (I)



con

$n = 1$ a 12.000,

R^1 = un radical que presenta al menos un átomo de carbono,

R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, H o un radical hidrocarbonado, en donde las unidades caracterizadas con el índice n pueden ser iguales o diferentes (los radicales R^2 y R^3 en las distintas unidades n pueden ser, por lo tanto, iguales o diferentes),

mediante alcoxilación de un compuesto iniciador que presenta el radical R^1 ,

en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (catalizador DMC) en un reactor de bucle, procedimiento que se caracteriza porque la alcoxilación se lleva a cabo en un reactor de bucle que dispone de una tobera mezcladora de un aspirador-eyector, en la que se aportan por mezclado a la mezcla de reacción circulante todas las sustancias participantes en la reacción y, eventualmente, coadyuvantes que no participan en la reacción tales como, p. ej., disolventes, aportándose dosificadamente al mismo tiempo (reacción de adición estadística) un óxido de alquileno o varios óxidos de alquileno diferentes, o en diferentes instantes (reacción de adición de bloques) a la mezcla de reacción a través de la tobera mezcladora de un aspirador-eyector.

En lo que sigue se utilizará la expresión “poliéter de la fórmula (I)” en lugar de la expresión “producto de alcoxilación de la fórmula (I)”.

Por el estado conocido de la técnica se conocen reactores de bucle con aspiradores-eyectores, así, p. ej., en el documento EP 0 419 419. En estos reactores de bucle se hace circular el contenido líquido del reactor a través de una tobera mezcladora de un aspirador-eyector que trabaja según el principio Venturi (de la Fig. 1 se puede deducir una representación esquemática). El contenido (1) del reactor es transportado en este caso de vuelta al reactor con una bomba de circulación (2), eventualmente a través de un intercambiador de calor (3) por la tobera mezcladora del aspirador-eyector (4). En el recinto de gas de la tobera mezcladora (7) del aspirador-eyector se genera, por el efecto Venturi, una depresión con la cual son aspirados los reaccionantes (5) gaseosos o líquidos o la fase gaseosa del propio reactor (6) y son mezclados intensamente con el líquido circulante. Mediante la atomización del líquido y la aspiración de los componentes líquidos o gaseosos puede generarse una superficie de intercambio de fases muy grande. Por lo tanto, reactores de este tipo se emplean también para llevar a cabo reacciones de gas-líquido que se distinguen por una velocidad de reacción muy elevada.

En el estado conocido de la técnica se emplea este tipo de reactores para la alcoxilación, por ejemplo para la etoxilación. De preferencia, este tipo de reactores se emplea allí donde sólo se hacen reaccionar por adición pequeñas cantidades de óxido de etileno gaseoso, por ejemplo en alcoholes. En otros procesos de alcoxilación, en los cuales deben alcanzarse masas molares más elevadas mediante la reacción por adición de grandes cantidades de óxido de alquileno o se emplean óxidos de alquileno menos reactivos (p. ej., óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, entre otros) la tasa de adición está más intensamente limitada por la cinética de la reacción que por la transición de sustancias. En estos casos se encuentran todavía en la fase líquida cantidades de reaccionantes que no han reaccionado. En casos como estos no pasan a ser efectivas en su totalidad las ventajas de la tobera mezcladora de un aspirador-eyector en comparación con técnicas convencionales (p. ej. reactor agitador o reactor de bucle con atomización del líquido en la fase gaseosa).

Sorprendentemente, se encontró que mediante el uso de catalizadores DMC estas reacciones de alcoxilación, las cuales están limitadas con los catalizadores usuales por una baja velocidad de reacción, conducen a reacciones que, por las altas velocidades de reacción, ya sólo están determinadas por la transición de sustancias. De esta forma, las particulares ventajas del reactor de bucle con aspirador-eyector también se pueden aprovechar en aquellas alcoxilaciones en las que, antes de utilizar el catalizador DMC, su tasa de adición solamente estaba determinada por una velocidad de reacción más lenta.

