

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2006.08.21	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2005.08.30 DE 102005041142	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2008.05.28	(72) Inventor(es): THOMAS OSTROWSKI	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2008.09.17 215/2008	RAIMUND RUPPEL	DE
	ACHIM LÖFFLER	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÉTER-ÁLCOOIS**

(57) Resumo:

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÉTER-ÁLCOOIS"

Objecto da invenção é um processo para a preparação de poliéter-álcoois por adição de óxidos de alquilenos a substâncias de partida H-funcionais, mediante a utilização de catalisadores DMC, caracterizado pelo facto de, num primeiro passo ser adicionado óxido de propileno ou uma mistura de óxido de propileno e óxido de etileno a substâncias de partida H-funcionais, e num segundo passo, o produto assim resultante ser transferido para um reactor tubular, no qual são adicionadas misturas de óxido de etileno e óxido de propileno, em pelo menos dois locais de adição, em que as partes de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas no primeiro e no segundo passo são diferentes, no segundo passo, as partes de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas em pelo menos dois locais de adição são diferentes e a mistura adicionada no segundo passo compreende pelo menos no último local de adição, pelo menos 40% em peso de óxido de etileno.

DESCRIÇÃO
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÉTER-ÁLCOOIS"

É objecto da invenção um processo para a preparação de poliéter-álcoois, mediante a utilização de catalisadores DMC.

Os poliéter-álcoois são ingredientes importantes na produção de poliuretanos. Na maior parte das vezes, a sua preparação ocorre por adição catalítica de óxidos de alquilenos inferiores, em particular óxido de etileno e/ou óxido de propileno, a substâncias de partida H-funcionais.

Como catalisadores são, maioritariamente, utilizados hidróxidos de metal básicos ou sais, sendo que o hidróxido de potássio possui o maior significado prático. Desvantajoso no caso da utilização de hidróxido de potássio, como catalisador é, sobretudo, o facto de durante a preparação de poliéter-álcoois macromoleculares ocorrer a formação de produtos secundários insaturados, os quais reduzem a funcionalidade dos poliéter-álcoois e tornam-se extremamente desvantajosos na produção de poliuretanos.

Para a redução do teor de componentes insaturados nos poliéter-álcoois e para o aumento da velocidade de reacção no caso da adição de óxido de propileno é conhecido utilizar-se, como catalisador, compostos de cianeto multimetálicos, de preferência, de metal duplo, em particular hexacianometalatos de zinco. Estes catalisadores são frequentemente designados por catalisadores DMC. Existem inúmeras divulgações, nas quais foram descritos tais compostos.

Os poliéter-álcoois preparados mediante a utilização de compostos de cianeto multimetálicos caracterizam-se por um bastante reduzido teor de componentes insaturados. Outra vantagem no caso da utilização de compostos de cianeto multimetálicos, como catalisadores consiste no nítido aumento do rendimento espaço-temporal, no caso da adição de óxidos de alquilenos.

A preparação de poliéter-álcoois com auxílio da tecnologia DMC pode ocorrer quer em processos descontínuos, quer em processos contínuos.

Processos contínuos para a preparação de poliéter-álcoois, mediante a utilização de catalisadores DMC são conhecidos. Assim, a DD 203 735 descreve um processo para a preparação contínua de poliéter-álcoois, mediante a utilização de catalisadores DMC, em que uma substância de partida, a qual compreende um catalisador DMC activado, é continuamente adicionada a um reactor tubular, é adicionado uma ou mais vezes óxido de alquilenos ao longo do reactor tubular e é retirado continuamente o poliéter-álcool acabado do final reactor. Neste processo, a substância activada tem de ser produzida num passo processual separado, noutro reactor.

A DD 203 734 descreve um processo para a preparação de produtos da adição de óxido de alquilenos micromoleculares, os quais compreendem um catalisador DMC. Neste processo, o catalisador é primeiramente activado com óxido de alquilenos e após o início da reacção, são adicionados óxido de alquilenos e álcoois micromoleculares ao reactor, até que seja alcançada a massa molecular pretendida.

Na WO 97/29146 é descrito um processo para a preparação de poliéter-álcoois, mediante a utilização de catalisadores DMC, em que se inicia a adição de óxidos de alquilenos a substâncias de partida H-funcionais num reactor e se adiciona continuamente a esta mistura reactiva mais substância de partida e óxido de alquilenos. O poliéter-álcool acabado é retirado do reactor, após a adição.

Na WO 98/03571 é descrito um processo para a preparação contínua de poliéter-álcoois, mediante a utilização de catalisadores DMC. Neste caso, são adicionados continuamente substância de partida e óxido de alquilenos a um reactor em funcionamento contínuo e o poliéter-álcool acabado é continuamente retirado.

Desvantajoso em todos os processos descritos para a preparação contínua de poliéter-álcoois é o facto de a formação da cadeia de poliéter não poder ser variada. É apenas possível a adição de um óxido de alquilenos ou de uma mistura de óxidos de alquilenos anteriormente indicada.

