



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 535**

51 Int. Cl.:
B01J 27/26 (2006.01)
C10G 65/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **98912425 .0**
96 Fecha de presentación : **02.03.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **0968055**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2000**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de catalizadores con cianuro de metal doble.**

30 Prioridad: **13.03.1997 US 816611**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.11.2009

73 Titular/es: **BAYER ANTWERPEN N.V.**
Haven 507, Scheldelaan 420
2040 Antwerpen, BE

72 Inventor/es: **Combs, George;**
Hinney, Harry, R. y
Bowman, Paul, T.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 328 535 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 de fabricación de catalizadores con cianuro de metal doble.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a catalizadores de metal doble con cianuro (DMC) y a procedimientos para la preparación de los mismos. En concreto, la invención se refiere a procedimientos para preparar catalizadores DMC mejorados básicamente no cristalinos controlando la alcalinidad de la sal metálica usada para preparar el catalizador.

10 **Antecedentes de la invención**

Los complejos con cianuro con metal doble son catalizadores muy conocidos en la polimerización de epóxidos. Estos catalizadores activos proporcionan polioles poliéter que tienen una baja insaturación en comparación con polioles similares preparados usando catalizadores básicos (como KOH). Los catalizadores se pueden usar para preparar muchos productos poliméricos, incluyendo polioles poliéter, polioles poliéster y polioles poliéster. Estos polioles son útiles para recubrimientos de poliuretano, elastómeros, sellantes, espumas y adhesivos.

Los catalizadores DMC generalmente se preparan haciendo reaccionar disoluciones acuosas de sales metálicas y sales metálicas de cianuro para formar un precipitado del compuesto DMC. En la preparación de los catalizadores se incluye un agente complejante orgánico de bajo peso molecular, generalmente un éter o un alcohol. El agente complejante orgánico es necesario para una actividad catalítica propicia. La preparación de catalizadores DMC típicos se describe, por ejemplo, en las patentes estadounidenses nº 3.427.256, 3.829.505 y 5.158.922.

25 Durante décadas se han usado catalizadores con un grado relativamente elevado de cristalinidad para la preparación de polímeros epoxídicos. El catalizador más popular contenía un agente complejante orgánico (generalmente DME), agua, una sal metálica en exceso (generalmente cloruro de cinc) y el compuesto DMC. Se pesaba que la actividad, mayor que la actividad disponible con el estándar comercial (KOH), para la polimerización de epóxidos era adecuada. Posteriormente se estimó que catalizadores más activos serían valiosos para la comercialización exitosa de polioles preparados con catalizadores DMC.

Las recientes mejoras en la tecnología de los catalizadores DMC han proporcionado catalizadores con una actividad excepcional para la polimerización de epóxidos. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 5.470.813 describe catalizadores básicamente amorfos o no cristalinos que tienen una actividad mucho mayor en comparación con los catalizadores DMC anteriores. Otros catalizadores DMC muy activos incluyen, además de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 80% en peso de un poliéter tal como un polioliol polioxipropileno (véase patentes estadounidenses nº 5.482.908 y 5.545.601). Más recientemente se han descrito catalizadores DMC que incorporan un polímero funcionalizado distinto de un poliéter (véase patente estadounidense nº 5.714.428). Los catalizadores DMC de alta actividad generalmente son básicamente no cristalinos, como se pone de manifiesto mediante los patrones de difracción de rayos X en polvo, que carecen de muchas líneas nítidas. Los catalizadores son suficientemente activos como permitir su uso a concentraciones muy bajas, a menudo tan bajas como para que no haya necesidad de eliminar el catalizador del polioliol. El documento EP-A-0755716 desvela catalizadores de complejos de metal doble con cianuro (DMC) de elevada actividad que, a diferencia de otros catalizadores DMC de elevada actividad, son básicamente cristalinos, comprenden un compuesto DMC, un agente complejante orgánico y una sal metálica, en los que el catalizador contiene menos de aproximadamente 0,2 moles de la sal metálica por mol de compuesto DMC.

Incluso los mejores catalizadores DMC conocidos se podrían mejorar. Es deseable crear catalizadores con aún mayor actividad. Además, se necesitan catalizadores que proporcionen productos de polioles con menor viscosidad, menor grado de insaturación y menores impurezas de colas de polioles de elevado peso molecular.

