



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 309 726**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05716153 .1**

96 Fecha de presentación : **17.03.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1727851**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.12.2006**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter para la síntesis de poliuretano.**

30 Prioridad: **18.03.2004 DE 10 2004 013 408**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

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

72 Inventor/es: **Ruppel, Raimund;**
Baum, Eva;
Ostrowski, Thomas;
Harre, Kathrin y
Bleuel, Elke

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

ES 2 309 726 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).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter para la síntesis de poliuretano.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter de valor elevado por medio de catálisis DMC, apropiada para la síntesis de poliuretano, así como a la obtención de poliuretanos a partir de los alcoholes de poliéter citados anteriormente.

10 Los alcoholes de poliéter son materias primas importantes para la obtención de poliuretanos y espumas de poliuretano. En la mayor parte de los casos, los alcoholes de poliéter se obtienen mediante adición catalítica de óxidos de alquileo a compuestos con OH funcionales. En la técnica se emplean como catalizadores sobre todo hidróxidos alcalinos o catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). El empleo de catalizadores DMC tiene la ventaja de que la adición de óxidos de alquileo se desarrolla con una velocidad de reacción más elevada, y se reduce la formación de productos secundarios indeseables en comparación con la catálisis con hidróxido metálico alcalino.

15 Los procedimientos para la síntesis de alcoholes de poliéter por medio de catálisis DMC son conocidos, y se describen, por ejemplo, en la EP-B1-0862947, la DD 203735 o la WO 99/51661. Un inconveniente del empleo de catalizadores DMC consiste por una parte en la sensibilidad elevada del catalizador DMC, y por otra parte en el difícil comportamiento inicial de la reacción de iniciación, que se expresa en un tiempo de iniciación largo. Debido a la sensibilidad de catalizadores DMC se puede llegar frecuentemente a una reducción de actividad de catalizadores, y con ello a una inhibición parcial, o incluso completa de la reacción de óxidos de alquileo. La actividad reducida de catalizadores puede conducirnos sólo a un control de proceso poco económico, sino también a estados críticos desde el punto de vista técnico de seguridad en el reactor de alcoxilado. Además, se deben aumentar la cantidad de catalizador y/o la temperatura de reacción para compensar el descenso de actividad. Mientras que pueden permanecer en el producto cantidades reducidas de catalizador según empleo subsiguiente de alcoholes de poliéter, en un control de reacción con

20 cantidad de catalizador elevada se deben llevar a cabo pasos de purificación costosos para la eliminación de componentes de catalizador. Además, mediante la actividad de catalizador reducida se pueden formar alcoholes de poliéter de calidad inferior, es decir, con una fracción relativamente reducida de impurezas/productos secundarios, en especial compuestos de bajo peso molecular, que no son separables, o son separables sólo de manera muy costosa. La elaboración subsiguiente de tales alcoholes de poliéter para dar poliuretanos, o bien espumas blandas o duras, conduce consecuentemente del mismo modo, a productos de calidad inferior, lo que se puede expresar, por ejemplo, mediante

25 desgasificado de productos secundarios contenidos en los alcoholes de poliéter, en especial compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo formaldehído).

30 Por lo tanto, existe la demanda de un procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter por medio de catálisis DMC en el que se impida, o al menos se reduzca un descenso de la actividad de catalizador. Además existe la demanda de un procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter por medio de catálisis DMC, que presente un tiempo de iniciación reducido. Además existe la demanda de un procedimiento catalizado por DMC para la obtención de alcoholes de poliéter de valor elevado, en el que sea necesaria sólo una cantidad de catalizador reducida, de modo que se puedan suprimir pasos de elaboración para la separación de catalizador. Del mismo modo existe una

35 demanda de alcoholes de poliéter de valor elevado, que sean especialmente apropiados para la obtención de poliuretanos, preferentemente espumas duras y/o blandas, y que presenten sólo un número reducido de impurezas, en especial compuestos de bajo peso molecular.