Na WO 00/14143 e na WO 99/44739 são descritos catalisadores DMC, que são aplicados sobre suportes sólidos ou são moldados para moldes. Por meio destes catalisadores pode, igualmente, ocorrer uma preparação contínua de poliéter-álcoois, por exemplo, por disposição dos catalisadores num leito sólido. Na WO 99/44739 descreve-se que a reacção pode ocorrer em várias secções dispostas umas a seguir às outras. No entanto, a preparação dos catalisadores DMC na disposição descrita nestes documentos é inconveniente, e os tempos de vida de tais catalisadores suportados são insuficientes. Por conseguinte, tais processos não se tornaram importantes na prática.

Para diversas áreas de aplicação de poliéter-álcoois preparados por meio de catalisadores DMC é necessária uma modificação da cadeia de poliéter, em especial no terminal da cadeia. Os polieteróis utilizados para a produção de espumas flexíveis de poliuretano apresentam, geralmente, cadeias de poliéter com uma mistura de óxido de etileno e óxido de propileno. Em particular para a utilização de poliéter-álcoois em espumas flexíveis em bloco é, no caso de poliéter-álcoois DMC, preferível a adição de óxido de propileno no fim da cadeia, para ajustar a reactividade dos poliéter-álcoois durante a produção das espumas. Tais poliéter-álcoois são, por exemplo, descritos na WO 01/16209.

Para a utilização na área de HR são, em contrapartida, necessários polióis com um elevado teor de grupos terminais OH primários reactivos. Estes são produzidos durante a utilização de hidróxido de potássio como catalisador, na medida em que após um bloco de óxido de propileno é adicionado um bloco de óxido de etileno. Por este meio, uma parte dos grupos OH secundários é transformada em grupos OH primários. Este procedimento não é directamente utilizável no caso da tecnologia DMC, uma vez que não é possível uma adição uniforme de óxido de etileno aos grupos hidroxilo secundários presentes. Em vez disso, parece que um grupo OH primário uma vez formado reage com extrema preferência com outro OH, de modo que resultam produtos turvos e não processáveis devido a incompatibilidades.

Para contornar esta problemática, foi sugerido na literatura, por exemplo, na US 5 144 093, realizar-se a etoxilação por meio de catálise alcalina, em vez de se utilizar um catalisador DMC. Neste caso, são utilizadas

bases fortes, de preferência, hidróxido de potássio. Embora assim resulte uma adição uniforme de óxido de etileno, é necessária uma eliminação do catalisador, por exemplo, por meio de precipitação com ácidos, ou uma eliminação por meio de adsorventes, o que conduz a custos adicionais. Uma vantagem da catálise DMC, a ausência de processamento, não é assim aplicável. Para além disso, é necessário um reactor adicional, para evitar uma contaminação transversal do DMC pelas bases. A produção do alcoolato por meio de um passo de destilação conduz ao prolongamento dos tempos de ciclo ou necessita de aparelhos adicionais, por exemplo, uma coluna.

A partir da WO 01/44347 é conhecido um processo, com o qual é conseguido um aumento do teor de grupos OH primários, também mediante catálise DMC. Assim, é realizada uma alteração temporal da composição de uma mistura de óxido de etileno e óxido de propileno. Deste modo, o óxido de etileno é carregado no final da adição, o que se traduz num teor de grupos OH primários aumentado. No entanto, este processo apresenta elevados requisitos relativamente à qualidade do controlo do reactor, uma vez que para regulações divergentes de ambas as correntes de adição para o óxido de etileno e o óxido de propileno, resulta um elevado teor de óxido de etileno na mistura, o que em determinadas circunstâncias pode ter como consequência a formação de produtos secundários turvos. As dificuldades na técnica de regulação são aumentadas, na medida em que a velocidade de dosagem de pelo menos um óxido de alquilenos se altera com o tempo. Para além disso, tem de se garantir que ambas as correntes de adição são terminadas a tempo no final da reacção, para evitar sobredoseamentos. Caso seja adicionado óxido de propileno posteriormente, então uma

parte dos grupos OH primários formados podem transformar-se novamente em grupos OH secundários. Uma posterior adição de óxido de etileno pode resultar na formação de produtos secundários turvos.

Foi, por conseguinte, objectivo desenvolver um processo tecnicamente realizável e robusto, com o qual pode ser alcançado um elevado teor de grupos OH primários nos poliéter-álcoois, em que os produtos são apropriados para a utilização em receitas de HR.

O objectivo foi alcançado por meio de um processo para a preparação de poliéter-álcoois por meio de catalisadores DMC, no qual é preparado, num primeiro passo, de forma contínua ou descontínua um precursor, ao qual é adicionado, num segundo passo, num reactor tubular, em pelo menos dois locais de adição, uma mistura de óxido de etileno e óxido de propileno, em que a proporção de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas nos diferentes locais de adição é distinta e a mistura adicionada no segundo passo compreende pelo menos 40% em peso de óxido de etileno no último local de adição.

