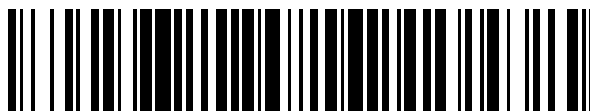


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 143**

51 Int. Cl.:
C08G 65/00 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07013640 .3**
96 Fecha de presentación: **12.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1911787**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Procedimiento tolerante a alto contenido en agua para la producción de poliéteres**

30 Prioridad:
20.07.2006 US 490303

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE LLC
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205, US

72 Inventor/es:
Reese II., Jack R.;
Browne, Edward P. y
Pazos, Jose F.

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 383 143 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento tolerante a alto contenido en agua para la producción de poliéteres

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere en general a la producción de poliéter, y de forma más específica, a un procedimiento mejorado para la producción catalizada por cianuro de doble metal ("DMC") de poliéteres a partir de iniciadores de bajo peso molecular que presentan un alto contenido de agua.

Antecedentes de la invención

- 10 Durante muchos años, se ha usado oxialquilación catalizada con base para preparar polioxialquilenpolioles. En un procedimiento de este tipo se oxialquila una molécula iniciadora de bajo peso molecular hídrica adecuada tal como propilenglicol ("PG") con uno o más óxidos de alquileo, tal como óxido de etileno ("EO") u óxido de propileno ("PO"), para formar un producto de polioxialquilenpolieterpoliol. Debido a que es posible usar un iniciador de bajo peso molecular la relación de constitución (peso de poliol / peso de iniciador) es relativamente alta, y por tanto el procedimiento usa de forma efectiva la capacidad del reactor. Se usan de forma típica catalizadores fuertemente básicos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en tales oxialquilaciones.

- 15 Por tanto, la mayor parte de los polioxialquilenpolioles útiles en síntesis de polímeros de poliuretano, así como también aquellos adecuados para otros usos, contienen cantidades sustanciales de restos de oxipropileno. Tal como son conscientes los especialistas en la técnica, durante la oxipropilación catalizada con base, una redistribución de competición de óxido de propileno en alcohol alílico genera especies monofuncionales que también se llegan a oxialquilar, produciendo un amplio conjunto de polioxialquilenmonoles con pesos moleculares que varían desde el
20 del alcohol alílico propiamente o sus oligómeros oxialquilados de bajo peso molecular a polietermonoles de muy alto peso molecular. Además del ensanchamiento, la distribución de peso molecular del producto, la generación continua de monoles reduce la funcionalidad del producto. Por ejemplo, un polioxipropilendiolo o -triol de peso equivalente de 2.000 dalton (Da) puede contener de 30 a 40 moles por ciento de monol. El contenido en monol reduce la funcionalidad de los polioxipropilendiolos producidos partiendo de su funcionalidad "nominal" o "teórica" de 2,0 a
25 funcionalidades "reales" en el intervalo de 1,6 a 1,7.

- El contenido en monol de polioxialquilenpolioles se determina por lo general mediante medida de la instauración, por ejemplo, con la norma ASTM D-2849-69, "Testing of Urethane Foam Polyol Raw Materials", ya que cada molécula de monol contiene terminación alílica. En general se obtienen niveles de insaturación de aproximadamente 0,060 meq/g hasta exceso de 0,10 meq/g para polioles catalizados con base tales como los que se describen
30 anteriormente. Se han realizado numerosos intentos para reducir la instauración, y de ahí el contenido de monol, pero pocos han tenido éxito.

- En los primeros años de la década de 1960 se encontraron complejos de cianuro de doble metal ("DMC"), tal como los complejos de glima no estequiométricos de hexacianocobaltato de cinc, que eran capaces de preparar polioxipropilendiolos con bajos contenidos en monol, como se evidencia con la insaturación en el intervalo de
35 0,018 a 0,020 meq/g. Esto representaba una mejora considerable frente al contenido en monol que se puede obtener por catálisis con base.

