



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 220 739**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01915290 .9**

96 Fecha de presentación : **22.02.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1259560**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.11.2002**

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

30 Prioridad: **24.02.2000 DE 100 08 635**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.12.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **18.07.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **18.07.2011**

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

72 Inventor/es: **Ostrowski, Thomas;**
Harre, Kathrin;
Grosch, Georg, Heinrich;
Höppner, Gerd;
De Vocht, Peter;
Leys, Dirk;
Winkler, Jürgen y
Bauer, Stephan

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

ES 2 220 739 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de polieterpolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de polieterpolioles.

5 Se ponen a disposición polieterpolioles en gran volumen, en especial, para la obtención de espumas de poliuretano. Los procedimientos de obtención de polieterpolioles conocidos se efectúan generalmente a partir de óxidos de alquileo en presencia de un iniciador de cadena corta bajo empleo de diferentes catalizadores, como bases, hidróxidos de capa doble hidrofobizados, sistemas ácidos o ácidos de Lewis, compuestos órgano metálicos, o compuestos de complejos de cianuro multimetálico.

10 Los catalizadores de complejo de cianuro multimetálico heterogéneo son catalizadores altamente selectivos y activos, que son apropiados especialmente para la obtención de polieterpolioles de espuma blanda, en los que se debe alcanzar un peso molecular elevado, y en los que son necesarios tiempos de oxalquilados largos. Mediante el empleo de catalizadores de complejo de cianuro multimetálico se pueden reducir los costes de obtención, y se puede obtener simultáneamente polieterpoliol altamente valioso, que se puede elaborar de modo subsiguiente para dar espumas de poliuretano pobres en olor, y con ello altamente valiosas. Por la literatura se conoce que apenas se presentan reacciones secundarias, que podrían conducir a la formación de sustancias odoríferas y componentes insaturados.

15 Sin embargo, la actividad elevada tiene por consecuencia que el calor de reacción ya no se puede descargar en reactores convencionales. Si se lleva a cabo la obtención de polieterpoliol catalizada por complejo de cianuro multimetálico en calderas de agitación estándar, las velocidades de dosificación de óxido de alquileo están limitadas por el rendimiento de descarga de calor del cambiador de calor.

20 La US 5,811,595 propone un reactor entremezclado de manera ideal con uno o dos cambiadores de calor. Se introduce por alimentación el polieterpoliol en la corriente de circulación del cambiador de calor, el óxido de etileno en el reactor. A través de una tobera se consigue un mezclado de óxido de etileno para la fase líquida.

25 En este procedimiento es desventajosa la elevada cantidad de trasiego, que es necesaria para el mantenimiento de altas capacidades de descarga de calor, así como el peligro de deterioro mecánico del catalizador heterogéneo a través de la bomba. Además se introduce el óxido de etileno, altamente reactivo, en el reactor, en el que la descarga de calor es muy eficiente, debido a los serpentines refrigerantes empleados, en especial en el caso de grados de carga reducidos, debido a la reducida superficie de intercambio. Los sobrecalentamientos debidos a la elevada velocidad de reacción son las consecuencias que pueden conducir al deterioro del producto. Esto se puede identificar debido al mal entremezclado en la reserva. Si bien en la reserva están previstos serpentines tubulares para el enfriamiento, no obstante, estos son muy ineficaces en el caso de grados de carga reducidos, debido a la reducida superficie de intercambio.

35 La EP 850 954 describe un procedimiento en el que la reacción tiene lugar en el espacio gasométrico por encima del líquido. Se bombea el polieterpoliol en circuito a través de un cambiador de calor y se alimenta a través de toberas. Esto tiene por consecuencia una superficie de líquido elevada. Paralelamente se añaden con dosificación óxido de etileno y polieterpoliol a través de toberas. La gran superficie provoca un buen intercambios de sustancias, y por consiguiente velocidades de reacción elevadas.