40 En la EP-B1-0 090 444 se describe que la estabilidad para almacenaje de alcoholes de poliéter obtenidos por medio de catálisis DMC se puede aumentar mediante adición de antioxidantes convencionales a los alcoholes de poliéter obtenidos. Se cita una pluralidad de tales compuestos en la EP-B1-0 090 444, y en los documentos citados en la misma. Sorprendentemente, ahora se descubrió que la adición de determinados compuestos estabilizadores, ya antes y/o durante la puesta en práctica del paso de polimerización catalizado por DMC, puede reducir, o incluso suprimir un descenso de actividad de catalizador, y/o puede reducir considerablemente el tiempo de iniciación de la reacción. De este modo se posibilita la obtención de alcoholes de poliéter de valor elevado.

45 Por consiguiente, es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter mediante reacción de óxidos de alquileo saturados con al menos un compuesto de OH saturado, o un óxido de alquileo oligo- o polimerizado con el compuesto de OH saturado en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC). El procedimiento según la invención está caracterizado entonces porque se añade un agente antioxidante antes de la reacción, empleándose más agente antioxidante que catalizador DMC (referido a la masa de catalizador DMC empleado), añadiéndose el agente antioxidante inmediatamente antes de la adición de óxido de alquileo.

50 Alcoholes de poliéter obtenibles de este modo presentan un índice de hidroxilo preferentemente de 30 a 300 mg de KOH/g, una concentración de catalizador DMC preferentemente de 10 a 1000 ppm, y un agente antioxidante en cantidad de al menos 1,5 veces, referido a la masa de catalizador DMC.

55 Del mismo modo es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de poliuretanos, que presenta los siguientes pasos:

60 A) Obtención de alcoholes de poliéter según el procedimiento anterior,

B) Reacción de alcoholes de poliéter del paso A) con isocianatos y/o poliisocianatos para dar poliuretano.

En el ámbito de la presente invención se entiende por alcoholes de poliéter compuestos que presentan más de una funcionalidad de éter, y al menos una funcionalidad de alcohol. Los alcoholes de poliéter obtenidos mediante el procedimiento según la invención son apropiados preferentemente para la obtención de poliuretanos. Los alcoholes de poliéter se pueden obtener en la reacción de óxidos de alquileno con compuestos funcionalizados con OH (es decir, compuestos de OH saturados, u óxidos de alquileno oligo- o polimerizados ya con el compuesto de OH saturado). Los alcoholes de poliéter poseen preferentemente una funcionalidad de OH media de 1 a 8, de modo más preferentemente de 1,5 a 6,5, de modo especialmente preferente de 2 a 6. Por lo demás, los alcoholes de poliéter presentan preferentemente un índice de hidroxilo de 10 a 350 mg de KOH/g, de modo más preferente de 30 a 300 mg de KOH/g. La determinación del índice de hidroxilo se efectúa según métodos estándar, véase Römpp, Lexikon der Chemie, tomo 3, 10ª edición, página 1852, editorial Thieme, 1997). Los alcoholes de poliéter poseen preferentemente una viscosidad, determinada según DIN 53015 a 25°C, de 50 a 5000 mPas.