- En la década de 1970, Herold, en la patente de Estados Unidos nº 3.829.505, describió la preparación de dioles, trioles, etc. de alto peso molecular, usando catalizadores de cianuro de doble metal. Sin embargo, la actividad del catalizador, junto con el coste del catalizador y la dificultad de eliminar los residuos de catalizador del producto de poliol, evitaron la comercialización de los productos.
40

- En la década de 1980 resurgió el interés en estos catalizadores, y catalizadores mejorados con mayor actividad junto con mejores procedimientos de eliminación del catalizador permitieron la comercialización durante un corto periodo de tiempo. Los polioles también mostraron un poco menos de contenido en monol, como se muestra con valores de instauración en el intervalo de 0,015 a 0,018 meq/g. Sin embargo los resultados económicos del
45 procedimiento eran marginales, y en muchos casos, no se materializaron mejoras esperadas en productos poliméricos debido a la mayor funcionalidad y al mayor peso molecular del poliol.

- En la década de 1990 se desarrollaron catalizadores de DMC con mucha mayor actividad de lo que hasta entonces era posible. Estos catalizadores, descritos por Le-Khac en las patentes de Estados Unidos nº 5.470.813 y 5.482.908, permitieron la comercialización de polioles de poliéter catalizados con DMC. A diferencia de los polioles de baja insaturación (0,015-0,018 meq/g) preparados mediante catalizadores de DMC previos, estos polioles de ultra-baja insaturación demostraron frecuentemente grandes mejoras en las propiedades del polímero, si bien las formulaciones eran frecuentemente diferentes de las formulaciones útiles con polioles convencionales. Estos polioles presentan de forma típica insaturación en el intervalo de 0,002 a 0,008 meq/g.
50

- Como bien son conscientes los especialistas en la técnica, una desventaja asociada con la oxialquilación con catalizadores de DMC es que se observa por lo general un componente de peso molecular muy alto. La masa de moléculas de producto de poliol catalizado con DMC está contenida en una banda de peso molecular relativamente
55

estrecha, y por tanto los polioles catalizados con DMC muestran polidispersidades muy bajas, en general de 1,20 o inferiores. Sin embargo se ha determinado que una fracción muy pequeña de moléculas, es decir, menos de 1.000 ppm, presentan pesos moleculares superiores a 100.000 Da. Esta fracción muy pequeña, pero de peso molecular muy elevado, se cree que es responsable de algunas de las propiedades anómalas observadas con polioles de alta funcionalidad, de instauración ultra-baja. Sin embargo estas moléculas de peso molecular ultra alto no alteran de forma significativa la polidispersidad debido a las cantidades extremadamente pequeñas presentes.

Las patentes de Estados Unidos nº 5.777.177 y 5.689.012, describen que la "cola" de alto peso molecular en polioxiopropileno-polioles se puede minimizar con adición continua de iniciador ("CAOS") durante la oxialquilación. En procedimientos discontinuos y semicontinuos se añade iniciador de bajo peso molecular, por ejemplo, propilenglicol o dipropilenglicol de forma continua cuando tiene lugar la polioxiálquilación más que añadirse todo al comienzo. Se ha encontrado que la presencia continuada de especies de bajo peso molecular reduce la cantidad de cola de alto peso molecular producida, mientras que también aumenta la relación de constitución, debido a que una gran proporción del producto de poliol final se deriva del iniciador de bajo peso molecular propiamente. De forma sorprendente la polidispersidad se mantiene baja, contrariamente a un gran ensanchamiento esperado de la distribución de peso molecular. En el procedimiento de adición continua se encontró que la adición continua de iniciador durante la producción continua más que discontinua también da lugar a menos cola de bajo peso molecular, mientras que permite una relación de constitución que se aproxima a la que formalmente se puede obtener solo por catálisis con base que usa procesamiento semicontinuo tradicional.

Otra desventaja de la oxialquilación catalizada con DMC es la dificultad de usar iniciadores de bajo peso molecular en la síntesis de poliéter. La polioxiálquilación de iniciadores de bajo peso molecular es por lo general engorrosa, y frecuentemente va acompañada de desactivación del catalizador. Así pues más que usar moléculas de iniciador de bajo peso molecular directamente se preparan iniciadores oligoméricos en un procedimiento a parte mediante oxipropilación catalizada con base de un iniciador de bajo peso molecular dando pesos equivalentes en el intervalo de 200 Da a 700 Da o mayores. Tiene lugar más oxialquilación hasta el peso molecular diana en presencia de catalizadores de DMC. Sin embargo es conocido por los especialistas en la técnica que las bases fuertes desactivan catalizadores de DMC. Así pues, el catalizador básico en preparación de iniciador oligomérico se debe eliminar mediante procedimientos tales como neutralización, adsorción, intercambio iónico y similares.