40 Debido a la velocidad de reacción elevada, que se puede alcanzar con este procedimiento, son de esperar temperaturas elevadas locales en las gotitas aisladas, que tienen por consecuencia de nuevo deterioros de producto. Además, tampoco en este caso es inofensiva la elevada cantidad de trasiego necesaria para la descarga de calor para el catalizador de complejo de cianuro multimetálico dispersado de manera heterogénea; no se puede excluir el peligro de deterioros.

45 La fase gaseosa aumentada artificialmente constituye además un potencial de peligro, en especial en el caso de etoxilado, ya que se presenta óxido de alquileo libre en la fase gaseosa. El óxido de etileno tiende a la descomposición en fase gaseosa, que puede conducir a la explosión del reactor. En el caso de introducción de polieterpoliol u óxido de etileno en el líquido, por el contrario, es de esperar una reacción rápida de óxido de alquileo debido al complejo de cianuro multimetálico presente.

50 Por la EP-B-0 633 060 es conocido un reactor para reacciones gas-líquido con un dispositivo agitador central, alrededor del cual están dispuestas placas cambiadora de calor circuladas por un agente cambiador de calor, en un ángulo de 0 a 70°C en el sentido de giro del agitador respecto al radio del reactor. Mediante la descarga de calor directa en el lugar de su producción se puede asegurar una productividad elevada, una calidad de producto elevada, así como un consumo de catalizador reducido. En especial se propuso el reactor de la EP-B-0 633 060

para reacciones de hidrogenado catalíticas fuertemente exotérmicas.

5 La DE-A-19809539 describe un procedimiento para la obtención de polieterpolioles mediante reacción de iniciadores con óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de complejo de cianuro multimetálico fijado en un tubo de catalizador en un reactor de caldera de agitación, conduciéndose la mezcla de reacción en circuito por medio de una bomba a través de un cambiador de calor situado exteriormente.

Era tarea de la invención poner a disposición un procedimiento, sencillo desde el punto de vista de la instalación, para la obtención de polieterpolioles en presencia de catalizadores de complejo de cianuro multimetálico bajo mejora del rendimiento espacio-tiempo, así como su presión de calentamientos locales, y reacciones secundarias, que se desarrollan de manera intensificada de este modo, es decir, garantizando una calidad de producto elevada.

10 La solución parte de un procedimiento para la obtención de polieterpolioles mediante reacción de dioles o polioles con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de complejo de cianuro multimetálico suspendido que se obtuvo en un proceso de dos etapas, según el cual se obtuvo en primer lugar un ácido hexacianocobáltico exento de álcali, y a continuación el catalizador de complejo de cianuro multimetálico suspendido mediante precipitación, en un reactor de caldera de agitación.

15 La invención está caracterizada porque se conduce la mezcla de reacción en circuito por medio de una bomba a través de un cambiador de calor situado exteriormente.

20 Se sabe que la obtención de polieterpoliol catalizada por KOH, es decir, catalizada por vía homogénea, se puede llevar a cabo en un reactor de caldera de agitación con cambiador de calor situado exteriormente. La descarga de calor en el cambiador de calor situado exteriormente conduce a que no esté predeterminada ninguna limitación de superficies de cambiador de calor a través de las dimensiones del reactor.

En el caso de empleo de un catalizador heterogéneo suspendido, a modo de ejemplo un catalizador de complejo de cianuro multimetálico, correspondiente al procedimiento de la presente invención, no obstante, son de esperar problemas respecto al depósito de catalizador en el cambiador de calor y en los circuitos de circulación, así como un deterioro mecánico del catalizador a través de la guía de circulación.

25 No obstante, sorprendentemente se determinó que no tuvo lugar un depósito de catalizador fino en el circuito de trasiego o en el cambiador de calor.