Assim, é objecto da invenção um processo para a preparação de poliéter-álcoois por adição catalítica de óxido de etileno e óxido de propileno a substâncias de partida H-funcionais, mediante a utilização de catalisadores DMC, caracterizado pelo facto de, num primeiro passo ser adicionado óxido de propileno ou uma mistura de óxido de propileno e óxido de etileno a substâncias de partida H-funcionais e o produto assim produzido ser transferido para um reactor tubular, ao qual são adicionadas misturas de óxido de etileno e óxido de propileno em pelo menos dois

locais de adição, em que as partes de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas no primeiro e no segundo passo são diferentes, no segundo passo as partes de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas em pelo menos dois locais de adição são diferentes e a mistura adicionada no segundo passo compreende, pelo menos no último local de adição, pelo menos 40% em peso de óxido de etileno.

Neste caso, o número de locais de adição é, preferencialmente, de 2 a 10, com especial preferência, 3 a 8 e, em especial, 4 a 6. Os locais de adição encontram-se dispostos no tubo da corrente, de tal forma que pelo menos dois dos locais de adição se encontram dispostos um a seguir ao outro, na direcção da corrente do reactor tubular. Como descrito, a mistura adicionada no segundo passo compreende, pelo menos no último local de adição, pelo menos 40% em peso de óxido de etileno.

Os locais de adição são, de preferência, em forma de bocais. A alimentação dos bocais com óxidos de alquilenos ocorre, de preferência, por meio de uma bomba, em que os óxidos de alquilenos podem ser misturados antes da bomba e adicionados como mistura ou fornecidos aos bocais por meio de bombas separadas.

Para garantir um "Plug-Flow" no interior do reactor tubular é vantajoso instalar misturadores, que funcionam segundo o princípio do "split and recombine", antes dos locais de adição para os óxidos de alquilenos. De preferência são instalados misturadores sem partes móveis, também designados por misturadores estáticos. Por exemplo, podem ser utilizados misturadores estáticos da firma Sulzer.

A composição das misturas de óxido de etileno e óxido de propileno adicionadas no segundo passo pode, em princípio, ser igual ou distinta nos diferentes locais de adição.

Assim, é, em princípio, possível adicionar uma mistura de óxido de etileno e óxido de propileno com a mesma composição, para obter produtos, que compreendem unidades de óxido de etileno internas, de modo que estes produtos podem ser utilizados para a produção de espumas flexíveis em bloco. No entanto, é preferível enriquecer a parte de óxido de etileno nas misturas adicionadas, no final do reactor do segundo passo, para assim obter produtos, que apresentam um teor de óxido de etileno aumentado na direcção do final da cadeia, o que conduz a polióis reactivos. Estes produtos são utilizados para a produção de espumas flexíveis moldadas.

Para o reactor tubular do segundo passo é decisivo que este possua uma capacidade de evacuação de calor suficientemente elevada. Isto pode ser alcançado, na medida em que o reactor é construído como, por exemplo, um reactor de feixes tubular. A evacuação de calor pode ser alcançada, entre outros, por meio de ebulição com refrigeração. Para além disso, tem de se garantir que predomina uma corrente turbulenta no reactor do segundo passo, o que pode ser realizado ou por meio de velocidades de corrente elevadas, ou por meio da utilização de elementos de mistura ou cargas.

Como já mencionado, o primeiro passo do processo de acordo com a invenção pode ser realizado de forma contínua ou descontínua.

No caso de um procedimento descontínuo no primeiro passo do processo de acordo com a invenção, os reactores preferidos são cubas de agitação.

De preferência, no caso de um procedimento em descontínuo no primeiro passo do processo de acordo com a invenção, o produto do primeiro passo é transferido para um recipiente, do qual o produto é continuamente retirado e adicionado ao segundo passo.

No caso de um procedimento em contínuo do primeiro passo do processo de acordo com a invenção, os reactores são, de preferência, cubas de agitação, reactores tubulares ou reactores de corrente ou com circuitos extensivos de arrefecimento.

Para além disso, podem também ser utilizados reactores com circuitos extensivos de arrefecimento a jacto com fase gasosa e permutadores de calor externos, como por exemplo, descrito na EP 419419, ou tubos permutadores de calor internos, como descrito na WO 01/62826. Para além disso, podem ser utilizados reactores com "loop" isentos de fase gasosa.

Durante a adição dos eductos é necessária uma boa distribuição dos mesmos, por conseguinte, dos óxidos de alquilenos, substâncias de partida e suspensão de catalisador. No caso de reactores com cuba de agitação, isto pode ocorrer por meio da utilização de anéis de distribuição, os quais se encontram dispostos sob o agitador ou entre o primeiro e o segundo nível de agitação.

Tais reactores encontram-se, por exemplo, descritos em JP H6-16806, DD 207 253, WO 01/62826, WO 01/62825 e WO 01/62824.

Numa forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção, são utilizadas no primeiro passo do processo, cubas de agitação de funcionamento contínuo, em particular, aquelas com um permutador de calor externo.