Los compuestos funcionalizados con OH en el ámbito de la invención son alcoholes saturados; los compuestos funcionalizados con OH apropiados son preferentemente alcoholes monovalentes, divalentes o polivalentes, alifáticos, aromáticos, lineales, cíclicos, de cadena lineal y/o ramificados, saturados, a modo de ejemplo etanol, propanol, alcoholes sacáricos o azúcares, como por ejemplo almidón hidrolizado y sirope de glucosa. Del mismo modo son apropiados hidroxi compuestos saturados, que contienen otras funcionalidades, como por ejemplo ácidos hidroxicarboxílicos, hidroxialdehídos, hidroxicetonas o aminoalcoholes, siendo apropiada, no obstante, la funcionalidad adicional para la catálisis DMC. La funcionalidad adicional presenta preferentemente impedimento estérico. En este contexto, impedimento estérico significa que al menos una, preferentemente ambas posiciones adyacentes de funcionalidad están substituidas con grupos alquilo y/o arilo. Un substituyente alquilo puede presentar preferentemente 1 a 16 átomos de carbono, puede ser saturado, lineal o cíclico, ramificado o no ramificado. En el ámbito de esta invención se emplean típicamente alcoholes con 2 a 8 grupos hidroxilo, preferentemente alcoholes alifáticos y cicloalifáticos con 2 a 8 átomos de carbono en la cadena de alquilo ramificada o no ramificada, o en el esqueleto cicloalifático. En el ámbito de la invención son especialmente preferentes alcoholes polifuncionales, seleccionados a partir del grupo que contiene glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, di- y tripentaeritrita, sorbita, sacarosa, etilenglicol y sus homólogos, como por ejemplo dietilenglicol, propilenglicol y sus homólogos, como por ejemplo dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3-, 2,3- y 1,4-butanodiol, así como pentano- y hexanodiol, como por ejemplo 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. Son apropiados tanto alcoholes de bajo peso molecular (es decir, que presentan 1 a 8 átomos de carbono), como también alcoholes de peso molecular más elevado. Los compuestos de OH igualmente apropiados en el ámbito de la invención son óxidos de alquileno ya oligomerizados o polimerizados con uno o más compuestos de OH. Tales compuestos de OH oligomerizados o polimerizados se pueden haber obtenido ya por separado con catalizadores diferentes a catalizadores DMC. Los compuestos de OH se pueden hacer reaccionar por separado o como mezcla con óxidos de alquileno, mezclas de óxido de alquileno conjuntamente, de manera sucesiva, en forma de bloques, o en adición estadística en presencia del catalizador DMC.

Junto con los compuestos de OH se pueden emplear también compuestos con H funcionales. Los compuestos con H funcionales son compuestos que presentan al menos un grupo funcional H, y que reaccionan con óxidos de alquileno u óxidos de polialquileno bajo catálisis DMC, sin desactivar el catalizador, y que están preferentemente saturados.

En principio se pueden emplear todos los óxidos de alquileno saturados apropiados para la catálisis DMC. Los óxidos de alquileno apropiados son, a modo de ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, así como sus mezclas. Preferentemente se emplean óxido de etileno y óxido de propileno, así como mezclas de los mismos.

Los óxidos de alquileno se pueden adicionar por separado o en forma de los denominados bloques, y en el caso de empleo de más de dos óxidos de alquileno diferentes en cualquier proporción de mezcla como bloques mixtos. Además, la proporción de mezcla de óxidos de alquileno durante la dosificación se puede variar tanto de manera discontinua, como también de manera continua durante la síntesis. En caso dado, una vez efectuado el activado, se pueden añadir con dosificación otros compuestos con OH funcionales paralelamente al óxido de alquileno, como se describe, a modo de ejemplo, en la DD 203734/735. En este caso, la síntesis de cadena de poliéter se puede ajustar al fin de empleo de alcoholes de poliéter. De este modo es preferente, en el caso de alcoholes de poliéter, que se deben emplear para espumas blandas en bloques de poliuretano, adicionar en el extremo de cadena un bloque que está constituido esencialmente, de modo preferente por completo, por óxido de propileno. En el caso de alcoholes de poliéter que se deben emplear para espumas blandas de poliuretano, es preferente adicionar en el extremo de cadena un bloque que está constituido esencialmente, de modo preferente por completo, por óxido de etileno.

En principio se pueden emplear igualmente compuestos saturados polimerizables con óxidos de alquileno, en tanto no presenten funcionalidades que inhiban o envenenen el catalizador DMC. Tales compuestos apropiados son, a modo de ejemplo, óxidos de olefina con 5 a 12 átomos de carbono no substituidos o substituidos, como por ejemplo substituidos con halógeno, oxetanos, lactonas y/o anhídridos, como por ejemplo metiloxetanos, caprolactona, anhídrido de ácido maleico y/o anhídrido de ácido ftálico.

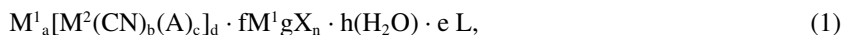
La reacción de óxidos de alquileno se puede desarrollar en condiciones habituales para la obtención de alcoholes de poliéter, como se describen, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos, tomo 7 "Polyurethane", editado por Günter Oertel, editorial Karl Hanser, Munich, 1993, 3ª edición, página 63 a 65. La obtención se lleva a cabo preferentemente bajo atmósfera de gas de protección, en especial bajo atmósfera de nitrógeno y/o argón.

