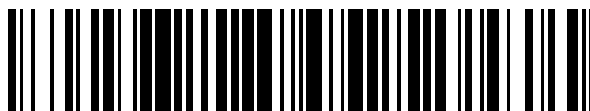


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 834**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **11154052 .2**
96 Fecha de presentación: **28.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2325230**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2011**

54 Título: **Procedimientos de alcoxilación de alta productividad**

30 Prioridad:
08.01.2007 US 879212 P
16.08.2007 US 893452

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience LLC
100 Bayer Road
Pittsburgh, PA 15205-9741, US

72 Inventor/es:
McDaniel, Kenneth G.

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 2 388 834 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimientos de alcoxilación de alta productividad

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a polimerización y más específicamente, a procedimientos mejorados para la producción de poliéteres de polioxialquileno.

Antecedentes de la invención

Históricamente, se han usado catalizadores básicos tal como hidróxido de potasio para fabricar poliéteres en procedimientos semicontinuos en los que un iniciador y catalizador se cargan en un reactor y un óxido de alquileno o una mezcla de óxidos se añaden de tal manera que controlan tanto la liberación por calor como la composición de polímero. Estos procedimientos se han usado durante más de 50 años y tienen la ventaja de producir productos que tienen distribuciones estrechas de peso molecular. Las tecnologías de aplicación para las industrias de polioles y etoxilatos se han desarrollado alrededor de estos productos de polidispersidad estrecha de manera que puede ser difícil introducir procedimientos más eficaces salvo que esos procedimientos puedan proporcionar distribuciones similares de peso molecular. Un procedimiento catalizado por bases continuo sería la única forma de incrementar la productividad; sin embargo, se obtendrían productos de polidispersidad más amplia debido a que a la catálisis por bases sigue la cinética convencional. Otras propiedades cinéticas tal como el pKa del grupo hidroxilo también tienen pequeñas influencias sobre la polidispersidad (distribución de peso molecular).

Una de las reglas básicas de la química de polímero como se define por Flory (Principles of Polymer Chemistry, Flory, P.J., Cornell University Press, 1953) es que los grupos terminales de los polímeros se desarrollan a velocidades que son independientes del peso molecular de los polímeros. Esta relación es un dogma central que gobierna la formación de polímeros que varía de poliuretanos a poliésteres a poliolefinas.

La única excepción conocida a esta regla de polimerización fue descubierta y divulgada por Pazos en las Patentes de Estados Unidos números 5.689.012 y 5.777.177 para la polimerización de óxidos de alquileno usando catalizadores de cianuro de doble metal ("DMC"). En esas patentes, Pazos reseñó que los catalizadores de DMC muestran una propiedad notable de tener una selectividad preferida para las reacciones con especies de bajo peso molecular en una mezcla que tiene diferentes pesos moleculares. Esta propiedad inusual y única de los catalizadores de DMC también se ha reconocido en la patente de Estados Unidos Nº 7.012.164 (col. 3, líneas 58 - 67) de Yamada, et al., en el desarrollo de otros procedimientos continuos.

Un factor clave en el desarrollo por Pazos de procedimientos continuos para la producción de poliéteres es que los catalizadores de DMC muestran una propiedad conocida por los expertos en la técnica como cinética "de recuperación". La cinética de recuperación describe un tipo único de catálisis preferencial en la que la adición de óxido de alquileno es más selectiva que una adición estadística. Por ejemplo, con una mezcla de compuestos hidroxílicos de menor y mayor peso molecular, las especies de menor peso molecular reaccionan con óxido de alquileno a velocidades más rápidas que las especies de mayor peso molecular reaccionan con óxido de alquileno. En tales procedimientos continuos, los reactivos (es decir, iniciador, óxido de alquileno y catalizador) se cargan de manera continua en un reactor con tanque de agitación al mismo tiempo que el producto se retira del reactor. La característica notable del procedimiento de Pazos es que se obtienen distribuciones relativamente estrechas de peso molecular en lugar de distribuciones amplias que se esperarían para un procedimiento catalizado por hidróxido de potasio comparable.

Muchos procedimientos continuos de polimerización usan un reactor de tipo tuberías para obtener un producto de distribución estrecha y los catalizadores usados en los procedimientos pueden seguir cinética convencional. Sin embargo, tales reactores tubulares no se usan para la producción de poliéteres ya que la velocidad de cinética relativamente lenta para la catálisis por bases necesitaría reactores muy grandes además de las complejidades encontradas con eliminación de calor con múltiples puntos de inyección de óxido de alquileno; y con mezclas de ensamblajes para dispersar el óxido en poliéter y ayudar en la eliminación de calor.

Los procedimientos continuos de Pazos usan un reactor convencional normalmente empleado para los procedimientos semicontinuos y las fracciones de producto que salen de este reactor mezclado completamente han estado en el reactor durante diferentes tiempos y de este modo expuesto a un óxido de alquileno y crecimiento de la cadena durante tiempos diferentes. Con la cinética convencional, se obtendría una distribución amplia de peso molecular en lugar del producto de distribución estrecha observada con los procedimientos de Pazos. La capacidad para obtener un producto de distribución estrecha parece estar directamente relacionada con el catalizador de DMC que muestra cinética de recuperación.