La técnica de preparación de catalizadores DMC no aporta datos respecto al impacto de la alcalinidad de la sal metálica. Las referencias sugieren se puede usar cualquier calidad de sal metálica o disolución de sal metálica independientemente de si el objetivo es un catalizador DMC convencional (por ejemplo, como en la patente estadounidense nº 5.158.922) o es una nueva variedad no cristalina más activa. Sin embargo, la alcalinidad de la sal metálica supone una diferencia, concretamente cuando lo que se pretende es un catalizador DMC básicamente no cristalino. Cuando se usan sales metálicas relativamente baratas de calidad técnica (por ejemplo, cloruro de cinc de calidad técnica) para preparar catalizadores DMC básicamente no cristalinos, la actividad a menudo disminuye y los polioles preparados con estos catalizadores tienen una viscosidad relativamente elevada, niveles elevados de insaturación y contenidos elevados de colas de alto peso molecular. Como resultado, algunas de las ventajas del uso de un catalizador DMC no cristalino disminuyen.

Resumiendo, es necesario un procedimiento mejorado para la preparación de catalizadores DMC. Preferiblemente, el procedimiento proporcionaría catalizadores DMC básicamente no cristalinos de elevada actividad. Preferiblemente, los catalizadores preparados mediante el procedimiento proporcionarían polioles poliéter con bajo nivel de insaturación y baja viscosidad. Idealmente, el procedimiento proporcionaría catalizadores suficientemente activos como permitir su uso a concentraciones muy bajas, preferiblemente a concentraciones tan bajas como para que no haya necesidad de eliminarlos del polioliol. Preferiblemente, el procedimiento permitiría que los expertos en preparación de

catalizadores pudieran aprovechar las ventajas de los catalizadores DMC básicamente no cristalinos incluso cuando se usan sales metálicas baratas de calidad técnica para preparar el catalizador.

Resumen de la invención

5

La invención es un procedimiento para preparar catalizadores de metal doble con cianuro básicamente no cristalinos. El procedimiento comprende producir una disolución acuosa de cloruro de cinc y controlar su alcalinidad para que esté comprendida entre el 0,2 y el 2,0% en peso, expresado como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc; y hacer reaccionar la disolución acuosa de cloruro de cinc con una disolución acuosa de una sal metálica de cianuro en presencia de un agente complejante orgánico de forma eficaz para producir un catalizador de metal doble con cianuro básicamente no cristalino (DMC).

10

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que la alcalinidad de la disolución de cloruro de cinc usada supone una diferencia, concretamente cuando se prepara un catalizador DMC básicamente no cristalino. Aunque la técnica de los catalizadores DMC no aporta datos respecto al impacto de la alcalinidad del cloruro de cinc, hemos descubierto que la actividad catalítica e importantes propiedades de los polioles, tales como la viscosidad y el grado de insaturación, mejoran cuando la alcalinidad de la disolución de cloruro de cinc se controla de forma adecuada. El procedimiento de la invención permite que los interesados en preparar catalizadores DMC básicamente no cristalinos de elevada actividad aprovechen todas las ventajas que ofrecen estos catalizadores, incluso cuando el catalizador se prepara con cloruro de cinc, de calidad técnica, relativamente barato.

15

20

Descripción detallada de la invención

En el procedimiento de la invención, se hacen reaccionar disoluciones acuosas de cloruro de cinc y una sal metálica de cianuro en presencia de un agente complejante orgánico para producir un catalizador de metal doble con cianuro básicamente no cristalino (DMC).

25

La alcalinidad del cloruro de cinc usado en el procedimiento es un aspecto importante de la invención. El control de la alcalinidad del cloruro de cinc es clave para mejorar la actividad del catalizador y las propiedades físicas de los polioles. En el procedimiento de la invención, las disoluciones acuosas de cloruro de cinc tienen una alcalinidad en el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0% en peso, como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc.

30

Un intervalo más preferible para el cloruro de cinc es de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 1,0% en peso como óxido de cinc; aún más preferible es el intervalo de aproximadamente el 0,4 a aproximadamente el 0,9% en peso como óxido de cinc.