ES 2 346 487 T3

La realización de alcoxilaciones catalizadas por DMC en reactores de bucle con toberas mezcladoras de aspiradores-eyectores ofrece también la ventaja de poder realizar todo tipo de alcoxilaciones en las que se utilizan óxidos de alquileno especiales y alcoholes iniciadores y/o en las que se deban alcanzar altas masas molares con una tasa de adición elevada. En particular, este tipo de alcoxilaciones puede llevarse a cabo, de manera particularmente ventajosa, en las que como óxidos de alquileno se empleen óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno.

La realización de la alcoxilación, de acuerdo con la invención, en presencia de catalizador DMC en un reactor de bucle con tobera mezcladora de un aspirador-eyector tiene la ventaja de que la activación del catalizador o la separación por destilación de componentes contenidos en cantidades traza, que podrían inhibir al catalizador, puede llevarse a cabo, de manera particularmente ventajosa, mediante "arrastré de nitrógeno" en el reactor de bucle con tobera mezcladora de un aspirador-eyector. En este caso, se añade (8) un caudal de gas inerte a la tobera mezcladora de un aspirador-eyector y, al mismo tiempo, se separan por destilación los componentes volátiles a través de una instalación de vacío (9).

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene, además, la ventaja de que la inicialización del catalizador se puede llevar a cabo con una menor cantidad de óxido de alquileno que en los reactores habituales, lo cual significa, por una parte, la ventaja de una seguridad incrementada, ya que se minimiza la cantidad de reaccionante que no ha reaccionado en el reactor y, por otra parte, la constitución de la estructura de la molécula no se ve afectada por la cantidad de inicialización de óxido de alquileno.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención consiste en que, debido a las relaciones de presión, casi siempre constantes, de óxido de alquileno o de compuesto iniciador a la depresión en el recinto de gas del aspirador-eyector, se puede regular, de forma muy establecida y, ante todo, muy reproducible, la relación de caudal de óxido de alquileno y compuesto iniciador. De esta forma se puede evitar que en el caso de una adición demasiado rápida de compuesto iniciador (p. ej. alcohol) la reacción se adormezca debido a la inhibición del catalizador DMC, o que en el caso de una adición demasiado rápida de óxido de alquileno, en el caso de un equilibrio cuantitativo dado, la fase de la subsiguiente adición única de óxido de alquileno sea demasiado breve como para alcanzar todavía una distribución estrecha de la masa molar.

Habitualmente, la cantidad de compuesto iniciador (p. ej. alcohol) en relación con el óxido de alquileno debe aportarse dosificadamente de la forma más rápida posible con el fin de mantener lo más corta posible la fase de la adición simultánea o bien de aportar dosificadamente, durante el mayor tiempo posible, exclusivamente óxido de alquileno, con el fin de alcanzar una distribución de la masa molar lo más estrecha posible. Para determinados usos de los poliéteres (p. ej. para la preparación de compuestos de siloxano organo-modificados) puede ser, sin embargo, ventajoso alcanzar una distribución determinada de la masa molar con determinadas proporciones de compuestos de bajo peso molecular y de alto peso molecular.

Con ello, una ventaja especial de la presente invención, en la cual la tobera mezcladora de un aspirador-eyector se utiliza como mezclador de la reacción para la adición simultánea de compuesto iniciador (p. ej. alcohol) y óxido de alquileno, estriba en que la regulación de la relación cuantitativa se puede ajustar con una elevada reproducibilidad, de manera que a lo largo de la adición simultánea de compuesto iniciador y óxido de alquileno se puede ajustar, de forma establecida y reproducible, la amplitud de la distribución de la masa molar o la proporción de poliéteres de bajo peso molecular y de alto peso molecular.

La invención tiene particularmente la ventaja de que a lo largo de la adición simultánea de compuesto iniciador y óxido u óxidos de alquileno se puede ajustar, de forma reproducible, la amplitud de la distribución de la masa molar. En el caso de una cantidad total, en cada caso igual, del compuesto iniciador o del o de los óxidos de alquileno, una adición más breve y única de óxidos de alquileno, llevada a cabo a continuación de la adición común, conduce a una amplia distribución de la masa molar. Una adición breve y simultánea de compuesto iniciador y óxido de alquileno y, con ello, una adición más prolongada de óxido u óxidos de alquileno conduce, por el contrario, a una distribución más estrecha de la masa molar.