Neste caso, são adicionados continuamente ao reactor, de forma conhecida, a substância de partida, os óxidos de alquilenos e o catalizador DMC, e o produto final do primeiro passo é retirado e transferido para o reactor tubular.

Entre ambos os passos de reacção podem, por exemplo, ser instalados permutadores de calor adicionais. Para além disso, pode ser instalado um dispositivo, com o qual pode ser adicionado catalisador adicional, o qual pode ser diferente do catalisador utilizado no primeiro passo. Finalmente, podem ser adicionadas substâncias auxiliares adicionais, como estabilizadores ou solventes.

Caso necessário pode igualmente ser instalada entre ambos os passos, uma unidade de lavagem, para separar os resíduos de óxido de etileno do produto intermediário. Esta unidade de lavagem pode, por exemplo, ser realizada em forma de uma coluna ou de uma unidade de lavagem de expansão.

Noutra forma de realização, o produto é armazenado entre ambos os passos reaccionais e só depois adicionado ao reactor tubular.

De preferência, os poliéter-álcoois preparados segundo o processo de acordo com a invenção possuem um teor de óxido de etileno de 3 a 50%, relativamente à massa do poliéter-álcool.

De preferência, são utilizados, no primeiro passo processual, entre 40 a 98% em peso, com especial preferência, 50 a 95% em peso e, em especial, 60 a 90% em peso da quantidade total de óxidos de alquilenos utilizada, e no segundo passo processual a quantidade residual dos óxidos de alquilenos, em que a quantidade de óxidos de alquilenos utilizada em ambos os passos do processo de acordo com a invenção perfaz 100% em peso.

Preferencialmente, é utilizado, no primeiro passo processual, óxido de propileno ou, com especial preferência, uma mistura de óxido de etileno e óxido de propileno. A relação de óxido de propileno para óxido de etileno situa-se, neste caso, de preferência, entre OP:OE = 30:70 e OP:OE = 98:2.

Consoante a necessidade, pode ser adicionado, antes da transferência para o reactor tubular, mais catalisador DMC ao produto do primeiro passo processual. É igualmente possível, no decorrer do segundo passo do processo de acordo com a invenção, adicionar mais catalisador, em particular, catalisador DMC.

Após deixar o reactor tubular do segundo passo do processo de acordo com a invenção, o produto final é processado. O processamento inclui, por exemplo, a eliminação de componentes voláteis, os quais podem também actuar como substância odoríferas, usualmente por meio de destilação a

vácuo, lavagem com vapor de água ou com gás e/ou outros métodos de desodoração. Assim, é vantajoso realizar-se a lavagem imediatamente após a adição dos óxidos de alquilenos, contudo, se possível, não mais do que 12 horas após a finalização da adição dos óxidos de alquilenos. Caso necessário, pode também ocorrer uma filtração. A eliminação de componentes secundários voláteis pode ocorrer tanto de forma descontínua, como de forma contínua. No caso do processo de acordo com a invenção é preferida uma eliminação contínua das substâncias odoríferas.

É possível eliminar o catalisador do poliéter-álcool. No entanto, para a maior parte das áreas de aplicação, o mesmo pode permanecer no poliéter-álcool. É em princípio possível, senão preferível, separar o catalisador DMC e adicioná-lo novamente no passo a), como por exemplo descrito na WO 01/38421. Contudo, este procedimento é, maioritariamente, demasiado dispendioso para a preparação de poliéter-álcoois à escala industrial.

Para além disso, é usual estabilizar os poliéter-álcoois contra a degradação termo-oxidativa. Isto ocorre, normalmente, por meio da adição de estabilizadores, na maior parte das vezes, fenóis e/ou aminas com impedimentos estéreos.

Como substâncias de partida são utilizados compostos H-funcionais. Em particular, são utilizados álcoois com uma funcionalidade de 1 a 8, de preferência, de 2 a 8. Para a preparação de poliéter-álcoois, que são utilizados como ingredientes em espumas flexíveis de poliuretano, são utilizados como substâncias de partida, preferencialmente, álcoois com uma funcionalidade de 2 a 6, em especial, de 2

e 3. Exemplos são glicerina, diglicerina, butanodiol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, sorbitol, trimetilolpropano e óleo de rícino. Durante a adição dos óxidos de alquilenos por meio de catalisadores DMC, é vantajoso utilizarem-se, juntamente com os álcoois mencionados ou em vez destes, os seus produtos de reacção com óxidos de alquilenos, em particular, óxido de propileno. Em especial no procedimento descontínuo e no início da reacção, no procedimento contínuo do primeiro passo processual, são preferencialmente utilizados os produtos de alcoxilação dos álcoois, para impedir atrasos no início da reacção. Tais compostos possuem, de preferência, uma massa molecular de no máximo 1000 g/mol. A adição dos óxidos de alquilenos, no caso da preparação destes produtos de reacção, pode ocorrer com quaisquer catalisadores, por exemplo, com catalisadores básicos. No entanto, neste caso é necessário um processamento rigoroso dos produtos de alcoxilação, uma vez que vestígios de bases desactivam o catalisador DMC.