ES 2 309 726 T3

La adición de óxidos de alquileo a compuestos con OH funcionales de bajo peso molecular y/o compuestos con H funcionales, alcoholes con 2 a 8 átomos de carbono, tiene lugar preferentemente a presiones en el intervalo de 1 a 20, en especial de 2 a 10 bar, y a temperaturas en el intervalo de 60 a 140°C, en especial de 80 a 130°C.

5 La iniciación de la reacción se indica mediante aumento de temperatura y presión. El tiempo de iniciación de la reacción se mide a partir de adición de reactivos hasta el momento en el que se alcanza un máximo de temperatura o máximo de presión, utilizándose el máximo que se presenta en primer lugar, un máximo de temperatura, o bien un máximo de presión, para la determinación del tiempo de iniciación.

10 En el ámbito de la invención se pueden emplear en principio todos los tipos de catalizadores DMC, como son conocidos por el estado de la técnica. Preferentemente se emplean catalizadores de cianuro metálico doble de la fórmula general (1):



15 significando

20 M^1 un ión metálico seleccionado a partir del grupo que contiene Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

M^2 un ión metálico seleccionado a partir del grupo que contiene Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} , siendo

25 M^1 y M^2 iguales o diferentes,

A un anión seleccionado a partir del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato,

30 X un anión seleccionado a partir del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato o nitrato,

L un ligando no miscible con agua, seleccionado a partir del grupo que contiene alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, polióteres, ésteres, ureas, amidas, nitrilos, sulfuros,

35 y siendo seleccionados

a, b, c, d, g y n de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto, y

40 e el índice de coordinación del ligando o 0,

f un número fraccionario o entero mayor o igual a 0,

h un número fraccionario o entero mayor o igual a 0.

45 Tales compuestos son conocidos generalmente, y se pueden obtener, a modo de ejemplo, según el procedimiento descrito en la EP-B1-0 862 947, reuniéndose la disolución acuosa de una sala metálica hidrosoluble con la disolución acuosa de un compuesto de hexacianometalato, en especial de una sal o de un ácido, y añadiéndose, en tanto sea necesario, un ligando hidrosoluble durante o tras la reunión.

50 Los catalizadores DMC se obtienen casi siempre como producto sólido, y se emplean como tal. Típicamente se emplea el catalizador como polvo o en suspensión. No obstante, del mismo modo se pueden aplicar otras formas de empleo de catalizadores conocidas por el especialista. En una forma de ejecución preferente el catalizador DMC se dispersa con un agente de suspensión inerte o no inerte, pudiendo ser el agente de suspensión, a modo de ejemplo, también el producto a obtener o un producto intermedio, mediante medidas apropiadas, como por ejemplo molturado. La suspensión obtenida de este modo, se emplea, en caso dado tras eliminación de fracciones de agua interferentes mediante métodos conocidos por el especialista, como por ejemplo rectificación, con o sin empleo de gases inertes, como por ejemplo nitrógeno y/o gases nobles. Los agentes de suspensión apropiados son, a modo de ejemplo, toluileno, xileno, tetrahidrofurano, acetona, 2-metilpentanona, ciclohexanona, así como alcoholes de poliéter según la invención y mezclas de los mismos. El catalizador se emplea preferentemente en una suspensión en un poliol, como se describe, a modo de ejemplo, en la EP-A-0 090 444.

En la síntesis de alcohol de poliéter según la invención se emplean típicamente 5 a 1000 ppm, de modo preferente 10 a 500 ppm de catalizador DMC, referido respectivamente a la masa de producto final a esperar.