Por ejemplo, McDaniel y col., señalan en la patente de Estados Unidos número 6.077.978, la adición de cantidades muy pequeñas (es decir, de hasta aproximadamente 100 ppm) de ácido a un iniciador (glicerina) antes de su introducción en el reactor cuando se añadía de forma continua iniciador para neutralizar cualquier contaminante básico residual. La adición de ácido es el procedimiento preferido de McDaniel y col. para aumentar la capacidad del catalizador de DMC para resistir la desactivación provocada por base durante las alimentaciones de CAOS con relaciones de CAOS/óxido altas. Sin embargo McDaniel y col., fracasan al proporcionar directriz alguna de los efectos de la contaminación de agua en la corriente de alimentación de iniciador, prefiriendo simplemente eliminarla. En la col. 6, líneas 49-51, McDaniel y col., indican, "la glicerina, tras la adición, se extrae preferiblemente para eliminar trazas de agua que se pueden introducir con el ácido o generarse como resultado de neutralización con el ácido". Adicionalmente, McDaniel y col. caracterizan el propilenglicol como un iniciador "no sensible a ácido" definiendo "sensible a ácido" en la col. 5, línea 55 a col. 6, línea 2 (se puede encontrar también descripción adicional y clasificación de propilenglicol como un iniciador no sensible a ácido en col. 7, líneas 7-20).

La solicitud de patente publicada de Estados Unidos número 2005-0209438 A1, a nombre de Browne, enseña un procedimiento para la fabricación de polioles catalizados con DMC de peso molecular inferior de lo que es posible usando adición continua no acidificada de alimentaciones de iniciador, mediante adición de un exceso de ácido a una corriente de alimentación de iniciador frente a lo que se requiere para más neutralización de los componentes básicos del iniciador. Browne también guarda silencio en lo referente a cualquier efecto en el catalizador de DMC como resultado de la presencia de elevados niveles de agua en el iniciador y no da indicación alguna de los efectos de niveles de ácido por debajo de 100 ppm.

La contaminación con agua de iniciadores, tal como propilenglicol, puede tener lugar por una variedad de razones tales como: los iniciadores son por lo general hidrófilos y captarán agua rápidamente expuestos a la atmósfera; pueden tener lugar filtraciones de agua durante la producción en el tanque de almacenamiento para el iniciador, por ejemplo, en una corriente o un sistema de agua acondicionada térmicamente usado para mantener propilenglicol a una cierta temperatura; así mismo las especificaciones de producción para iniciadores tales como propilenglicol permiten diferentes cantidades de agua en el producto final.

La presencia de elevados niveles de agua en un reactor, bien como un contaminante de una corriente de alimentación de iniciador o como resultado de la neutralización con ácido de contaminantes básicos, puede y a veces conduce a la desactivación de un catalizador de cianuro de doble metal. Los especialistas en la técnica son conscientes de que una forma de superar la contaminación de agua es mediante la adición de más catalizador, pero esto puede resultar no satisfactorio. Por lo tanto existe una necesidad en la técnica de un procedimiento de producción de poliéter que sea más tolerante a niveles altos de agua en la corriente de alimentación de iniciador que los procedimientos actuales.

Sumario de la invención

De acuerdo con lo anterior, la presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un poliéter que implica el establecimiento de oxialquilación, condiciones en un reactor de oxialquilación en presencia de 5 ppm a 500 ppm, en base al peso final de poliéter, de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC); introducción continua en el reactor de al menos un óxido de alquileo y un iniciador de peso molecular bajo que presenta un peso molecular medio numérico inferior a 300 daltons (Da), que contiene de 1.000 ppm a 5.000 ppm de agua y acidificado con 30 ppm a 2.000 ppm de al menos uno entre un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico, en el que dicho iniciador de peso molecular bajo se selecciona del grupo que está constituido por etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol; y recuperación de un producto poliéter que presenta un peso molecular medio numérico de 200 Da a 4.000 Da, en el que los ppm (partes por millón) de agua y ácido se basan en el peso del iniciador de peso molecular bajo.

El procedimiento de la invención proporciona el uso de iniciadores que contienen mayores niveles de agua que los que son habituales en los procedimientos actuales mediante al menos minimización, y posiblemente prevención, de la desactivación provocada por agua del catalizador de DMC. Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora a título ilustrativo y no limitativo. Excepto en los ejemplos operativos, o donde se indique de otra forma, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades y similares en la memoria descriptiva se tienen que entender como que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Los pesos equivalentes y pesos moleculares dados en esta invención en daltons (Da) son pesos equivalentes media numérica y pesos moleculares media numérica respectivamente, a menos que se indique de otra forma.