Os catalisadores DMC utilizados no processo de acordo com a invenção são conhecidos e, por exemplo, descritos na EP 743 093, EP 755 716, EP 862 947, EP 862 997 ou EP 1 021 453. Os catalisadores podem ser amorfos ou cristalinos. Dos catalisadores DMC cristalinos são preferidos aqueles com uma estrutura cristalina monoclinica.

De preferência, o catalisador é utilizado numa quantidade de 15 a 100 ppm, em especial numa quantidade de 20 a 80 ppm, em relação à massa total do poliéter-álcool, respectivamente.

Em princípio, pode trabalhar-se em ambos os passos do processo de acordo com a invenção com a mesma concentração final de catalisador DMC. De preferência, no segundo passo continua a trabalhar-se com a quantidade de catalisador DMC restante no percursor. Como mencionado, noutra forma de realização, pode adicionar-se mais catalisador DMC ao percursor antes do segundo passo. Isto pode ocorrer em um ou vários locais.

De preferência, o catalisador é adicionado apenas uma vez no primeiro reactor. A quantidade de catalisador deve ser ajustada de forma que esteja presente uma actividade catalítica suficiente para ambos os passos do processo. O catalisador é, preferencialmente, adicionado sob a forma de uma suspensão de catalisador a cerca de 5%. O meio de suspensão do catalisador pode, por exemplo, ser o produto do primeiro passo ou o produto final do processo de acordo com a invenção. A massa molecular do poliéter-álcool utilizado para a suspensão deverá ser idêntica ou inferior à massa molecular do produto final do processo, para excluir heterogeneidades no produto final.

Pelo mesmo motivo, a composição do poliéter-álcool utilizado para a suspensão deverá ser idêntica à do produto final do processo.

A adição dos óxidos de alquilenos ocorre, em ambos os passos, às condições usuais, a temperaturas no intervalo de 60 a 180°C, de preferência, entre 90 e 140°C, em especial, entre 100 e 130°C, e pressões no intervalo de 0 a 20 bar, de preferência, no intervalo de 0 a 10 bar, e, em especial, no intervalo de 0 a 5 bar. Ambos os passos do processo podem ser realizados a temperaturas iguais ou diferentes. A

mistura de substância de partida e catalisador DMC colocada no reactor para o início da reacção pode ser pré-tratada por lavagem antes da adição dos óxidos de alquilenos, conforme descrito na WO 98/52689.

Os poliéter-álcoois preferidos para a área de aplicação das espumas HR possuem índices de OH entre 60 e 18, de preferência, entre 40 e 20 mg de KOH/g. Os polióis compreendem entre 1 e 30%, de preferência, entre 5 e 25% de óxido de etileno. De preferência, estes polióis apresentam um teor de grupos hidroxilo primários entre 5 e 70%, preferencialmente, entre 10 e 60%. As distribuições de massa molecular encontram-se compreendidas entre 1,1 e 1,5, com valores D. As viscosidades são, como usual nos poliéter-álcoois, dependentes do índice de OH, da funcionalidade e do teor de óxido de etileno. Para índices de OH à volta de 25 mg de KOH/g e um teor de óxido de etileno de 15% em peso são obtidas, para uma funcionalidade de três, viscosidades de aproximadamente 1500 mPas.

As funcionalidades dos polióis são de importância decisiva para o processamento e propriedades da espuma. De acordo com as funcionalidades de polióis HR com base em KOH foram reveladas, de forma significativa, funcionalidades de 2,2 a 2,9 em análises de espumas, no caso da utilização de polióis produzidos segundo o processo de acordo com a invenção. Estas funcionalidades podem, por exemplo, ser ajustadas por meio de misturas iniciais de glicerina com dióis ou monóis. Em particular a utilização de misturas de diol e triol, por exemplo, dietilenoglicol e glicerina, revelou ser bastante vantajosa para a utilização em espumas. Isto é surpreendente, uma vez que a este respeito existem, em princípio, diferenças estruturais entre polióis

KOH e polióis DMC. Os monóis em polióis KOH são continuamente formados durante a reacção e apresentam uma larga distribuição de massa molecular. No caso da utilização de catalisadores DMC não é possível alcançar esta larga distribuição de massa molecular, já que resultam massas moleculares idênticas devido à catálise diferencial. No entanto, a utilização de misturas triol/diol como substância de partida conduz a polióis, com os quais é possível obter parâmetros da espuma análogos.

A reacção dos poliéter-álcoois preparados segundo o processo de acordo com a invenção para poliuretanos, de preferência, espumas flexíveis, em especial, espumas HR, ocorre segundo processos usuais, por meio da reacção com poliisocianatos, na presença dos catalisadores, agentes propulsores e substâncias auxiliares e/ou aditivos usuais. A produção de espumas pode ocorrer como espuma em bloco ou como espuma moldada. As espumas assim produzidas encontram aplicação, em particular, na indústria mobiliária e automóvel, como material de estofagem.