Además, a pesar de las elevadas velocidades de trasiego, no se observó un deterioro mecánico del catalizador como consecuencia de procesos de cizallamiento entre los compartimentos de circulación de la bomba, que hubieran sido de esperar para un catalizador heterogéneo suspendido.

30 Respecto a los reactores de caldera de agitación empleables no hay limitaciones. Preferentemente se emplean reactores verticales, en especial cilíndricos, preferentemente con agitador central. Se alimenta los eductos a la mezcla de reacción líquida en la caldera de agitación. Se conduce la mezcla de reacción en circuito por medio de una bomba a través de un cambiador de calor situado exteriormente.

Para la guía de circulación de la mezcla de reacción se pueden emplear diferentes tipos de bomba.

35 De modo especialmente preferente, a tal efecto se emplea una bomba de husillo helicoidal. En el caso de este tipo de bomba, mediante la configuración de perfil especial de los flancos de rosca, los husillos forman cámaras hermetizadas, cuyo contenido se desplaza axialmente, y de manera completamente continua, del lado de succión respecto al lado de presión de las bombas, en el caso de giro de los husillos. Las bombas de husillo helicoidal tienen la ventaja de que su rendimiento de transporte es sensiblemente independiente de la viscosidad, que se modifica en el desarrollo de la reacción. De este modo se puede garantizar una descarga de calor suficiente en cualquier momento de la reacción.

40 Respecto al cambiador de calor situado exteriormente no existen limitaciones en principio. De modo especialmente preferente, el cambiador de calor está configurado en placas o espirales. En este caso, los cambiadores de calor en espiral tienen la ventaja de someter a menor carga mecánica al catalizador. Por lo tanto, también se emplea este tipo de cambiador de calor para la obtención de dispersiones.

45 La velocidad de transporte de la bomba se ajusta preferentemente de modo que el contenido del reactor se conduzca 5 a 100 veces por hora, preferentemente 20 a 50 veces por hora en el circuito. La concentración del catalizador de complejo de cianuro multimetálico en la mezcla de reacción se ajusta preferentemente en un intervalo, referido a la cantidad de producto total, producida en el reactor, de más de 250 ppm, preferentemente más de 100 ppm, de modo especialmente preferente más de 50 ppm. De modo especialmente preferente, el

procedimiento se lleva a cabo en régimen semicontinuo, es decir, se disponen iniciador y catalizador, y se dosifican los óxidos de alquileo en el reactor. Se descarga el calor del reactor para poder controlar la temperatura de reacción.

5 La reacción se efectúa preferentemente a temperaturas en el intervalo de 80 a 200°C, y a una presión de 1 a 100 bar.

De modo especialmente preferente, se lleva a cabo la reacción a una temperatura en el intervalo de 90 a 160°C, y a una presión de 2 a 20 bar.

Con respecto a los catalizadores de complejo de cianuro multimetálico empleables no existen limitaciones en principio; se pueden emplear formas amorfas, pero de modo preferente parcialmente cristalinas o cristalinas.

10 El catalizador de complejo de cianuro multimetálico empleado es de tipo cinc-cobalto.

15 Mediante introducción de energía de agitación se alcanzó un entremezclado intensivo de todos los componentes. La disposición de cambiador de calor situada exteriormente, y la elevada cantidad de fluido de circulación, condujeron a una ausencia de gradiente de temperatura de reacción casi completa a través del reactor. Mediante supresión de sobrecalentamientos locales se inhibieron claramente reacciones secundarias, y se evitó sensiblemente un desactivado de catalizador.

Debido a la buena descarga de calor, y a las elevadas velocidad de dosificación de óxido de alquileo, posibles de este modo, se alcanzaron rendimientos espacio-tiempo elevados.