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un poliéter que implica establecer las condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación en presencia de 5 ppm a 500 ppm, en base al peso de poliéter final, de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC), introducción continua en el reactor de al menos un óxido de alquileo y un iniciador de peso molecular bajo que presenta un peso molecular media numérica inferior a 300 daltons (Da), que contiene de 1.000 ppm a 5.000 ppm de agua y acidificado con 30 ppm a 2.000 ppm de al menos uno entre un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico, en el que dicho iniciador de peso molecular bajo se selecciona del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol, y recuperación de un producto poliéter que presenta un peso molecular media numérica de 200 Da a 4.000 Da, en el que los ppm (partes por millón) de agua y ácido se basan en el peso del iniciador de peso molecular bajo.

Los presentes inventores han descubierto de forma sorprendente que la adición de una cantidad de ácido de 30 ppm a 2.000 ppm a un iniciador de alto contenido en agua minimiza en gran medida o incluso evita la desactivación del catalizador de DMC por agua que se observa en los procedimientos llevados a cabo en la actualidad. El iniciador de bajo peso molecular usado en el procedimiento de la invención puede contener preferiblemente de 1.000 ppm a 3.000 ppm, lo más preferiblemente de 1.000 ppm a 2.500 ppm de agua, en base al peso de iniciador. El iniciador de peso molecular bajo puede contener agua en una cantidad que varía entre cualquier combinación de los valores anteriormente citados, incluyendo los valores citados.

La cantidad de ácido añadida en el procedimiento de la invención es preferiblemente de 30 ppm a 200 ppm y lo más preferiblemente de 30 ppm a 100 ppm, en base al peso del iniciador de bajo peso molecular. El ácido se puede añadir en una cantidad que varía entre cualquier combinación de los valores anteriormente citados, incluyendo los valores citados.

Si bien virtualmente cualquier ácido orgánico o inorgánico puede ser adecuado en el procedimiento de la presente invención, ejemplos específicos de ácidos útiles incluyen, pero sin limitarse a estos, los ácidos minerales y los ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos y otros ácidos. Se prefiere ácido fosfórico como un ácido mineral, mientras que pueden ser útiles ácido cítrico y ácidos 1,3,5-benzenotricarboxílico como ácidos orgánicos. También son útiles derivados de ácido tales como cloruros de ácido y anhídridos de ácido y similares. También pueden ser útiles ácidos orgánicos tales como ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, por ejemplo, ácido p-toluenosulfónico y similares. Ejemplos de ácidos minerales que son adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido sulfúrico, entre otros, mientras que ácidos carboxílicos útiles o sus derivados de acidificación incluyen ácido fórmico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, cloruro de adipóilo, anhídrido adípico y similares. Se consideran como ácidos minerales en esta invención precursores de ácido inorgánico tales como, cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, cloruro de carbonilo, trióxido de azufre, pentóxido de fósforo, oxitricloruro de fósforo y similares.

Iniciadores de bajo peso molecular usados en el procedimiento de la invención presentan un peso molecular media numérica inferior a 300 Da, más preferiblemente inferior a 200 Da y se seleccionan entre etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol. Se prefiere de forma particular propilenglicol como el

iniciador de bajo peso molecular en el procedimiento de la presente invención. Debido a que moléculas tales como propilenglicol no deberían contener contaminantes básicos residuales es sorprendente que el procedimiento descrito en este documento se muestre beneficioso para tales iniciadores.

Óxidos de alquilenos adecuados para el procedimiento de la invención incluyen, pero sin limitarse a estos, óxido de etileno, óxido propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y óxidos de α -alquilenos C_5 - C_{30} . Se prefieren óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno u otro óxido de alquilenos. Se pueden usar también otros monómeros copolimerizables, por ejemplo, anhídridos y otros monómeros como se divulga en las patentes de Estados Unidos nº 3.404.109, 3.538.043 y 5.145.883, cuyos contenidos se incorporan a esta memoria en su totalidad por referencia.