65 Un agente antioxidante en el ámbito de la invención es uno o varios compuestos que es (son) apropiado(s) para la inhibición de la autooxidación de alcoholes de poliéter. Por lo tanto, agentes antioxidantes en el sentido de la invención son capturadores de radicales y/o agentes de descomposición de peróxido y/o desactivadores de iones metálicos. Típi-

camente, estos son compuestos como los que se emplean para el aumento de la estabilidad al almacenaje de alcoholes de poliéter. El agente antioxidante es preferentemente un compuesto orgánico. Los agentes antioxidantes en el ámbito de la invención son además compuestos que son apropiados para la síntesis de poliéter catalizada por DMC. Los agentes antioxidantes en el ámbito de la invención son uno o varios compuestos seleccionados a partir del grupo de

- (i) fenoles con impedimento estérico y/o
- (ii) hidroxilaminas N,N-disustituidas y/o
- (iii) aminas cíclicas y/o
- (iv) diarilaminas y/o
- (v) fosfitos y fosfonitos orgánicos y/o
- (vi) compuestos de hidracina N,N-sustituidos y compuestos de amida de ácido oxálico y/o
- (vii) lactonas.

Los compuestos del grupo (i) son, por ejemplo,

(i)a tocoferoles:

a modo de ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol, y mezclas de los mismos;

(i)b fenoles que están substituidos en al menos 2, preferentemente al menos en la posición 2 y 4 del anillo de fenol con restos alquilo, pudiendo ser los restos alquilo lineales, de cadena ramificada o cíclicos, y presentando preferentemente 1 a 16 átomos de carbono en cada caso. Tales fenoles son, por ejemplo, monofenoles trialquilados, como por ejemplo:

2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-iso-butilfenol, 2,6-di-ciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-octadecil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-ciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles lineales o ramificados en la cadena lateral, como por ejemplo 2,6-dinonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-undec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-heptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metil-tridec-1'-il)fenol, y mezclas de los mismos;

(i)c alquiltiolaquilfenoles:

a modo de ejemplo 2,4-di-octiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-di-octiltiometil-6-metilfenol, 2,4-di-octiltio-metil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol, y mezclas de los mismos;

(i)d tioéteres de difenoles, a modo de ejemplo compuestos en los cuales las unidades fenol portan respectivamente restos alquilo en 2 o 3 posiciones de anillo, pudiendo ser los restos alquilo lineales, de cadena ramificada o cíclicos, y presentando preferentemente 1 a 16 átomos de carbono en cada caso, como por ejemplo: 2,2'-tio-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-buti-3-metilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tio-bis-(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)disulfuro, y mezclas de los mismos;

(i)e alquilidenbisfenoles, a modo de ejemplo compuestos en los que las unidades fenol portan respectivamente restos alquilo en 2 o 3 posiciones de anillo, pudiendo ser los restos alquilo lineales, de cadena ramificada o cíclicos, y presentando preferentemente 1 a 16 átomos de carbono en cada caso, y pudiendo portar otros substituyentes, como por ejemplo 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilen-bis(6-terc-butil-4-butilfenol), 2,2'-metilen-bis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-ciclohexilfenil), 2,2'-metilen-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilen-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etiliden-bis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilen-bis[6-(α -metilbencil)4-nonilfenol], 2,2'-metilen-bis[6-(α , α -dimetilbencil)4-nonilfenol], 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1,-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilenglicol-bis-[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil) butirato, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano, así como, a modo de ejemplo, metil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato, octadecil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato, amida de ácido N,N'-hexametilen-bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocínámico), tetraquis-[metilen-ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-hidrocínámico]metano, 2,2'-oxamido-bis[etil-3(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, tris-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, y mezclas de los mismos;

ES 2 309 726 T3

Compuestos del grupo (ii) son, por ejemplo:

N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-he-
xadecil-N-octadecilhidroxil-amina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina de
aminas grasas de sebo hidrogenadas, y mezclas de las mismas.

Compuestos del grupo (iii) son, por ejemplo:

aminas secundarias cíclicas alquiladas en posición adyacente respecto a la funcionalidad de nitrógeno, como por ejemplo piperidinas alquiladas, como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, N-metil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis
(N-metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, y mezclas de los mismos y/o

Compuestos del grupo (iv) son, por ejemplo:

difenilaminas, butildifenilaminas, octildifenilaminas, N-alildifenilaminas, 4-isopropioxi-N,N-difenilamina, 4-dimetilbencil-N,N-difenilamina, N-fenil-2-naftilamina, N-fenil-1-naftilamina y mezclas de los mismos.