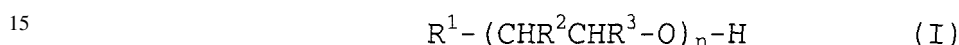
En función de la distribución de la masa molar deseada, el procedimiento de acuerdo con la invención presenta primeramente una fase en la que tiene lugar, al mismo tiempo, la adición de compuesto iniciador y al menos un óxido de alquileno y luego una fase que sigue a la primera, en la que se añade uno o más óxidos de alquileno pero ningún compuesto iniciador, pudiendo variarse la duración de la adición única, o la adición de compuesto iniciador y al menos un óxido de alquileno tiene lugar durante toda la reacción exclusivamente al mismo tiempo.

Una ventaja muy particular del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra, además, en que mediante el intenso intercambio de sustancias y el tiempo de contacto, extremadamente corto, de los reaccionantes en la tobera mezcladora de un aspirador-eyector que funciona como mezclador de la reacción, se puede reducir la tendencia del catalizador DMC a formar cadenas de poliéteres homólogas. Además de ello, en el tipo de reactor descrito, en comparación con tipos de reactores convencionales (p. ej. reactor agitador), en virtud de la capacidad de regulación, particularmente buena, de los caudales de óxido de alquileno y de la rápida reacción del óxido de alquileno aportado dosificadamente en el mezclador de reacción (tobera mezcladora de un aspirador-eyector), es posible interrumpir, mediante secuencias establecidas de adición para los distintos óxidos de alquileno, las series homólogas a cuya formación tiende el catalizador DMC.

ES 2 346 487 T3

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe en lo que sigue a modo de ejemplo, sin que la invención tenga que quedar limitada a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si en lo que sigue se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, éstos deben comprender no sólo los correspondientes intervalos o grupos de compuestos que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos que puedan obtenerse mediante sustracción de valores (intervalos) o compuestos individuales. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces su contenido debe pertenecer por completo al contenido de divulgación de la presente invención. Si en el marco de la presente invención se describen compuestos que pueden presentar varias veces diferentes unidades, entonces éstos pueden aparecer distribuidos estadísticamente (oligómeros estadísticos) u ordenados (oligómeros de bloques) en estos compuestos. Los datos respecto al número de unidades en compuestos de este tipo deben entenderse como valor medio, tomada la media de todos los correspondientes compuestos.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de poliéteres de la fórmula (I)



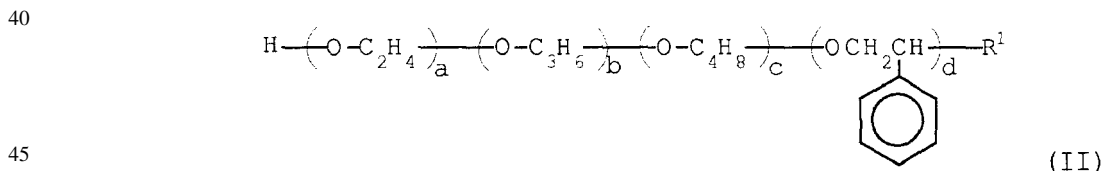
con

$n = 1$ a 12.000, de preferencia 4 a 800, preferiblemente 20 a 400 y de manera particularmente preferida 80 a 200,

R^1 = un radical que presenta al menos un átomo de carbono, preferiblemente un radical orgánico, de preferencia un radical orgánico unido a través de un átomo de carbono o un heteroátomo, preferiblemente oxígeno o nitrógeno, en particular un radical hidrocarbonado unido de esta manera, de manera particularmente preferida, un radical alquilo o alquenilo unido de esta manera, que no está sustituido o está sustituido, en particular puede estar sustituido con (otros) grupos OH, presentando el radical R^1 de preferencia 1 a 30 átomos de C, preferiblemente 2 a 20 y, de manera particularmente preferida, 3 a 10 átomos de C, y