35

La alcalinidad del cloruro de cinc depende a menudo del origen de la sal metálica. El cloruro de cinc de calidad técnica es aconsejable para su uso, especialmente en preparaciones de catalizadores a gran escala, porque es relativamente barato. Sin embargo, el cloruro de cinc de calidad técnica a menudo contiene impurezas ácidas y las disoluciones acuosas de cloruro de cinc pueden tener alcalinidades extremadamente bajas (menos del 0,2% en peso como óxido de cinc). Por ejemplo, las soluciones de cloruro de cinc de calidad técnica generalmente tienen alcalinidades en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente el 0,3% en peso como óxido de cinc. Descubrimos que cuando se usa cloruro de cinc con una alcalinidad relativamente baja para preparar catalizadores DMC básicamente no cristalinos, los catalizadores presentaban una menor actividad y los polioles preparados con los catalizadores tenían propiedades físicas menos deseables.

40

45

Cuando se usa cloruro de cinc de calidad técnica en el procedimiento de la invención, hemos descubierto que, sorprendentemente, por lo general es necesario añadir una base a la disolución acuosa para ajustar la alcalinidad hasta un valor en el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0% en peso como óxido de cinc. Las bases adecuadas son compuestos que, cuando se añaden a agua pura, proporcionan una disolución con un pH mayor que 7,0. La base puede ser una base inorgánica, tal como un óxido metálico; un hidróxido metálico alcalino; un carbonato metálico alcalino; o una base orgánica, tal como una amina. El ejemplo A que se expone a continuación muestra una forma de medir la alcalinidad.

55

La sal metálica de cianuro preferiblemente es hidrosoluble y tiene la fórmula general $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$, donde M' se selecciona del grupo constituido por Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II) V(IV) y V(V). Más preferiblemente, M' se selecciona del grupo constituido por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II). La sal metálica de cianuro puede contener uno o más de estos metales. En la fórmula, Y es un ión metálico alcalino o un ión metálico alcalinotérreo. A es un anión seleccionado del grupo constituido por haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Tanto a como b son números enteros mayor o iguales a 1; la suma de las cargas de a, b y c debe equilibrar la carga de M' . Sales metálicas de cianuro adecuadas incluyen, pero no se limitan a, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio, hexacianoiridato (III) de litio y similares. Los hexacianocobaltatos de metales alcalinos son los más preferibles.

60

65

Ejemplos de compuestos de metal doble con cianuro que se pueden preparar mediante el procedimiento de la invención incluyen, por ejemplo, zinc hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato

(II) de cinc y similares. En la patente estadounidense nº 5.158.922 se enumeran más ejemplos de compuestos de metal doble con cianuro adecuados. El más preferible es el hexacianocobaltato de cinc.

Los catalizadores DMC preparados según el procedimiento de la invención incluyen un agente complejante orgánico. Generalmente, el agente complejante es relativamente soluble en agua. Agentes complejantes adecuados son los comúnmente conocidos en la técnica, como se expone, por ejemplo, en la patente estadounidense nº 5.158.922. El agente complejante se añade bien durante la preparación o bien inmediatamente después de la precipitación del catalizador. Generalmente, se usa una cantidad en exceso del agente complejante. Los agentes complejantes preferidos son compuestos orgánicos hidrosolubles que contienen heteroátomos y que pueden formar complejos con el compuesto de metal doble con cianuro. Agentes complejantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Los agentes complejantes preferidos son alcoholes alifáticos hidrosolubles seleccionados del grupo constituido por etanol, alcohol de isopropilo, alcohol de n-butilo, alcohol de isobutilo, alcohol de sec-butilo y alcohol de tert-butilo. El alcohol de tert-butilo es el más preferido.

Los catalizadores preparados según el procedimiento de la invención son básicamente no cristalinos. "Básicamente no cristalinos" significa sin una estructura cristalina definida o caracterizados por la ausencia de líneas nítidas en el patrón de difracción de rayos X en polvo de la composición. Los catalizadores de hexacianocobaltato de cinc - DME convencionales (tales como los descritos en la patente estadounidense nº 5.158.922) muestran un patrón de difracción de rayos X en polvo que contienen muchas líneas nítidas, lo que indica que el catalizador tiene un grado elevado de cristalinidad. El hexacianocobaltato de cinc preparado en ausencia de un agente complejante también presente una elevada cristalinidad (y es inactivo para la polimerización de epóxidos). Por el contrario, los catalizadores preparados según el procedimiento de la invención son básicamente no cristalinos.