El procedimiento de la presente invención puede usar cualquier catalizador de cianuro de doble metal (DMC). Los catalizadores de complejo de cianuro de doble metal son complejos no estequiométricos de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular y de forma opcional otros agentes complejantes con una sal de cianuro de doble metal, por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc. Los especialistas en la técnica conocen catalizadores de DMC adecuados. Catalizadores de DMC ejemplo incluyen aquellos adecuados para la preparación de polioxialquilenpolieterpolioles de baja instauración, tales como los que se describen en las patentes de Estados Unidos nº 3.427.256; 3.427.334; 3.427.335; 3.829.505; 4.472.560; 4.477.589; y 5.158.922, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad a la presente memoria por referencia. Los catalizadores de DMC más preferidos en el procedimiento de la presente invención son aquellos capaces de preparar polieterpolioles de "ultra-baja" instauración. Tales catalizadores se divulgan en las patentes de Estados Unidos nº 5.470.813 y 5.482.908. 5.545.601. 6.689.710 y 6.764.978, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad a la presente memoria por referencia. Son particularmente preferidos en el procedimiento de la invención aquellos catalizadores de hexacianocobaltato de cinc preparados con los procedimientos descritos en la patente de Estados Unidos nº 5.482.908.

La concentración de catalizador de DMC se selecciona de modo que se asegura buen control de la reacción de polioxialquilación en condiciones de reacción dadas. La concentración de catalizador es de 5 ppm a 500 ppm, preferiblemente se encuentra en el intervalo de 10 ppm a 500 ppm y lo más preferiblemente en el intervalo de 20 ppm a 100 ppm, en base al peso de poliéter final. La oxialquilación en el procedimiento de la presente invención puede tener lugar en presencia de catalizador de DMC en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores citados.

El procedimiento de adición continua de iniciador (CAOS) de la presente invención puede ser discontinuo, semicontinuo o continuo como es conocido por los especialistas en la técnica (véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos nº 5.689.012; 5.777.177; 5.919.988; y WO 99/14258A1). Si bien los inventores en esta invención creen que el término "establecimiento de condiciones de oxialquilación" en un reactor de oxialquilación se explica por sí misma, tales condiciones se establecen cuando la temperatura del reactor, presión de óxido de alquilenos, nivel de catalizador, grado de activación del catalizador, presencia de compuestos oxialquilables dentro del reactor etc., son tales que tras adición de óxido de alquilenos no reaccionado al reactor tiene lugar la oxialquilación. Con el término "introducción continua" en lo que respecta a la adición de óxido de alquilenos e iniciador en esta invención se entiende adición verdaderamente continua, o una adición progresiva que proporciona sustancialmente los mismos resultados que la adición continua de estos componentes. Los términos "iniciador" e "initiator" tal como se usan en esta invención son idénticos a menos que se indique de otro modo.

Los productos de poliéter producidos con el procedimiento de la invención presentan un peso molecular media numérica de 200 Da a 4.000 Da, preferiblemente de 200 Da a 2.000 Da, lo más preferiblemente de 250 Da a 1.500 Da. El producto de poliéter producido con el procedimiento de la invención puede presentar un peso molecular media numérica que varía entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores citados. Polieterpolioles producidos con el procedimiento de la presente invención pueden hacerse reaccionar preferiblemente con uno o más isocianatos, como es conocido por los especialistas en la técnica, proporcionando productos de poliuretano mejorados que incluyen, pero sin limitarse a estos, recubrimientos, adhesivos, sellantes, elastómeros, espumas y similares.

Son conocidos por los especialistas en la técnica poliisocianatos adecuados e incluyen isocianatos no modificados, poliisocianatos modificados, y prepolímeros de isocianato. Tales poliisocianatos orgánicos incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos, y heterocíclicos del tipo descrito, por ejemplo, por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136. Ejemplos de tales isocianatos incluyen aquellos representados con la fórmula



en la que n es un número de 2 a 5, preferiblemente de 2 a 3, y Q es un grupo hidrocarburo alifático; un grupo hidrocarburo cicloalifático; un grupo hidrocarburo aralifático; o un grupo hidrocarburo aromático.