R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, H o un radical hidrocarbonado, en donde las unidades caracterizadas con el índice n pueden ser iguales o diferentes (los radicales R^2 y R^3 en las distintas unidades n pueden ser, por lo tanto, iguales o diferentes), mediante alcoxilación de un compuesto iniciador que presenta el radical R^1 , en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (catalizador DMC) en un reactor de bucle, procedimiento que se caracteriza porque la alcoxilación se lleva a cabo en un reactor de bucle que dispone de una tobera mezcladora de un aspirador-eyector, en la que se aportan por mezcla a la mezcla de reacción circulante todas las sustancias participantes en la reacción y, eventualmente, coadyuvantes, aportándose dosificadamente al mismo tiempo (reacción de adición estadística) un óxido de alquileo o varios óxidos de alquileo diferentes, o en diferentes instantes (reacción de adición de bloques) a la mezcla de reacción a través de la tobera mezcladora de un aspirador-eyector.

Preferiblemente, en calidad de poliéteres de la fórmula (I) se preparan poliéteres de la fórmula (II)



con

a 0 a 300, de preferencia 1 a 200, preferiblemente 5 a 100, de manera particularmente preferida 10 a 70, y de manera muy particularmente preferida 20 a 50,

b 0 a 300, de preferencia 1 a 200, preferiblemente 5 a 100, de manera particularmente preferida 10 a 70, y de manera muy particularmente preferida 20 a 50,

c 0 a 300, de preferencia 1 a 200, preferiblemente 5 a 100, de manera particularmente preferida 10 a 70, y de manera muy particularmente preferida 20 a 50,

d 0 a 300, de preferencia 1 a 200, preferiblemente 5 a 100, de manera particularmente preferida 10 a 70, y de manera muy particularmente preferida 20 a 50,

R^1 está definido como antes, en particular un radical orgánico, preferiblemente un radical hidrocarbonato, de preferencia un radical alquilo o alquenilo que puede estar sustituido, en particular sustituido con (otros) grupos OH, con 2 a 30, de manera particularmente preferida 2 a 20, de manera muy particularmente preferida 3 a 10 átomos de C, y

con la condición de que al menos uno, de preferencia dos de los índices a hasta d sea distinto de cero, mediante alcoxilación de un compuesto iniciador (p. ej. alcohol) que presenta un radical orgánico R^1 .

ES 2 346 487 T3

Por compuestos iniciadores se entienden, en el marco de la presente invención, sustancias que forman el principio (inicio) de la molécula de poliéter a preparar, la cual se obtiene mediante la reacción por adición de óxido de alquileo. El compuesto iniciador empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona, preferiblemente, del grupo de las aminas, alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas, de preferencia seleccionado del grupo de los alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas. De manera particularmente preferida, como compuesto iniciador se emplea un alcohol monovalente o polivalente R¹-H (el H pertenece al grupo OH del alcohol). Ejemplos de alcoholes polivalentes que pueden emplearse en el procedimiento de acuerdo con la invención son, p. ej., etilenglicol, glicerol, 1,2-, 1,3- ó 1,4-butanodiol, alquilglicósidos tales como, p. ej., α -metilglicósido, sorbitol, manitol, entre otros. En calidad de alcoholes polivalentes se emplean, preferiblemente, etilenglicol o glicerol. Ejemplos de alcoholes monovalentes son todos los alcanoles de hasta C₃₀ y otros alcoholes monovalentes tales como, p. ej., alcohol alílico. De manera particularmente preferida se emplean, p. ej., metanol, butanol, hexanol, nonanol y alcohol alílico.