Os poliéter-álcoois preparados segundo o processo de acordo com a invenção podem ser utilizados, sem problemas, na produção de espumas moldadas, em especial, espumas HR. As propriedades das espumas assim produzidas correspondem às das espumas que foram preparadas mediante a utilização de poliéter-álcoois usuais.

O processo de acordo com a invenção é facilmente realizável e insensível a perturbações.

A invenção deve ser descrita em mais detalhe nos exemplos que se seguem.

Exemplo 1 - (comparação)

Em primeiro lugar foi preparado um propoxilato de glicerina e dietilenoglicol, com um índice de OH de 141 mg de KOH/g, mediante a utilização de lixívia de potassa, como catalisador. Para tal foram colocados num reactor de pressão estável (20 barg), 15,77 kg de glicerina e 6,06 kg de dietilenoglicol e, subsequentemente, adicionados 750 g de hidróxido de potássio sólido. A uma pressão de 10 mbar, desidratou-se durante 4 h a 120°C. Após a ruptura do vácuo com azoto, foram adicionados 228 kg de óxido de propileno, durante 9 h a 120°C. Após finalização da fase de pós-reacção, o poliol bruto foi neutralizado, na medida em que foram adicionados 2% de água e 5% de Macrosorb[®], cada um em relação à mistura total. A água foi eliminada sob vácuo, até um teor de água de 0,02% em peso e a substância sólida separada por meio de um filtro de profundidade. O produto apresentou um índice de OH de 141,3 mg de KOH/g, a alcalinidade era inferior ao limite de detecção de 1 ppm K⁺.

Este propoxilato também serviu para a suspensão do catalisador DMC utilizado, preparado de acordo com o Exemplo 1 da EP862947. Foram utilizados 10 kg de propoxilato, o bolo de filtração húmido do catalisador de DMC foi adicionado e a suspensão dispersa por meio de um Ultra Turrax[®], durante cerca de 20 min. Subsequentemente, a suspensão foi seca no vácuo (cerca de 4 h, 10 mbar). A suspensão seca apresentava um teor de catalisador de 6,63% em massa.

9,75 kg do propoxilato preparado por meio de catálise com KOH foram colocados num reactor de 250 kg (max 10 bar) e 0,377 kg da suspensão de catalisador DMC foram adicionados.

O reactor foi tornado inerte por meio de azoto e aquecido para 130°C. Subsequentemente, foram adicionados em paralelo, durante 4 h, uma mistura de glicerina/DEG (glicerina: 2,51 kg, DEG: 0,966 kg) e óxido de propileno (74,27 kg). Seguiu-se um óxido de propileno em bloco puro (97,47 kg), o qual foi adicionado no intervalo de 2 h. Este produto intermediário apresentava um índice de OH de 37,8 mg de KOH/g.

O produto da reacção obtido foi transferido para um tubo de corrente, com um comprimento de 1,79 m no total e um diâmetro interno de 25 mm. O reactor consistia, no total, de 7 tubos de revestimento duplo individuais, cada qual com um comprimento de 256 mm, os quais podiam ser temperados individualmente através de criostatos. Para garantir um "Plug-Flow", foram aplicados no interior misturadores estáticos individuais da firma Sulzer, Modelo SMX. Após a mistura estática, foram adicionados os óxidos de alquilenos, em que estes foram introduzidos por meio de bocais no reactor tubular de corrente. Os óxidos de alquilenos foram, respectivamente, fornecidos por meio de bombas de HPLC de forma separada.

O propoxilato com o índice de OH de 37,8 mg de KOH/g foi adicionado ao tubo de corrente por meio de uma bomba de rodas dentadas, com uma velocidade de adição de 1,5 kg/h, a uma temperatura de 130°C. Nos cinco locais de adição foram ajustadas proporções constantes de óxido de etileno e óxido de propileno. As velocidades de adição de óxido de propileno e óxido de etileno em cada um dos locais de injeção foram de 67,7 (óxido de propileno) ou 42,3 (óxido de etileno) g/h. No último local de injeção a quantidade adicionada foi reduzida, para se conseguir alcançar o

índice de OH necessário; a proporção de OP para OE permaneceu constante. Não foi possível detectar qualquer elevação da temperatura local. O produto no final do reactor tubular de corrente foi colhido para um recipiente de desgasificação (10 L), o qual operou a uma pressão de 200 mbara e a uma temperatura de 130°C. Daqui, o produto desgaseificado foi aspirado, passo a passo, para outro recipiente de desgasificação (10 L, p = 10 mbara, T = 130°C) e finalmente esvaziado. O produto acabado apresentava um índice de OH de 28,1 mg de KOH/g, uma viscosidade de 970 mPas e um teor de grupos OH primários de 14% em mol. A medição do teor de OE, por meio de espectroscopia ^1H -RMN, originou um valor de 10% em Ma.

Exemplo 2 - (de acordo com a invenção)

Foram utilizados os mesmos aparelhos e os mesmos reagentes que no Exemplo 1. No entanto, foram adicionadas ao reactor tubular de corrente proporções de óxido de etileno e óxido de propileno localmente diferentes, as quais se encontram resumidas na Tabela 1. O perfil foi ajustado de modo que a parte de óxido de etileno aumentou para o final da adição.