Se han descrito procedimientos para la realización de diversos tipos de catalizadores DMC básicamente no cristalinos de elevada actividad. El procedimiento de la invención implica el uso de una disolución de cloruro de cinc con una alcalinidad en el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0% en peso, como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc, en uno de estos procedimientos para preparar un catalizador DMC básicamente no cristalino. Por ejemplo, la patente estadounidense nº 5.470.813 muestra cómo preparar compuestos DMC básicamente no cristalinos usando alcohol de tert-butilo como agente complejante preferido. Además, las patentes estadounidenses nº 5.482.908 y 5.545.601 describen catalizadores DMC básicamente no cristalinos de elevada actividad que incluyen, además de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 80% en peso de un poliéter tal como un poliol polioxipileno.

Los catalizadores DMC preparados según el procedimiento de la invención incluyen opcionalmente un polímero funcionalizado o su sal hidrosoluble. "Polímero funcionalizado" indica un polímero que contiene uno o más grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo o un halógeno, en el que el polímero, o una sal hidrosoluble derivada del mismo, tiene una solubilidad relativamente buena, es decir, al menos de aproximadamente el 3% en peso del polímero o su sal se disuelven a temperatura ambiente en agua o mezclas de agua con un disolvente orgánico miscible con el agua. Ejemplos de disolventes orgánicos miscibles con agua son tetrahidrofurano, acetona, acetonitrilo, alcohol de tert-butilo y similares. La solubilidad en agua es importante para la incorporación del polímero funcionalizado en la estructura del catalizador durante la formación y precipitación del compuesto de metal doble con cianuro.

Los polímeros funcionalizados preferidos tienen la estructura general:



donde R' es hidrógeno, -COOH o un grupo alquilo C₁-C₆, y A es uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo constituido por -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -SH, -SR, -COR, -CN, -Cl, -Br, -C₆H₄-OH, -C₆H₄-C(CH₃)₂OH, -CONH₂, -CONHR, -CO-NR₂, -OR, -NO₂, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO₃H, -CONH-R-SO₃H, piridinil y pirrolidonil, donde R es un grupo alquilo o alquilenlo C₁-C₅ y n tiene un valor dentro del intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 5.000. Más preferiblemente, n está en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 500.

Opcionalmente, el polímero funcionalizado incluye también unidades repetidas derivadas de un monómero de vinilo no funcionalizado tal como una olefina o dieno, por ejemplo, etileno, propileno, butilenos, butadieno, isopreno, estireno o similares, siempre y cuando el polímero o una sal derivada del mismo tengan una solubilidad relativamente buena en agua o en mezclas de agua y un disolvente orgánico miscible con agua.

ES 2 328 535 T3

Polímeros funcionalizados adecuados incluyen, por ejemplo, poli(acrilamida), poli(ácido de acrilamida-co-acrílica), poli(ácido acrílico), poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico), poli(ácido acrílico-ácido co-maléico), poli(acrilonitrilo), poli(alquil acrilatos), poli(alquil metacrilatos), poli(vinil metil éter), poli(vinil etil éter), poli(acetato de vinilo), poli(alcohol de vinilo), poli(N-vinilpirrolidona), poli(N-vinilpirrolidona - ácido co-acrílico), poli(N,N-dimetilacrilamida), poli(vinil metil cetona), poli(4-vinilfenol), poli(4-vinilpiridina), poli(cloruro de vinilo), poli(ácido acrílico - ácido co-estirénico), poli(sulfato de vinilo), sal de sodio del poli(sulfato de vinilo) y similares.

Los polímeros funcionalizados adecuados incluyen poliéteres. En las patentes estadounidenses n° 5.482.908 y 5.545.601 se muestran catalizadores que incorporan un poliéter. En un procedimiento preferido de la invención, el polímero funcionalizado es un polioli poliéter.

En otros catalizadores preferidos preparados según el procedimiento de la invención, el polímero funcionalizado se selecciona del grupo constituido por poliésteres, policarbonatos, polímeros de oxazolina, polialquileniminas, ácido maléico y copolímeros del anhídrido maléico, hidroxietilcelulosa, almidones y poliacetales. Por tanto, el polímero funcionalizado puede ser, por ejemplo, poli(adipato de etilenglicol), poli(adipato de dipropilenglicol), poli(carbonato de 1,6-hexanodiol), poli(2-etil-2-oxazolina), poli(vinil butiral-co-vinil alcohol-co-vinil acetato) y similares y sales de los mismos.