Ejemplos

La presente invención se ilustra a continuación, pero sin verse limitada, con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se cargó un propoxilato de propilenglicol de número de hidroxilo 112 que contiene 30 ppm de catalizador de DMC (catalizador preparado de acuerdo con la patente de Estados Unidos nº 5.482.908) a un reactor de acero inoxidable de 3,79 l (un galón) equipado con un agitador mecánico y se calentó lentamente. Durante el calentamiento se aplicó un vacío continuo en el espacio de cabezas y se introdujo nitrógeno en la fase líquida mediante un tubo sumergido. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 130° C, se continuó aplicando vacío y nitrógeno durante diez minutos más. Se detuvo el nitrógeno y se bloqueó el reactor a una presión de 10,34 kPa (1,5 psia). Se cargó una carga inicial de óxido de propileno al reactor durante varios minutos. Después de 10 minutos la presión en el reactor disminuyó indicando que el catalizador de DMC estaba activo. Se reinició la alimentación de óxido de propileno y se estableció a un caudal de 27,5 g/min (equivalente a un tiempo de residencia de dos horas). Después de establecer la alimentación de óxido se inició una alimentación que contiene propilenglicol con 60 ppm de ácido fosfórico y 395 ppm de catalizador de DMC a un caudal de 2,25 g/min. El contenido de agua de la alimentación de propilenglicol fue medido en 2.509 ppm.

Se añadió el catalizador de DMC al propilenglicol como un polvo seco y se mantuvo dispersado en el propilenglicol mediante agitación constante del recipiente de alimentación de propilenglicol / catalizador de DMC. La concentración de DMC en el propilenglicol era suficiente para proporcionar 30 ppm en el producto final. Cuando la presión en el reactor alcanzó 324,05 kPa (47 psia), se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de presión posterior y se dejó que los contenidos del líquido que llenasen el reactor para fluir hacia fuera del reactor. El poliéter que sale del reactor se pasó a través de un conducto calentado con vapor antes de ser recogido en un recipiente encamisado calentado y agitado. Las alimentaciones de óxido y propilenglicol / catalizador continuaron durante aproximadamente 21 horas en ese momento se detuvo la reacción mientras que el recipiente de alimentación que contiene la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC / ácido se rellenó con la misma mezcla de propilenglicol (2.509 ppm de agua), catalizador de DMC (395 ppm) y ácido fosfórico (60 ppm). Se restablecieron el óxido (27,5 g/min) y la mezcla de PG/catalizador (2,25 g/min) y las alimentaciones continuaron durante otras 26 horas en ese momento se detuvieron las alimentaciones.

Una muestra del producto recogido presentaba un número de hidroxilo medido de 111,1 mg de KOH/g y una viscosidad de 172 cSt.

Ejemplo comparativo 2

El recipiente de alimentación de PG / catalizador del ejemplo 1 se recargó con el mismo propilenglicol (2.509 ppm de agua) y concentración de catalizador de DMC (395 ppm) que en el ejemplo 1. Sin embargo no se añadió ácido a la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC. Se restablecieron las alimentaciones de óxido (27,5 g/min) y mezcla de PG/catalizador (2,25 g/min). Después de 2,5 horas de alimentación la temperatura del sistema de agua acondicionada térmicamente que calentaba y enfriaba el reactor cambió de enfriar la reacción a calentar la reacción lo que indica una pérdida de actividad de catalizador de DMC y reacción. Las alimentaciones se continuaron durante otros 30 minutos durante los cuales el reactor estaba en un modo de calentamiento constante antes de que se detuvieran las alimentaciones de óxido y PG / catalizador al reactor.

Ejemplo 3

En condiciones iniciales similares a las descritas en el ejemplo 1 y con el recipiente de propilenglicol y catalizador conteniendo lo siguiente: 197 ppm de catalizador de DMC, 60 ppm de ácido fosfórico y propilenglicol con 589 ppm de agua, se inició la reacción. La concentración de DMC en el propilenglicol era suficiente para proporcionar 30 ppm en el producto final. El óxido de propileno se alimentó a 25,1 g/min y la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC se alimentó a 4,5 g/min, equivalente a un tiempo de residencia de dos horas. El poliéter se retiró de forma continua del reactor y se recogió de una forma similar al ejemplo 1. Las alimentaciones continuaron durante 21 horas en ese momento se detuvo la reacción.

Una muestra del producto recogido presentaba un número de hidroxilo de 210 mg de KOH/g y una viscosidad de 98 cSt.