O poliol resultante apresentou um índice de OH de 28,2 mg de KOH/g, um teor de OH primário de 21% em Mol e uma viscosidade de 1102 mPas. O poliol era límpido e deixou processar-se em receitas de espumas HR sem quaisquer problemas.

Exemplo 3 - (comparação)

Foram utilizados os mesmos aparelhos que no Exemplo 1. Em primeiro lugar foi preparado um propoxilato de glicerina e dietilenoglicol com um índice de OH de 141 mg de KOH/g, mediante a utilização de hidróxido de potássio como

catalisador. Para tal foram colocados num reactor de pressão estável (20 barg), 15,77 kg de glicerina e 6,06 kg de dietilenoglicol e, subsequentemente, adicionados 750 g de hidróxido de potássio sólido. A uma pressão de 10 mbara, desidratou-se durante cerca de 4 h a 120°C. Após a ruptura do vácuo com azoto, foram adicionados 228 kg de óxido de propileno, durante 9 h a 120°C. Após finalização da fase de pós-reacção, o poliol bruto foi neutralizado, na medida em que foram adicionados 2% de água e 5% de Macrosorb®, relativamente à mistura total. A água foi eliminada sob vácuo, até um teor de água de 0,02% em peso e a substância sólida separada por meio de um filtro de profundidade. O produto apresentou um índice de OH de 141,3 mg de KOH/g, a alcalinidade era inferior ao limite de detecção de 1 ppm K.

Este propoxilato serviu para a suspensão do catalisador DMC, preparado de acordo com o Exemplo 1 da EP862947. Foram utilizados 10 kg de propoxilato, o bolo de filtração húmido foi adicionado e a suspensão dispersa por meio de um Ultra Turrax®, durante cerca de 20 min. Subsequentemente, a suspensão foi seca no vácuo, durante cerca de 4 horas, a 10 mbara. A suspensão seca apresentava um teor de catalisador de 6,63% em massa.

9,75 kg do propoxilato preparado por meio de catálise com KOH foram colocados num reactor de 250 kg (max 10 barg) e 0,377 kg da suspensão de catalisador DMC foram adicionados. O reactor foi tornado inerte por meio de azoto e aquecido para 130°C. Subsequentemente, foram adicionados em paralelo, durante 4 horas, uma mistura de glicerina/dietielenoglicol (glicerina: 2,51 kg, DEG: 0,966 kg) e óxido de propileno (74,27 kg). Seguiu-se um óxido de propileno em bloco puro (122,49 kg), o qual foi adicionado

no intervalo de 2 h. Este produto intermediário apresentava um índice de OH de 30,08 mg de KOH/g.

Foram utilizados os mesmos aparelhos de tubos de corrente que no Exemplo 1.

O propoxilato preparado, com o índice de OH de 30,08 mg de KOH/g, foi adicionado ao tubo de corrente por meio de uma bomba de rodas dentadas, com uma velocidade de adição de 1,5 kg/h, a uma temperatura de 130°C. Nos cinco locais de adição foram ajustadas proporções constantes de óxido de etileno e óxido de propileno. As velocidades de adição de OP e OE em cada um dos locais de injeção foram constantemente de 24,0 (OP) ou 56,0 (OE) g/h. No último local de injeção a quantidade adicionada foi reduzida, para se conseguir alcançar o índice de OH necessário; a proporção de OP para OE permaneceu constante. Não foi possível detectar qualquer elevação da temperatura local. O produto no final do reactor tubular de corrente foi colhido para um recipiente de desgasificação (10 L), o qual operou a uma pressão de 200 mbara e a uma temperatura de 130°C. Daqui, o produto desgaseificado foi aspirado, passo a passo, para outro recipiente de desgasificação (10 L, p = 10 mbara, T = 130°C) e finalmente esvaziado. O produto acabado apresentava um índice de OH de 28,3 mg de KOH/g, uma viscosidade de 1403 mPas e um teor de grupos OH primários de 21% em mol. A medição do teor de OE, por meio de espectroscopia ^1H -RMN, originou um valor de 13,7% em Ma. O produto era fortemente turvo e a utilização em espumas HR conduziu ao colapso da espuma.

Exemplo 4 - (de acordo com a invenção)

Foram utilizados os mesmos aparelhos e os mesmos reagentes que no Exemplo 3. No entanto, foram adicionadas ao reactor tubular de corrente proporções de óxido de etileno e óxido de propileno localmente diferentes, as quais se encontram resumidas na Tabela 1. O perfil foi ajustado de modo que a parte de OE aumentou para o final da adição.

O polioliol resultante apresentou um índice de OH de 27,8 mg de KOH/g, um teor de grupos hidroxilo primários de 31% em mol, um teor de óxido de etileno de 14,2% em Ma e uma viscosidade de 1485 mPas.

O polioliol límpido deixou processar-se em receitas de espumas HR sem quaisquer problemas.