Los catalizadores preparados según el procedimiento de la invención opcionalmente contienen de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 80% en peso (en base a la cantidad total de catalizador) del polímero funcionalizado. Preferiblemente, el catalizador contiene de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70% en peso del polímero; lo más preferible es el intervalo de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60% en peso. Es necesario al menos aproximadamente el 2% en peso del polímero para mejorar de forma significativa la actividad catalítica en comparación con un catalizador preparado en ausencia del polímero. Los catalizadores que contienen más de aproximadamente el 80% en peso del polímero generalmente no son más activos y, a menudo, son difíciles de aislar.

El peso molecular del polímero funcionalizado puede variar en un intervalo bastante grande. Preferiblemente, el número peso molecular medio está en el intervalo de aproximadamente 300 a aproximadamente 500.000; un intervalo más preferible es de aproximadamente 500 a aproximadamente 50.000.

Los catalizadores básicamente no cristalinos preparados según el procedimiento de la invención son preferiblemente polvos o pasta. Los catalizadores en pasta preferidos preparados según el procedimiento de la invención comprenden de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 60% en peso de un compuesto de metal doble con cianuro, de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 90% en peso de un agente complejante orgánico y de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20% en peso de agua. En los catalizadores en pasta preferidos según el procedimiento de la invención, al menos el 90% de las partículas del catalizador tienen un tamaño de partícula inferior a aproximadamente 10 micrómetros, medido mediante dispersión de luz en dispersiones de polioles poliéter de las partículas del catalizador. Los catalizadores en pasta y procedimientos de preparación de los mismos se describen completamente en la patente estadounidense n° 5639705.

Los catalizadores preparados según el procedimiento de la invención tienen un espectro de infrarrojos único como resultado del uso de sales metálicas con una alcalinidad relativamente elevada. Preferiblemente, los catalizadores tienen un pico único en el intervalo de aproximadamente 640 a aproximadamente 645 cm^{-1} ("el pico 642 cm^{-1} ") con una absorbancia normalizada en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 2; un intervalo más preferible para la absorbancia normalizada es de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8. "Absorbancia normalizada" significa la absorbancia normalizada medida para corregir diferencias en el contenido de cianuro metálico de las muestras de catalizador. Para un catalizador de hexacianocobaltato de cinc, esto significa corregir los diferentes niveles de cobalto en las muestras de catalizador. Generalmente, la intensidad del pico de 642 cm^{-1} aumenta a medida que aumenta la alcalinidad de la disolución de cloruro de cinc usada para preparar el catalizador. El ejemplo B que se expone a continuación explica cómo medir la absorbancia del pico de 642 cm^{-1} .

En un procedimiento típico de preparación del catalizador, en primer lugar se prepara una disolución acuosa de cloruro de cinc. La alcalinidad de la disolución de cloruro de cinc se ajusta hasta un valor en el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0% en peso, como óxido de cinc en base a la cantidad de cloruro de cinc, usando una base, si es necesario. A continuación, la disolución de cloruro de cinc ajustada se combina y se hace reaccionar con una disolución acuosa de una sal metálica de cianuro (tal como hexacianocobaltato de potasio) en presencia de un agente complejante orgánico (tal como alcohol de tert-butilo) realizando una mezcla eficaz para producir una suspensión espesa de catalizador. Se incluye opcionalmente un polímero funcionalizado tal como un poliéter. Se usa cloruro de cinc en exceso. La suspensión espesa de catalizador contiene el producto de reacción del cloruro de cinc y la sal metálica de cianuro, que es el compuesto de metal doble con cianuro. También hay cloruro de cinc en exceso, agua, agente complejante orgánico y cualquier polímero funcionalizado; cada uno se incorpora en determinada medida en la estructura del catalizador.

Los reactivos se combinan a cualquier temperatura deseada. Preferiblemente, el catalizador se prepara a temperatura ambiente en el intervalo de aproximadamente temperatura ambiente y aproximadamente 80°C; un intervalo más preferible es de aproximadamente 35°C a aproximadamente 60°C.