20 Es especialmente ventajoso que, en el caso de empleo de un reactor de caldera de agitación según la invención, con cambiador de calor situado exteriormente, se puede alcanzar una viscosidad de producto más reducida frente a un producto que se obtuvo en un reactor de caldera de agitación convencional con serpentines refrigerantes situados interiormente, o con refrigeración de camisa. En el caso de empleo de una caldera de agitación con cambiador de calor situado exteriormente se obtuvo un polieterpoliol con una viscosidad de 595 mPas, por el contrario, en el caso de un procedimiento en una caldera de agitación con refrigeración de camisa, bajo condiciones inalteradas por lo demás, se obtuvo un polieterpoliol de una viscosidad de 827 mPas. Además, en el caso de
25 empleo de un reactor de caldera de agitación con cambiador de calor situado exteriormente, se observó una distribución de peso molecular simétrica. No se pudieron observar componentes de peso molecular elevado. Mediante el empleo del reactor de caldera de agitación con cambiador de calor situado exteriormente se pudieron reducir los contenidos en componentes insaturados de 0,061 a 0,005 meq/g, y el contenido en cicloacetal de 6 a 0,04 ppm.

30 A continuación se explica más detalladamente la invención por medio de ejemplos de ejecución:

Se determinó la viscosidad según DIN 51 550.

35 La determinación del contenido en componentes insaturados se efectuó a través de índice de yodo. A tal efecto, en un primer paso de reacción se bromaron las fracciones insaturadas, se hizo reaccionar bromo con disolución de yoduro potásico bajo precipitación de yodo. El contenido en componentes insaturados en miliequivalentes/g (meq/g) resultó mediante titración del yodo precipitado con disolución de tiosulfato.

Se determinó el contenido en cicloacetal mediante análisis por Headspace-GC-MS a una temperatura de programa de 130°C, siguiéndose la traza másica de m/e = 130.

Ejemplo comparativo 1.

40 Se obtuvo un polieterpoliol alcoxilándose un prepolímero de óxido de polipropileno con un peso molecular medio de 400 g/mol con óxido de propileno. El empleo de KOH como catalizador de un reactor de caldera de agitación con serpentines refrigerantes situados anteriormente, condujo a una distribución de peso molecular simétrica, o a fracciones de peso molecular elevado. Resultó una viscosidad de producto elaborado (neutralizado) de 495 mPas (25°C), un contenido en componentes insaturados de 0,061 meq/g, y un contenido en cicloacetal de 1,7 ppm. Se alcanzó un rendimiento espacio-tiempo de 105 kg/m³/h.

45 Ejemplo comparativo 2.

Se repitió la misma síntesis que en el ejemplo comparativo 1 en un reactor de caldera de agitación con serpentines refrigerantes situados externamente. La distribución de peso molecular era simétrica también en este caso, aunque se identificaron componentes de peso molecular elevado. La viscosidad del producto elaborado (neutralizado) se

situaba en 503 mPas (25°C). Se determinó el contenido en componentes insaturados en 0,060 meq/g, y el contenido en cicloacetato en 1,75 ppm. Se alcanzó un rendimiento espacio-tiempo de 115 kg/m³/h.

Ejemplo comparativo 3.

5 En lugar del catalizador de KOH, se empleó un catalizador de complejo de cianuro multimetálico de tipo Zn-Co, que se obtuvo en un proceso de dos etapas, obteniéndose en primer lugar el ácido, y a continuación el catalizador mediante precipitación. A tal efecto se cargaron 7 litros de intercambiador ácido fuerte, que se encontraba en forma sódica, y precisamente Amberlite® 252 Na de la firma Rohm & Haas, en una columna de intercambio con la longitud de 1 m, y el volumen de 7,7 litros. A continuación se transformó el intercambiador iónico en la forma ácida, conduciéndose ácido clorhídrico al 10 % a través de la columna de intercambio con una velocidad de 2 volúmenes de lecho por hora durante 9 horas, hasta que el contenido en sodio en la descarga era < 1 ppm. A continuación se lavó el intercambiador iónico con agua. Se utilizó el intercambiador iónico regenerado para obtener un ácido hexacianocobáltico esencialmente exento de álcali. A tal efecto se condujo una disolución 0,24 molar de hexacianocobaltato potásico en agua, con una velocidad de un volumen de lecho por hora, a través del intercambiador iónico. Después de 2,5 volúmenes de lecho se cambió de la disolución de hexacianocobaltato potásico a agua. Los 2,5 volúmenes de lecho obtenidos tenían en media un contenido de un 4,5 % en peso de ácido hexacianocobáltico y contenidos en álcali < 1 ppm.