La mezcla de reacción presenta al menos un catalizador DMC, de preferencia finamente distribuido en un agente de suspensión. El agente de suspensión puede ser un poliéter o el compuesto iniciador (p. ej. alcohol) al que se debe adicionar el óxido de alquileo, o una mezcla de ambos. Preferiblemente, el agente de suspensión es un poliéter. De manera particularmente preferida, como agente de suspensión se emplea un poliéter, cuyo compuesto iniciador es idéntico al compuesto iniciador, de preferencia el alcohol R¹-H. De manera particularmente preferida, este poliéter se ha preparado asimismo catalizado por DMC y, preferiblemente, puede contener aún catalizador DMC.

En calidad de catalizador DMC se pueden emplear todos los catalizadores DMC conocidos, de preferencia aquellos que presenten zinc y cobalto, preferiblemente aquellos que presenten hexacianocobaltato de zinc (III). Preferiblemente, se emplean los catalizadores DMC descritos en US 5.158.922, US 20030119663, WO 01/80994 o en los documentos arriba mencionados.

En la mezcla de reacción, la concentración de catalizador asciende, preferiblemente, a > 0 a 1.000 ppmp (ppm en peso), de preferencia a > 0 a 500 ppmp, de manera particularmente preferida a 10 a 250 ppmp y, de manera particularmente preferida, a 30 a 150 ppmp. Si el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo de forma continua, a través de la tobera mezcladora del aspirador-eyector puede incorporarse por mezcladura en la mezcla de reacción nuevo catalizador.

La alcoxilación de acuerdo con la invención se lleva a cabo, preferiblemente, a una temperatura de 60 a 250, preferiblemente de 100 a 180°C y, de manera particularmente preferida, a una temperatura de 120 a 160°C. La presión a la que se lleva a cabo la alcoxilación asciende preferiblemente a 0,0002 a 10 MPa, preferiblemente a 0,0005 a 1 MPa y, de manera particularmente preferida, a 0,001 a 0,2 MPa absolutos. Al llevar a cabo la alcoxilación a depresión, la reacción puede llevarse a cabo de forma muy segura, dado que el reactor puede ser hecho funcionar a gran distancia de la presión de respuesta de la válvula de seguridad. Eventualmente, la alcoxilación puede llevarse a cabo también a sobrepresión mediante la adición de gas inerte (p. ej. nitrógeno).

Para iniciar la reacción, puede ser ventajoso que primero se disponga previamente en el reactor de bucle una mezcla de reacción que se compone de catalizador DMC en un agente de suspensión, y se aporte dosificadamente a este reactor al menos un óxido de alquileo, de preferencia se aporte a la mezcla de reacción sólo un óxido de alquileo a través de la tobera mezcladora del aspirador-eyector. La relación molar de óxido de alquileo a grupos reactivos, en particular grupos OH, en la mezcla iniciadora asciende en este caso, preferiblemente, a 0,1 hasta 5, de preferencia a 0,2 hasta 2, de manera particularmente preferida a 0,2 hasta 1. Puede ser ventajoso separar de la mezcla de reacción, p. ej. mediante destilación, antes de la adición del óxido de alquileo, sustancias inhibitoras de la reacción, eventualmente presentes.

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo, preferiblemente, de manera que primero se dispone previamente un poliéter, el cual se preparó preferiblemente con el compuesto iniciador deseado y, de manera particularmente preferida, con catalizador DMC, y que, eventualmente, aún contiene a éste en suspensión, y el catalizador DMC se suspende en este poliéter. Esta mezcla de reacción se bombea luego en circuito en el reactor de bucle. A continuación, mediante la adición de un gas inerte tal como, p. ej., nitrógeno, y la aplicación de vacío, se separan por destilación componentes fácilmente volátiles que pueden inhibir el catalizador DMC. Después se aporta dosificadamente a la mezcla de reacción al menos un óxido de alquileo, de preferencia sólo un óxido de alquileo, como cantidad iniciadora en la tobera de mezcla del aspirador-eyector. La relación molar de óxido de alquileo a grupos reactivos, en particular grupos OH, se encuentra en este caso, preferiblemente, en el intervalo arriba indicado.