Exemplo 5 - (de acordo com a invenção)

Foi utilizado um reactor com cuba de agitação de funcionamento contínuo, com um volume de 2 litros. A mistura de glicerina/dietilenoglicol e o óxido de propileno foram adicionados separadamente através de tubos de imersão. O catalisador DMC foi suspenso no precursor com um índice de OH de 37,8 mg de KOH/g, preparado de acordo com o Exemplo 1 por meio da tecnologia semi-descontínua. Resultou uma concentração do catalisador DMC de 6,21%. A adição de substância de partida, suspensão de catalisador e óxido de propileno ocorreu através de bombas de HPLC. O reactor tubular de corrente na segunda parte da reacção correspondeu àquele utilizado nos Exemplos 1-4.

O reactor foi carregado para o início da reacção com 1,3 kg do precursor com um índice de OH de 37,8 mg de KOH/g, preparado por meio da tecnologia semi-descontínua (vide Exemplo 1) e aquecido para 120°C. Em seguida, foi

primeiramente efectuada a adição da suspensão de catalisador (3,26 g/h). Depois, foi primeiramente adicionado óxido de propileno (1,462 kg/h e finalmente a substância de partida (glicerina 25,3 g/h, dietilenoglicol 9,73 g/h). Após ter sido alcançado no reactor um nível de cerca de 1,5 litros, foi aberta a válvula de descarga e o conteúdo do reactor transportado para o reactor tubular, por meio de uma bomba de rodas dentadas. O controlo do fluxo ocorreu por meio de um regulador de fluxo de massa na descarga do reactor. O nível foi controlado por meio da comparação dos fluxos de entrada com a quantidade de produto descarregada.

O reactor tubular foi operado como no Exemplo 2, por conseguinte, as concentrações relativas de óxido de etileno nos cinco locais de adição aumentaram segundo a Tabela 1.

O produto límpido apresentou um índice de OH de 27,5 mg de KOH/g, um teor de grupos hidroxilo primários de 22% em mol, um teor de óxido de etileno de 10,5% em Ma e uma viscosidade de 1521 mPas.

O processamento em espumas HR ocorreu sem quaisquer problemas.

Tabela 1. Composições das correntes de adição de OA nos locais de adição.

Ensaio	Velocidade de adição no local de adição # em g/h				
	1	2	3	4	5
Exemplo 1	OP 69,7 OE 42,3	OP 69,7 OE 42,3	OP 69,7 OE 42,3	OP 69,7 OE 42,3	OP 53,5 ¹⁾ OE 33,46 ¹⁾
Exemplo 2	OP 116,8 OE 40,5	OP 90,8 OE 40,5	OP 64,9 OE 40,5	OP 38,9 OE 40,5	OP 13,0 OE 40,5
Exemplo 3	OP 24,0 OE 56,0	OP 24,0 OE 56,0	OP 24,0 OE 56,0	OP 24,0 OE 56,0	OP 16,5 ¹⁾ OE 38,5 ¹⁾
Exemplo 4	OP 40,5 OE 10,5	OP 31,5 OE 31,5	OP 22,5 OE 52,5	OP 13,5 OE 73,5	OP 4,5 OE 94,5
Exemplo 5	OP 116,8 OE 40,5	OP 90,8 OE 40,5	OP 64,9 OE 40,5	OP 38,9 OE 40,5	OP 13,0 OE 40,5
¹⁾ Redução das correntes de massa para alcançar o índice de OH alvo					

Lisboa, 24 de Outubro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de poliéter-álcoois por adição de óxidos de alquilenos a substâncias de partida H-funcionais, mediante a utilização de catalisadores DMC, caracterizado pelo facto de, num primeiro passo ser adicionado óxido de propileno ou uma mistura de óxido de propileno e óxido de etileno a substâncias de partida H-funcionais, e num segundo passo, o produto assim resultante ser transferido para um reactor tubular, no qual são adicionadas misturas de óxido de etileno e óxido de propileno, em pelo menos dois locais de adição, em que as partes de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas no primeiro e no segundo passo são diferentes, no segundo passo, as partes de óxido de etileno e óxido de propileno nas misturas adicionadas em pelo menos dois locais de adição são diferentes e a mistura adicionada no segundo passo compreende pelo menos no último local de adição, pelo menos 40% em peso de óxido de etileno.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o número de locais de adição no segundo passo ser de 2 a 10.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o número de locais de adição no segundo passo ser de 3 a 8.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o número de locais de adição no segundo passo ser de 4 a 6.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a parte de óxido de etileno nas misturas adicionadas no segundo passo aumentar no decorrer da reacção.
6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de antes dos locais de adição estarem dispostos no reactor tubular misturadores estáticos para os óxidos de alquilenos no segundo passo.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os poliéter-álcoois apresentarem um teor de óxido de etileno de 3 a 50% em peso.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de no primeiro passo serem utilizados 40 a 98% em peso da quantidade total de óxido de alquilenos.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o primeiro passo ser realizado de forma contínua.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o primeiro passo ser realizado de forma descontínua.

Lisboa, 24 de Outubro de 2008