Compuestos del grupo (v) son, por ejemplo:

alquil- y/o arilfosfitos y -fosfonatos, como por ejemplo trifenilfosfito, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris(nonilfenil)fosfito, trilaurilfosfito, trioctadecilfosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, difosfito de diisodecil-pentaeritrita, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritrita, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritrita, difosfito de bis-isodeciloxipentaeritrita, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritrita, difosfito de bis(2,4,6-tri-terc-butilfenil)pentaeritrita, trifosfito de triestearilsorbita, difosfito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-di-
ben-zo[d,g]-1,3,2-dioxafosfina, 6-flúor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo [d,g]-1,3,2dioxafosfo-
cina, bis(2,4-dit-terc-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilfosfito, y mezclas de los mismos.

Compuestos del grupo (vi) son, por ejemplo:

derivados de hidracina N,N'-substituidos o disubstituidos, diamidas de ácido oxálico ariladas y/o derivados de salicilo arilados, como por ejemplo:

Diamida de ácido N,N'-difeniloxálico, N-salicilal-N'-saliciloilhidrazina, N,N'-bis(saliciloil)-hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil) hidracina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, dihidrazida de ácido bis(benciliden)oxálico, oxanilida, dihidrazida de ácido isoftálico, bis-fenilhidrazina de ácido sebácico, dihidracida de ácido N,N'-diacetiladípico, dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloiloxálico, dihidrazida de ácido N,N'-bis-saliciloiltiopropiónico, y mezclas de las mismas.

Compuestos del grupo (vii) son, por ejemplo, las benzofuranonas, como se describen, en la EP-A1-1 291 384 o la EP-B1-0 644 190.

El agente antioxidante se puede emplear de una vez o por etapas. Del mismo modo es posible emplear varios agentes antioxidantes por separado, por etapas, o de una vez. Del mismo modo es apropiado un agente antioxidante que presenta mezclas de compuestos dentro de uno de los grupos (i) a (viii), así como de mezclas de compuestos de diferentes grupos en cada caso.

Son preferentes agentes antioxidantes que se pueden separar con facilidad en el proceso de elaboración y/o que son apropiados para la síntesis de poliuretano, por lo cual pueden permanecer en el alcohol de poliéter, y el procedimiento se puede llevar a cabo sin paso de elaboración para la eliminación del agente antioxidante.

La adición del agente antioxidante se efectúa antes de la reacción catalizada por DMC de óxidos de alquileo con el compuesto o los compuestos de OH. La adición se efectúa preferentemente antes de llevar a cabo pasos de procedimiento en los que se puede presentar una carga térmica de más de 50°C -tanto debido a calentamiento externo, como también debido a calores liberados-; estos son especialmente: la adición de óxido de alquileo y la reacción de óxido de alquileo con compuesto de OH. La adición de agente antioxidante se efectúa inmediatamente antes de la introducción del compuesto de OH.

El agente antioxidante se puede emplear en una cantidad de 10 a 4000 ppm por compuesto, preferentemente de 20 a 3000 ppm por compuesto, referido a la masa de alcohol de poliéter a obtener. El agente antioxidante se emplea en suma en una cantidad mayor que el catalizador DMC, refiriéndose "cantidad" a la masa de catalizador. Es preferente una

proporción másica de agente antioxidante respecto a catalizador DMC mayor que 1, referido a la masa de catalizador empleado. Es preferente el empleo de al menos 1,5 veces, es aún más preferente el empleo de 1,5 a 1000 veces, en la mayor parte de los casos es preferente el empleo de 2 a 500 veces la cantidad de agente antioxidante, referida a la masa de catalizador empleado.

En caso dado, para el almacenaje y elaboración subsiguiente de productos se pueden añadir agentes antioxidantes adicionales y/o diferentes en las cantidades habituales conocidas por el especialista.