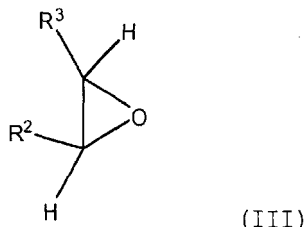
El inicio de la reacción puede detectarse, p. ej., mediante la vigilancia de la presión. Una caída repentina de la presión en el reactor indica, en el caso de óxidos de alquileo gaseosos, que se incorpora el óxido de alquileo, por consiguiente se inicia la reacción y se ha alcanzado el final de la fase iniciadora.

Después de la fase iniciadora, es decir, después de la inicialización de la reacción, se aportan dosificadamente, en función de la masa molar o de la distribución de la masa molar pretendida, compuesto iniciador y óxido de alquileo en paralelo o ya solamente óxido de alquileo. La relación molar de los óxidos de alquileo dosificados, referida al compuesto iniciador empleado, en particular referida al número de grupos OH del compuesto iniciador empleado asciende en este caso preferiblemente a 0,5 hasta 10.

ES 2 346 487 T3

La duración de la adición de un determinado óxido de alquileo depende de la secuencia deseada de las unidades de óxido de alquileo en la molécula diana.

En calidad de óxido de alquileo pueden emplearse compuestos que presentan la fórmula general (III)



con R^2 y R^3 , independientemente uno de otro, H o un radical hidrocarbonado. El radical hidrocarbonado puede ser cicloalifático, pero en particular es un radical hidrocarbonado lineal o ramificado, en particular un radical hidrocarbonado con 1 a 20, de preferencia 1 a 6 átomos de carbono, de manera particularmente preferida un radical metilo, etilo o fenilo. Los radicales R^2 y R^3 pueden ser también parte de un grupo cíclico, R^2 y R^3 forman entonces un radical bivalente. Los radicales hidrocarbonados R^2 y R^3 pueden portar, por su parte, grupos funcionales tales como halógenos, grupos hidroxilo o grupos glicidiloxipropilo. A óxidos de alquileo de este tipo pertenecen epiclorhidrina, 2,3-epoxi-1-propanol, al igual que compuestos epoxídicos polifuncionales tales como 1,2-etil-, 1,4-butil- y 1,6-hexildiglicidiléter. Preferiblemente, al menos uno de los dos radicales R^2 o R^3 es un hidrógeno. De manera particularmente preferida, en calidad de óxidos de alquileo se emplean óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- ó 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-dodeceno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, óxido de vinilciclohexeno y/u óxido de estireno.

En calidad de óxidos de alquileo pueden emplearse también compuestos de glicidilo tales como glicidiléter o éster glicídlico, cuyo al menos un grupo glicidiloxipropilo está unido, a través de una función éter o éster, a un radical alquilo de 1 a 24 átomos de carbono, lineal o ramificado, un radical aromático o cicloalifático. A esta clase de compuestos pertenecen, por ejemplo, alil-, butil-, 2-etilhexil-, ciclohexil-, bencil-, alcohol graso C_{12}/C_{14} -, fenil- p-terc.-butilfenil- y o-cresilglicidil-éter. Ésteres glicídlicos empleados preferiblemente son, por ejemplo, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo y éster glicídlico del ácido neodecanoico.

Con el fin de obtener los compuestos preferidos de la fórmula (II) se hacen reaccionar en el procedimiento de acuerdo con la invención, por término medio, de preferencia 0 a 300 mol, preferiblemente 1 a 200 mol, preferentemente 5 a 100 mol, de manera particularmente preferida 10 a 70 mol y de manera muy particularmente preferida 20 a 50 mol de compuestos de la fórmula (III) con R^2 y $R^3 = H$, y/ó 0 a 300 mol, preferiblemente 1 a 200 mol, preferentemente 5 a 100 mol, de manera particularmente preferida 10 a 70 mol y de manera muy particularmente preferida 20 a 50 mol de compuestos de la fórmula (III) con $R^2 = \text{metilo}$ y $R^3 = H$, y/ó 0 a 300 mol, preferiblemente 1 a 200 mol, preferentemente 5 a 100 mol, de manera particularmente preferida 10 a 70 mol y de manera muy particularmente preferida 20 a 50 mol de compuestos de la fórmula (III) con $R^2 = \text{etilo}$ y $R^3 = H$, y/ó 0 a 300 mol, preferiblemente 1 a 200 mol, preferentemente 5 a 100 mol, de manera particularmente preferida 10 a 70 mol y de manera muy particularmente preferida 20 a 50 mol de compuestos de la fórmula (III) con $R^2 = \text{fenilo}$ y $R^3 = H$ por cada mol de compuesto iniciador o por grupos reactivos contenidos en un mol del compuesto iniciador, de preferencia grupos OH.