ES 2 328 535 T3

El agente complejante orgánico y el polímero funcionalizado opcional se pueden incluir en cualquiera de las disoluciones acuosas de sales o en ambas, o se pueden añadir a la suspensión espesa de catalizador inmediatamente después de la precipitación del compuesto DMC. Generalmente es preferible mezclar previamente el agente complejante con cualquiera de las disoluciones acuosas, o con ambas, antes de combinar los reactivos. Si, por el contrario, el agente complejante se añade al precipitado de catalizador, entonces la mezcla de reacción se debe mezclar de forma eficaz con un homogeneizador o agitador de elevado esfuerzo cortante para producir la forma más activa del catalizador. Generalmente es preferible añadir el polímero funcionalizado después de la precipitación del compuesto DMC. A continuación, el catalizador generalmente se aísla de la suspensión espesa de catalizador de cualquier modo adecuado, tal como filtrado, centrifugado, decantación o similares.

El catalizador aislado se lava preferiblemente con una disolución acuosa que contenga un agente complejante orgánico adicional y/o un polímero funcionalizado adicional. Después del lavado del catalizador, generalmente es preferible secarlo al vacío hasta que el catalizador alcance un peso constante. En la patente estadounidense nº 5.482.908 se describen técnicas adecuadas para el lavado y aislamiento del catalizador.

El procedimiento de la invención ofrece importantes ventajas. En primer lugar, al controlar la alcalinidad del cloruro de cinc, el procedimiento permite la preparación de catalizadores DMC básicamente cristalinos de elevada actividad incluso con cloruro de cinc de calidad técnica barato. Descubrimos que la actividad extremadamente elevada de las variedades de los catalizadores DMC básicamente no cristalinos se puede ver comprometida si no se controla la alcalinidad de la disolución de cloruro de cinc usada. Ajustando la alcalinidad en el intervalo de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2,0% en peso, como óxido de cinc, se puede mantener una elevada actividad catalítica incluso si son necesarias fuentes baratas de cloruro de cinc. Debido a que la elevada actividad se mantiene, los catalizadores del procedimiento de la invención son útiles incluso a concentraciones muy bajas, a menudo tan bajas como para que no haya necesidad de eliminarlos del catalizador del poliol.

En segundo lugar, los polioles preparados con el catalizador mejoran cuando se usa el procedimiento de la invención para preparar el catalizador. En comparación con los polioles preparados con cloruro de cinc que tiene una alcalinidad fuera del intervalo reivindicado, los de la invención tienen viscosidades inferiores, distribuciones más estrechas de pesos moleculares, menos insaturaciones y niveles reducidos de colas de alto peso molecular. La baja viscosidad y la distribución estrecha de pesos moleculares facilitan el procesado de poliuretanos mediante técnicas con pre-polímeros y de una sola etapa y permiten el uso de mayores contenidos de cargas. Además, los polioles con distribuciones estrechas de pesos moleculares y bajo grado de insaturación ofrecen poliuretanos con propiedades físicas mejoradas. Finalmente, reduciendo el nivel de impurezas de colas de alto peso molecular se pueden reducir o eliminar los problemas de colapso de espumas.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplo A

Medida de la alcalinidad de disoluciones acuosas de cloruro de cinc

La alcalinidad de las disoluciones acuosas de cloruro de cinc se mide mediante titulación potenciométrica con disoluciones acuosas de ácido clorhídrico 0,1 N estandarizadas, como se indica a continuación.

Se estandariza HCl acuoso (aproximadamente 0,1 N) titulando potenciométricamente muestras medidas de forma precisa (aproximadamente 0,15 g) de tris(hidroximetil) aminometano (THAM) en agua destilada (80 mL). El punto final se determina gráficamente. Normalidad de la disolución de HCl = gramos de THAM / (0,12114 X volumen de HCl en mL).

Las muestras de cloruro de cinc se analizan como se indica a continuación. Se disuelve una muestra en agua destilada para lograr una disolución de cloruro de cinc de aproximadamente el 8,5% en peso. La titulación de la muestra se realiza con una disolución acuosa de HCl 0,1 N estandarizada. El volumen de valorante necesario para alcanzar el punto de equivalencia se determina gráficamente.

La alcalinidad (expresada como % en peso de ZnO) se calcula como se indica a continuación:

$$\% \text{ en peso de ZnO} = (V \times N \times 4,0685 \times 100) / (W \times \% \text{ ZnCl}_2)$$

donde V es el volumen de HCl (en mL) necesario para alcanzar el punto de equivalencia, N es la normalidad de la disolución de HCl, W es el peso de la muestra de cloruro de cinc (en gramos) y % ZnCl₂ es el porcentaje en peso de cloruro de cinc en la muestra original.