Los alcoholes de poliéter obtenidos según la invención se pueden emplear preferentemente para la obtención de poliuretanos, por ejemplo en forma de espumas duras o blandas, masas fundidas, revestimientos o reticulantes. La obtención de poliuretanos se puede efectuar según procedimientos conocidos en sí mediante reacción de alcoholes de poliéter con isocianatos o poliisocianatos, como se describe, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos, tomo VII, "Polyurethane", 3ª edición, 1993, editado por Dr. G. Oertel (editorial Carl Hanser Munich). Según las propiedades de poliuretanos deseadas es posible emplear los alcoholes de poliéter según la invención por separado o junto con otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. A los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, que se pueden emplear junto con los alcoholes de poliéter con poliisocianatos según la invención, pertenecen alcoholes de poliéster, así como, en caso dado, alcoholes bi- o polifuncionales y aminas con un peso molecular en el intervalo entre 62 y 1000 g/mol, los denominados prolongadores de cadena y reticulantes. Además se pueden emplear catalizadores, agentes propulsores, así como los agentes auxiliares habituales y/o aditivos.

La invención se explicará más detalladamente en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

Se añadieron 10 g de un polipropilenglicol con un peso molecular (M_w) a 400 g/mol, a continuación llamado PPG 400, a 0,03 g de un catalizador DMC (correspondiente a 150 ppm), obtenido según el ejemplo 1 de la EP-B1-0 862 947, y se dispersó 5 minutos con un aparato de dispersión tipo Ultra-Turrax T25 de la firma IKA para dar un concentrado. Se añadieron otros 120 g de PPG 400, y se homogeneizó durante 5 minutos de nuevo con Ultra-Turrax. A continuación se evacuó esta mezcla de PPG 400/DMC en un autoclave de agitación 2 horas a 100°C y a 3 mbar. A continuación se añadieron con dosificación a 130°C 70 g de óxido de propileno. Tras el aumento de la temperatura y la presión se registraron los máximos, y de los mismos se extrajo el tiempo de iniciación de la reacción, que sirve simultáneamente como valoración para la actividad catalítica. Como momento para la determinación del tiempo de iniciación se seleccionó el momento en el que se alcanzó un primer máximo (de temperatura, o bien de presión). Tras la reacción completa de óxido de propileno, identificable en el descenso de presión a un nivel constante, se descargó del autoclave el alcohol de poliéter tras un inertizado con nitrógeno, y se analizó.

Ejemplo 2

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,2 g (1000 ppm) de (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, BHT) inmediatamente tras la fase de evacuación.

Ejemplo 3

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,2 g (1000 ppm) de BHT antes de la fase de evacuación.

Ejemplo 4

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,2 g (1000 ppm) de α -tocoferol tras la fase de evacuación.

Ejemplo 5

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,1 g (500 ppm) de N,N-dihexadecilhidroxilamina tras la fase de evacuación.

Ejemplo 6

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,1 g (500 ppm) de trifenilfosfíto tras la fase de evacuación.

ES 2 309 726 T3

Ejemplo 7

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,1 g (500 ppm) de diamida de ácido N,N-difeniloxálico.

Ejemplo 8

(Ejemplo comparativo)

Puesta en práctica como en el ejemplo 1, excepto que la reacción se llevó a cabo con 0,005 g (25 ppm) de catalizador DMC.

Ejemplo 9

Puesta en práctica como en el ejemplo 8, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,05 g (250 ppm) de BHT inmediatamente tras la fase de evacuación.

Ejemplo 10

Puesta en práctica como en el ejemplo 8, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,05 g (250 ppm) de BHT antes de la fase de evacuación.

Ejemplo 11

Puesta en práctica como en el ejemplo 8, excepto que se añadió a la mezcla de reacción 0,01 g (50 ppm) de BHT inmediatamente tras la fase de evacuación.