Puede ser ventajoso si en el procedimiento de acuerdo con la invención se aporta por mezclado a la mezcla de reacción, a través de la tobera mezcladora de un aspirador-eyector, un gas inerte en calidad de coadyuvante, y en una instalación de vacío integrada en el reactor de bucle se separan de la mezcla de reacción componentes más fácilmente volátiles que el poliéter mediante la aplicación de depresión. De esta forma sencilla pueden separarse de la mezcla de reacción sustancias que puedan inhibir el catalizador tales como, p. ej., alcoholes inferiores o agua. La adición de gas inerte y la separación simultánea de los componentes más fácilmente volátiles pueden ser especialmente ventajosas al poner en marcha/iniciar la reacción, ya que en la puesta en marcha, debido a la adición de los reaccionantes o debido a reacciones secundarias, pueden acceder a la mezcla de reacción compuestos inhibidores.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua.

Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse poliéteres de la fórmula (I). En particular, con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse poliéteres de la fórmula (I) que se distinguen porque, referido a la constitución de la estructura de las unidades de óxido de alquileo y la distribución de la masa molar, pueden ser preparados de forma establecida y reproducible. Estos poliéteres se adecuan de forma particularmente buena para la preparación de compuestos de siloxano organo-modificados.

La presente invención se explica con mayor detalle mediante la Fig. 1, sin que la invención deba limitarse a la forma de realización allí representada.

ES 2 346 487 T3

En la Fig. 1 se representa, esquemáticamente, una forma de realización de un reactor de bucle tal como se puede emplear en la presente invención. En esta forma de realización, la mezcla de reacción (1) es transportada de vuelta al reactor con una bomba de circulación (2), eventualmente a través de un intercambiador de calor (3) mediante una tobera mezcladora (4) de un aspirador-eyector. En el recinto de gas (7) de la tobera mezcladora (4) de un aspirador-eyector se genera una depresión por el efecto Venturi, con el que son aspirados reaccionantes gaseosos o líquidos (5a y 5b) o la fase gaseosa del propio reactor (6) y son mezclados intensamente con la mezcla de reacción hecha circular. Para el control de la reacción o para la separación de componentes volátiles se puede añadir al recinto de gas (7) también un gas inerte (8) tal como, p. ej., nitrógeno. A través de una instalación de vacío (9) pueden separarse de la mezcla de reacción componentes más volátiles que el poliéter preparado y/o dispuesto previamente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

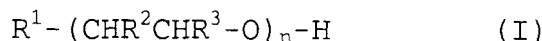
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de productos de alcoxilación de la fórmula (I)