20 Para la obtención del catalizador se dispusieron a continuación 8.553,5 g de disolución de acetato de cinc (contenido en acetato de cinc dihidrato: 8,2 % en peso, contenido en Pluronic® PE 6200, es decir, un copolímero en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, que se emplea para el control de la morfología de cristal, un 1,3 % en peso) en un reactor de 20 litros, y se calentó a 60°C bajo agitación. A continuación se añadieron 9.956 g de disolución de ácido hexacianocobáltico (contenido en cobalto 9 g/l, contenido en Pluronic® PE 6200 1,3 % en peso) en el intervalo de 20 minutos a 60°C, bajo agitación continua. Se agitó de modo subsiguiente 60 minutos más a 60°C la suspensión obtenida. A continuación se separó por filtración el producto sólido obtenido de este modo, y se lavó con el séxtuplo del volumen de torta. A continuación se dispersó la torta de filtración húmeda en polipropilenglicol de peso molecular 400 g/mol.

25 Se empleó la dispersión obtenida de este modo como catalizador. Se llevó a cabo la reacción en un reactor de caldera de agitación con refrigeración de camisa. Tras la adición de catalizador se deshidrató y propoxiló 1 hora en vacío. Resultó una distribución de peso molecular simétrica, o componentes de peso molecular elevado. La viscosidad ascendía a 827 mPas a 25°C. El contenido en componentes insaturados ascendía únicamente a 0,0062, y el contenido en cicloacetato a 0,05 ppm. El rendimiento espacio-tiempo alcanzado ascendía a 220 kg/m³/h.

Ejemplo 1.

35 Se repitió el ejemplo comparativo 3, pero en un reactor de caldera de agitación con cambiador de calor situado externamente. Resultó, como en el ejemplo comparativo 3, una distribución de peso molecular completamente simétrica sin componentes de peso molecular elevado. La viscosidad ascendía a 595 mPas a 25°C. El contenido en componentes insaturados ascendía a 0,0061, y el contenido en cicloacetato ascendía a 0,04 ppm. El rendimiento espacio-tiempo alcanzado ascendía a 290 kg/m³/h. Por consiguiente, mediante empleo de un cambiador de calor situado externamente se alcanzó un rendimiento espacio-tiempo más elevado, y simultáneamente una mejora de la calidad de producto.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de polieterpolioles mediante reacción de dioles o polioles con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos, en presencia de un catalizador de complejo de cianuro multimetálico suspendido de tipo Zn-Co que se obtuvo en un proceso de dos etapas, según el cual se obtuvo en primer lugar un ácido hexacianocobáltico exento de álcali, y a continuación el catalizador de complejo de cianuro multimetálico suspendido mediante precipitación, en un reactor de caldera de agitación, conduciéndose la mezcla de reacción en circuito por medio de una bomba a través de un cambiador de calor externo.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la bomba es una bomba de husillo helicoidal.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la velocidad de transporte de la bomba está ajustada de modo que se conduce en circuito el contenido del reactor 5 a 100 veces, preferentemente 20 a 50 veces por hora.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo el procedimiento en régimen semicontinuo.
- 15 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a una temperatura en el intervalo de 80 a 200°C, y a una presión en el intervalo de 1 a 100 bar.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción a una temperatura en el intervalo de 90 a 160°C, y a una presión de 2 a 20 bar.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador de complejo de cianuro multimetálico es sensible o completamente cristalino.