Ejemplo 12

(Ejemplo comparativo)

Se mezclaron 3200 g de un propoxilato de glicerina con un peso molecular medio de aproximadamente 1000 g/mol en un reactor de caldera de agitación de 20 l con 11 g de una suspensión de catalizador DMC al 5,53%, y se deshidrató a 120°C y un vacío de aproximadamente 40 mbar hasta que el contenido en agua se situaba por debajo de un 0,02%. A continuación se añadieron con dosificación aproximadamente 400 g de óxido de propileno, y se esperó el comienzo de la reacción, lo que era identificable después de 21 minutos en un aumento de temperatura breve y un rápido descenso de la presión del reactor. A continuación se añadieron con dosificación a la misma temperatura 16450 g de una mezcla constituida por 14910 g de óxido de propileno y 1940 g de óxido de etileno en un intervalo de tiempo de aproximadamente 2,5 horas. Una vez alcanzada una presión de reactor constante se destilaron monómeros no transformados y otros componentes volátiles en vacío, y se descargó el producto. El alcohol de poliéter incoloro obtenido poseía los siguientes valores característicos: índice de OH: 49,4 mg de KOH/g, índice de ácido 0,053 mg de KOH/g, contenido en agua 0,011%, viscosidad (25°C): 716 mPas, Mw: 4704 g/mol, D: 1,381.

Ejemplo 13

Puesta en práctica como en el ejemplo 12, excepto que se añadieron a la mezcla de reacción 10 g de BHT (500 ppm, referido a la cantidad final) tras el inertizado. El comienzo de reacción se pudo registrar ya después de 3 minutos. El alcohol de poliéter incoloro obtenido poseía los siguientes valores característicos: índice de hidroxilo (índice de OH): 48,2 mg KOH/g, índice de ácido: 0,027 mg de KOH/g, contenido en agua: 0,009%, viscosidad (25°C): 543 mPas, peso molecular (M_w) 3844 g/mol, densidad (D): 1,101.

ES 2 309 726 T3

Los resultados de los ejemplos 1 a 11 se muestran en la tabla 1:

TABLA 1

Ejemplo	Cantidad de DMC [ppm]	Estabilizador	Cantidad [ppm]	Tiempo de iniciación (min)
1	150	-	-	14
2	150	BHT	1000	4
3	150	BHT	1000	5
4	150	Alfa-tocoferol	1000	5
5	150	Dihexadecilhidroxilamina	500	7
6	150	Trifenilfosfito	500	4
7	150	Diamida de ácido difeniloxálico	2000	2
8	25	-	-	27
9	25	BHT	250	6
10	25	BHT	250	5
11	25	BHT	50	10

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de alcoholes de poliéter mediante reacción de óxidos de alquileo saturados con al menos un compuesto de OH saturado, o un óxido de alquileo oligo- o polimerizado con el compuesto de OH saturado en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC), añadiéndose un agente oxidante antes de la reacción, empleándose más agente antioxidante que catalizador DMC (referido a la masa de catalizador DMC empleado), **caracterizado** porque el agente antioxidante se añade inmediatamente antes de la adición de óxido de alquileo.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, empleándose el agente antioxidante en suma en una cantidad de al menos 1,5 veces, referida a la masa de catalizador DMC empleado.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, seleccionándose el agente antioxidante a partir del grupo de fenoles con impedimento estérico, de hidroxilaminas N,N-disustituidas, de aminas secundarias cíclicas con impedimento estérico, de diarilaminas, de derivados de ácido fosfónico orgánicos, de compuestos de hidracina N,N-sustituidos, de compuestos de amida de ácido oxálico, de benzofuranos y de lactonas.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, empleándose el agente antioxidante en una concentración de 7 a 4000 ppm, referida a la masa de alcohol de poliéter a obtener.

5 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, ascendiendo la cantidad de catalizador de cianuro metálico doble a 5 a 1000 ppm, referida a la masa de alcohol de poliéter a obtener.

25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, obteniéndose alcoholes de poliéter que presentan un índice de hidroxilo de 10 a 350 mg de KOH/g.

30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, obteniéndose alcoholes de poliéter que presentan una funcionalidad de OH de 1 a 8.

8. Procedimiento para la obtención de poliuretanos, que presenta los siguientes pasos:

A) Obtención de alcoholes de poliéter según un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7,

35 B) Reacción de alcoholes de poliéter del paso A) con isocianatos y/o poliisocianatos para dar poliuretanos.

40

45

50

55

60

65