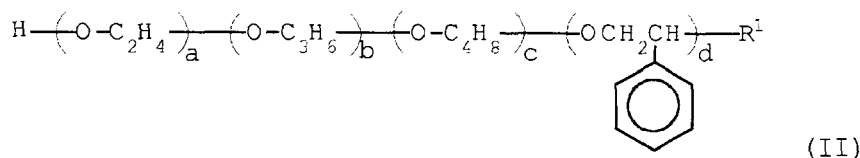
con

n = 1 a 12.000,

R¹ = un radical que presenta al menos un átomo de carbono,

R² y R³, independientemente uno de otro, H o un radical hidrocarbonado, en donde las unidades caracterizadas con el índice n pueden ser iguales o diferentes, mediante alcoxilación de un compuesto iniciador que presenta el radical R¹, en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (catalizador DMC) en un reactor de bucle, **caracterizado** porque la alcoxilación se lleva a cabo en un reactor de bucle que dispone de una tobera mezcladora de un aspirador-eyector, en la que se aportan por mezcla a la mezcla de reacción circulante todas las sustancias participantes en la reacción y, eventualmente, coadyuvantes, aportándose dosificadamente al mismo tiempo (reacción de adición estadística) un óxido de alquileo o varios óxidos de alquileo diferentes, o en diferentes instantes (reacción de adición en bloque) a la mezcla de reacción a través de la tobera mezcladora de un aspirador-eyector, y en una primera fase tiene lugar la adición de compuesto iniciador y al menos un óxido de alquileo al mismo tiempo y a esta fase le sigue una fase de la adición de uno o varios óxidos de alquileo en la que no se añade compuesto iniciador alguno, o porque la adición de compuesto iniciador y al menos un óxido de alquileo tiene lugar, exclusivamente, al mismo tiempo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque como productos de alcoxilación de la fórmula (I) se preparan productos de alcoxilación de la fórmula (II)



con

a 0 a 300,

b 0 a 300,

c 0 a 300,

d 0 a 300,

R¹ un radical que presenta al menos un átomo de carbono, y con la condición de que al menos uno de los índices a hasta d sea distinto de cero.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo de forma discontinua.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se lleva a cabo de forma continua.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque a través de la tobera mezcladora de un aspirador-eyector se aporta un gas inerte a la mezcla de reacción y en una instalación de vacío integrada en el reactor de bucle se separan de la mezcla de reacción componentes más fácilmente volátiles que el producto de la alcoxilación mediante la aplicación de una depresión.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque en la fase de inicio se disponen, en calidad de mezcla de reacción, un producto de la alcoxilación y el catalizador DMC y, a continuación, se aportan dosificadamente, al mismo tiempo, el compuesto iniciador y al menos un óxido de alquileo.

ES 2 346 487 T3

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el compuesto iniciador se selecciona del grupo de los alcoholes, ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas.

5 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque como compuesto iniciador se emplea un alcohol monovalente o polivalente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

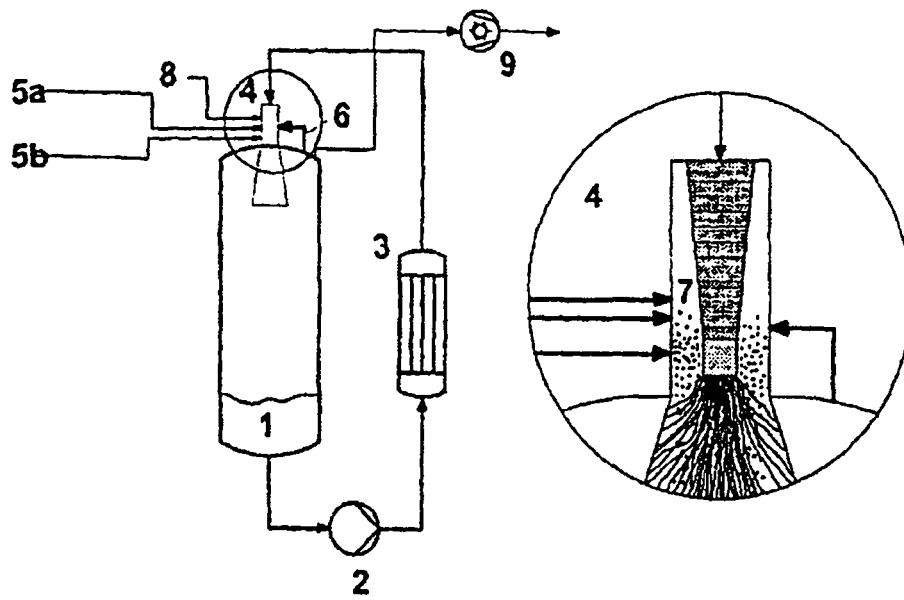


Fig. 1