ES 2 328 535 T3

Ejemplo B

Medida de la absorbancia en el pico de infrarrojos a 642 cm⁻¹ de un catalizador de hexacianocobaltato de cinc

5 Se introduce una disolución al 8% en peso de un catalizador de hexacianocobaltato de cinc con polvo de bromuro de potasio en un reflectómetro de reflexión difusa, en el que se realiza un barrido con un FTIR que tiene un detector con un intervalo de trabajo de al menos 550 cm⁻¹, con los siguientes parámetros: número de barridos = 128; resolución = 4; proporción de submuestreo = 2; apodización: triangular; factor de adición de ceros = 2.

10 El espectro Kubelka-Munk de la disolución se calcula entonces usando polvo de KBr puro como espectro base. La altura de su pico a 642 cm⁻¹ se mide bien mediante cálculos hechos a mano o bien mediante una macro informática que realiza lo siguiente: dibuja una línea tangente que une los puntos de la línea base del espectro a 663 y a 559 cm⁻¹. Dibuja una segunda línea desde el pico máximo a 642 cm⁻¹ (más o menos 4 cm⁻¹, la resolución grabada) hasta la línea tangente. La longitud de esta segunda línea se mide en, o se convierte a, unidades de medida de absorbancia (A).

15 La absorbancia normalizada (A*), es decir, la absorbancia corregida para el contenido en cobalto del catalizador de hexacianocobaltato de cinc, viene dada por:

$$20 \quad A'' = 100 \times A / 8 \times \%Co$$

Por ejemplo, un catalizador que contiene el 9,0% de cobalto y da una absorbancia medida (A) de 0,26, tiene una absorbancia normalizada de:

$$25 \quad A^* = 100 \times 0,26 / 8 \times 9,0 = 0,36$$

Ejemplos 1-7 y Ejemplo comparativo 8

30 *Preparación de hexacianocobaltato de cinc usando cloruro de cinc de varias alcalinidades y preparación de dióles poliéter de 8K de peso molecular con los catalizadores*

35 Para la preparación de un catalizador de hexacianocobaltato de cinc generalmente se sigue el procedimiento de la patente estadounidense n° 5.482.908. El alcohol de tert-butilo es el agente complejante orgánico. El catalizador incluye aproximadamente el 20% en peso de un diol polioxipropileno con un peso molecular de 1000. La alcalinidad del cloruro de cinc usado para preparar cada catalizador varía como se muestra en la tabla 1, bien usando diferentes fuentes de cloruro de cinc o bien añadiendo óxido de cinc a una disolución acuosa de cloruro de cinc para ajustar la alcalinidad al valor deseado.

40 Cada catalizador se usa para preparar un diol polioxipropileno con un peso molecular de 8000 como se muestra a continuación: se carga un reactor de 9,2 l con un iniciador popipropilenglicol con un peso molecular de 750 (618 g) y con hexacianocobaltato de cinc (0,16 g), y el reactor se purga con nitrógeno seco. La mezcla agitada se calienta hasta 130°C a vacío suave. Se añade óxido de propileno (72 g) y la activación del catalizador se verifica por una rápida disminución de la presión. Se añade óxido de propileno adicional (5810 g) a 8 g/min. Después de la adición del óxido de propileno, la mezcla se deja a 130°C durante 1 h. El óxido de propileno residual se extrae del reactor con vacío. El producto de poliol se enfría y se descarga. La tabla 1 muestra los resultados de infrarrojos, insaturación y viscosidad para polioles preparados con cada catalizador.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla 1. Efecto de la alcalinidad¹ de la sal metálica usada para la preparación del catalizador² en las propiedades de los polioles³

Ej. n°	Alcalinidad del ZnCl ₂ (%)	Absorbancia ⁴ infrarrojos normalizada a 642 cm ⁻¹ (A*)	Insaturación del polioliol (meq/g)	Viscosidad del polioliol (Pa.s)
1	0,27	0,27	0,0057	3,400
2	0,45	0,46	0,0051	3,240
3	0,45	—	0,0050	3,420
4	0,55	---	0,0046	3,600
5	0,50	---	0,0051	3,370
6	0,69	---	0,0041	3,380
7	1,13	0,62	0,0053	4,790
C8	0,0	<0,1	0,016	4,100

¹ La alcalinidad del cloruro de cinc se mide como se describe en el ejemplo A.