Ejemplo comparativo 4

La reacción del ejemplo 3 se continuó mediante recarga del recipiente de propilenglicol y catalizador de DMC con el mismo propilenglicol (589 ppm de agua) y catalizador de DMC (197 ppm). Sin embargo no se añadió ácido a la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC. Se restablecieron las alimentaciones de óxido (25,1 g/min) y mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC (4,5 g/min). Después de dos horas de alimentación la temperatura del sistema de agua acondicionada térmicamente que calentaba y enfriaba el reactor cambió de enfriar la reacción a calentar la reacción lo que indica una pérdida de actividad de catalizador de DMC y reacción. Las alimentaciones continuaron durante otros 30 minutos durante los cuales el reactor estaba en un modo de calentamiento constante antes que se detuvieran las alimentaciones de óxido y PG / catalizador al reactor.

Ejemplo 5

En condiciones iniciales similares a las descritas en el ejemplo 1 y con el recipiente de propilenglicol y catalizador conteniendo lo siguiente: 395 ppm de catalizador de DMC, 120 ppm de ácido fosfórico y propilenglicol con 2.509 ppm de agua, se inició la reacción. El óxido de propileno se alimentó a 27,4 g/min y la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC se alimentó a 2,25 g/min, equivalente a un tiempo de residencia de dos horas. El poliéter se retiró de forma continua del reactor y se recogió de una forma similar al ejemplo 1. Las alimentaciones continuaron durante 21 horas en ese momento se detuvo la reacción.

Una muestra del producto recogido presentaba un número de hidroxilo de 108 mg de KOH/g y una viscosidad de 170 cSt.

Ejemplo 6

La reacción del ejemplo 5 se continuó mediante recarga del recipiente de propilenglicol y catalizador de DMC con el mismo propilenglicol (2.509 ppm de agua) y catalizador de DMC (395 ppm). Sin embargo se añadió 90 ppm de ácido fosfórico a la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC. Se restablecieron las alimentaciones de óxido (27,4 g/min) y mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC (2,25 g/min). Se extrajo de forma continua el poliéter del reactor y se recogió de forma similar al ejemplo 1. Las alimentaciones continuaron durante 22 horas en ese momento se detuvo la reacción.

Una muestra del producto recogido presentaba un número de hidroxilo de 110 mg de KOH/g y una viscosidad de 173 cSt.

Ejemplo 7

En condiciones iniciales similares a las descritas en el ejemplo 1 y con el recipiente de propilenglicol y catalizador conteniendo lo siguiente: 395 ppm de catalizador de DMC, 30 ppm de ácido fosfórico y propilenglicol con 2.509 ppm de agua, se inició la reacción. El óxido de propileno se alimentó a 27,4 g/min y la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC se alimentó a 2,25 g/min, equivalente a un tiempo de residencia de dos horas. El poliéter se retiró de forma continua del reactor y se recogió de una forma similar al ejemplo 1. Las alimentaciones continuaron durante 24 horas en ese momento se detuvo la reacción.

Una muestra del producto recogido presentaba un número de hidroxilo de 107 mg de KOH/g y una viscosidad de 198 cSt.

Ejemplo comparativo 8

En condiciones iniciales similares a las descritas en el ejemplo 1 y con el recipiente de propilenglicol y catalizador conteniendo lo siguiente: 790 ppm de catalizador de DMC, 0 ppm de ácido fosfórico y propilenglicol con 2.509 ppm de agua, se inició la reacción. La concentración de catalizador de DMC en la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC era equivalente para proporcionar 60 ppm en el poliéter final. El óxido de propileno se alimentó a 27,4 g/min y la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC se alimentó a 2,25 g/min, equivalente a un tiempo de residencia de dos horas. El poliéter se retiró de forma continua del reactor y se recogió de una forma similar al ejemplo 1. Las alimentaciones continuaron durante 25 horas en ese momento se detuvo la reacción.

Una muestra del producto recogido presentaba un número de hidroxilo de 111,9 mg de KOH/g y una viscosidad de 173 cSt.

Ejemplo comparativo 9

En condiciones iniciales similares a las descritas en el ejemplo 1 y con el recipiente de propilenglicol y catalizador conteniendo lo siguiente: 395 ppm de catalizador de DMC, 0 ppm de ácido fosfórico y propilenglicol con 488 ppm de agua, se inició la reacción. La concentración de catalizador de DMC en la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC era equivalente para proporcionar 30 ppm en el poliéter final. El óxido de propileno se alimentó a 27,4 g/min y la mezcla de propilenglicol / catalizador de DMC se alimentó a 2,25 g/min, equivalente a un tiempo de residencia de dos horas. El poliéter se retiró de forma continua del reactor y se recogió de una forma similar al ejemplo 1. Las alimentaciones continuaron durante 20 horas en ese momento se detuvo la reacción.

Como apreciarán los especialistas en la técnica, los ejemplos inventivos 1, 3 y 5 a 7 demostraron que los poliéteres catalizadores con DMC se podrían producir en una forma continua mediante adición de ácido a un iniciador de peso molecular bajo que presenta un alto contenido de agua. Se usaron niveles de ácido de 30 a 120 ppm, en base al peso del iniciador de bajo peso molecular, sin detrimento en el poliéter final.

Los ejemplos comparativos 2 y 4 muestran que la reacción no podría continuar más allá de uno o dos tiempos de residencia cuando se retira el ácido del iniciador de bajo peso molecular.

Los ejemplos comparativos 8 y 9 ilustran que no se requería ácido cuando se aumentaba la concentración de catalizador, cuando se reducía el contenido de agua del iniciador de bajo peso molecular o cuando se aumentaba el

peso molecular del poliéter (se reduce la cantidad de iniciador añadida). El requerimiento del nivel de ácido dependía del peso molecular diana del poliéter que se va a preparar y de la cantidad de agua en el iniciador de bajo peso molecular.

- 5 Los ejemplos anteriores de la presente invención se ofrecen a título ilustrativo y no limitativo. Será evidente para los especialistas en la técnica que las realizaciones descritas en la presente memoria se pueden modificar o revisar de diversos modos sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. El alcance de la invención se debe medir con las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un poliéter que comprende:
establecer las condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación en presencia de 5 ppm a 500 ppm, en base al peso de poliéter final, de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC);
- 5 introducción continua en el reactor
de al menos un óxido de alquileo y
un iniciador de peso molecular bajo que presenta un peso molecular medio numérico inferior a 300 daltons (Da), que contiene de 1000 ppm a 5.000 ppm de agua y acidificado con 30 ppm a 2.000 ppm de al menos uno entre un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico, en el que dicho iniciador de peso molecular
- 10 bajo se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol y sorbitol; y
recuperación de un producto poliéter que presenta un peso molecular medio numérico de 200 Da a 4.000 Da, en el que los ppm (partes por millón) de agua y ácido se basan en el peso del iniciador de peso molecular bajo.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de peso molecular bajo presenta un peso molecular medio numérico inferior a 200 Da.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de peso molecular bajo es propilenglicol.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona de ácidos minerales, ácidos
- 20 carboxílicos orgánicos, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos y combinaciones de los mismos.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona de ácido cítrico, ácidos 1,3,5-benzenotricarboxílicos, ácidos fosfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, cloruro de adipóilo, anhídrido adípico, cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, cloruro de carbonilo, trióxido de azufre, pentóxido de fósforo, oxitricloruro de fósforo y combinaciones de los mismos.
- 25 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el ácido es ácido fosfórico.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las condiciones de oxialquilación se establecen en presencia de 10 ppm a 500 ppm, en base al peso de poliéter final de catalizador de cianuro de doble metal (DMC).
- 30 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de DMC es un hexacianocobaltato de cinc.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo se selecciona de óxido de etileno, óxido propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y óxidos de α -alquileo C₅-C₃₀.
- 35 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo es óxido de propileno.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de peso molecular bajo contiene de 1000 ppm a 3.000 ppm, en base al peso de iniciador, de agua.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el iniciador de peso molecular bajo contiene de 1.000 ppm a 2.500 ppm, en base al peso de iniciador, de agua.
- 40 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añade de 30 ppm a 200 ppm, en base al peso del iniciador de peso molecular bajo, de ácido.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se añade de 30 ppm a 100 ppm, en base al peso del iniciador de peso molecular bajo, de ácido.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto de poliéter presenta un peso
- 45 molecular medio numérico de 200 Da a 2.000 Da.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto de poliéter presenta un peso molecular medio numérico de 250 Da a 1.500 Da.

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento es continuo.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procedimiento es semi-discontinuo.
19. Un procedimiento de producción de un poliuretano mediante la reacción de al menos un isocianato y al menos un compuesto reactivo frente a isocianato, comprendiendo el procedimiento la producción del compuesto reactivo frente a isocianato mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

5