² Complejo hexacianocobaltato de cinc – alcohol de tert-butilo – 1 K propilenglicol preparado como se describe en los ejemplos.

³ diol polioxipropileno con peso molecular de 8000 (véase ejemplos).

⁴ Absorbancia como se mide en el ejemplo B y normalizada para corregir diferencias en el contenido de cobalto de las muestras.

Ejemplos 9-10 y Ejemplo comparativo 11

Preparación de hexacianocobaltato de cinc usando cloruro de cinc de varias alcalinidades y preparación de dioles polieter de 8K de peso molecular con los catalizadores

Se prepara un complejo de hexacianocobaltato de cinc/alcohol de tert-butilo como se indica a continuación. Un matraz redondo equipado con un agitador mecánico, un embudo de adición y un termómetro se cargan con agua destilada (302 g), hexacianocobaltato de potasio (7,4 g) y alcohol de tert-butilo (39 g). La mezcla se agita hasta que toda la sal de potasio se disuelva. La disolución resultante se calienta hasta 30°C. Se añade a la disolución agitada una disolución acuosa de cloruro de cinc al 50% en peso (152 g). La alcalinidad del cloruro de cinc usado para preparar cada catalizador varía como se muestra en la tabla 2 bien usando diferentes fuentes de cloruro de cinc o bien añadiendo óxido de cinc a la disolución de cloruro de cinc para ajustar la alcalinidad al valor deseado. La agitación continúa durante otros 30 min. a 30°C. La suspensión blanca resultante se filtra bajo presión de 30 psi (206,84 kPa). Se resuspende una porción de 8,0 g de la torta de filtrado en una disolución de alcohol de tert-butilo (110 g) y agua (60 g) con agitación vigorosa. Después de que todos los sólidos estén completamente suspendidos en la disolución de lavado, la agitación continúa durante 30 min. La mezcla se filtra como se describió anteriormente. Toda la torta de filtración se resuspende en alcohol de tert-butilo al 99,5% (144 g) y se aísla como se describió anteriormente. La torta de filtración se seca a 45°C durante toda la noche al vacío. El catalizador se usa como se describió en los ejemplos precedentes para preparar un diol polioxipropileno con un peso molecular de 8000. Las propiedades de los dioles 8K se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Efecto de la alcalinidad¹ de la sal metálica usada para la preparación del catalizador² en las propiedades de los polioles³

Ej. n°	Alcalinidad del ZnCl ₂ (%)	Insaturación del poliol (meq/g)	Viscosidad del poliol (Pa.s)
9	0,64	0,005	3,530
10	0,24	0,006	3,920
C11	0,0	0,017	8,100

¹ La alcalinidad del cloruro de cinc se mide como se describe en el ejemplo A.

² Complejo de hexacianocobaltato de cinc / alcohol de tert-butilo preparado como se describe en los ejemplos.

³ diol polioxipropileno con peso molecular de 8000 (véase ejemplos).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento que comprende producir una disolución acuosa de cloruro de cinc y controlar su alcalinidad para que esté comprendida entre el 0,2 y el 2,0% en peso, expresado como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc; y hacer reaccionar la disolución acuosa de cloruro de cinc con una disolución acuosa de una sal metálica de cianuro en presencia de un agente complejante orgánico de forma eficaz para producir un catalizador con cianuro de metal doble (DMC) básicamente no cristalino.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador DMC es hexacianocobaltato de cinc.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente complejante orgánico es alcohol de tert-butilo.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador incluye del 2 al 80% en peso de un polímero funcionalizado.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el polímero funcionalizado es polioli poliéter.
- 20 6. En el procedimiento de reivindicación 1, en el que el cloruro de cinc tiene una alcalinidad del 0,3 al 1,0% en peso, expresada como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc.
7. En el procedimiento de reivindicación 1, en el que el cloruro de cinc tiene una alcalinidad del 0,4 al 0,9% en peso, expresada como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc.
- 25 8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la alcalinidad se controla:
- (a) preparando una disolución acuosa de cloruro de cinc; y
- (b) ajustando la alcalinidad de la disolución acuosa hasta un valor del 0,2 al 2,0% en peso, expresada como óxido de cinc y en base a la cantidad de cloruro de cinc.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que la alcalinidad se ajusta añadiendo una base a la disolución acuosa en la etapa (b).
- 35 10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador incluye del 2 al 80% peso de un polímero funcionalizado.

40

45

50

55

60

65