El término adición continua de iniciador ("CAOS") se ha usado por los expertos en la técnica para describir un procedimiento semicontinuo en el que el iniciador se añade de manera simultánea con algo de óxido de alquileno. Con la cinética convencional, este tipo de procedimiento también se esperaría que proporcionara un producto con una distribución amplia de peso molecular. Sin embargo, con la cinética de recuperación que muestra una preferencia para los materiales de menor peso molecular, Pazos demuestra que los productos tienen distribuciones más estrechas de peso molecular que las esperadas. Los catalizadores de DMC son los únicos catalizadores que se sabe que muestran este tipo de cinética.

Existe una necesidad de procedimientos mejorados para producir poliéteres de polioxialquileno.

Sumario de la invención

La materia sujeta de la presente invención son procedimientos continuos de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 6 y procedimientos semicontinuos modificados de acuerdo con las reivindicaciones 7 - 14. Para los procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1 - 6 y 7 - 14 los catalizadores usados se limitan a los seleccionados entre el grupo que consiste en fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierra rara) e hidrotalcitas e hidrotalcitas

sintéticas.

En el presente documento se describe un procedimiento semicontinuo modificado conocido como un procedimiento de CAOS y un procedimiento continuo para la preparación de un producto poliéter de polioxialquileno de peso molecular numérico promedio N que emplea la adición continua de iniciador, que implica a) establecer en un reactor continuo una primera parte de una mezcla de catalizador/ iniciador inicial efectiva para iniciar la polioxialquilación del iniciador inicial después de la introducción de óxido de alquileno en el reactor continuo, b) introducir de manera continua en el reactor continuo uno o más óxidos de alquileno, c) introducir de manera continua en el reactor continuo uno o más iniciadores añadidos de manera continua que pueden ser iguales o diferentes que dicho iniciador inicial, d) introducir de manera continua en el reactor catalizador reciente y / o mezcla de catalizador adicional/iniciador adicional de manera que se mantenga la actividad catalítica, en la que el catalizador se selecciona entre el grupo constituido por óxidos modificados e hidróxidos de calcio, estroncio y bario, fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierra rara) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas, e) iniciadores combinados de polioxialquilación mediante la puesta en práctica de manera continua de al menos las etapas b) a d) en el presente documento hasta que se obtiene un producto de poliéter de polioxialquileno de peso molecular numérico promedio N y f) retirar de manera continua el producto de poliéter de polioxialquileno del reactor continuo. Los procedimientos continuos y de CAOS utilizan catalizadores de hidróxido de calcio modificados u óxido de calcio modificados y fosfato de lantano que sorprendentemente muestran cinética de recuperación y arco útiles para la producción de óxidos de polialquileno que tienen distribuciones estrechas de producto. Los óxidos de polialquileno producidos por los procedimientos son particularmente adecuados para uso como tensoactivos.

Éstas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes a partir de la Descripción Detallada de la invención en el presente documento más adelante.

Breve descripción de las figuras

La presente invención se describirá ahora para los propósitos de ilustración y sin limitación junto a las figuras, en la que:

Las Figuras 1A y 1B proporcionan cromatogramas de permeación en gel de producto ("GPC") de catalizadores de hidróxido de calcio modificados en un ensayo de cinética de recuperación en el que una mezcla de un etoxilato de nonilfenol de 9,5 moles y un alcohol C₁₃ se etoxilaron con suficiente óxido de etileno para proporcionar un etoxilado de 6,5 moles del alcohol C₁₃ si el óxido de etileno reaccionara solamente con el alcohol;

Las Figuras 2A y 2B son los GPC de producto para el fosfato de lantano en un ensayo de cinética de recuperación en el que una mezcla de etoxilado de nonilfenol de 9,5 moles y un alcohol C₁₃ se etoxilaron con suficiente óxido de etileno para proporcionar etoxilato del alcohol C₁₃ de 6,5 moles si el óxido de etileno reaccionara solamente con alcohol;

La Figura 3 ilustra procedimientos de CAOS con un catalizador de calcio modificado, La(PO₄) e hidróxido de potasio que parte con un fondo de etoxilato de 6,5 moles de un alcohol C₁₃ y alimentación de alcohol C₁₃ y óxido de etileno de manera simultánea y después óxido de etileno solamente equivalente al 28% del peso total de reactivos;

Las Figuras 4A y 4B proporcionan una comparación de productos de los procedimientos de CAOS usando los GPC de los productos de o bien catálisis por fosfato de lantano o catálisis por hidróxido de calcio modificado para producir etoxilato de 6,5 moles de un alcohol C₁₃ superpuesto con el GPC de etoxilato de 6,5 moles de un alcohol C₁₃; y

Figuras 5A y 5B ilustran un GPC de producto continuo frente al GPC de producto comercial de etoxilato de 6,5 moles de un alcohol C₁₃.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora para propósitos de ilustración y sin limitación. Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique de otra manera, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades y así sucesivamente en la memoria descriptiva se han de entender como que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente." Pesos equivalentes y pesos moleculares proporcionados en el presente documento en Daltons (Da) son pesos equivalentes numéricos promedios y pesos moleculares numéricos promedio respectivamente, salvo que se indique de otra manera.

En el presente documento se describe un procedimiento continuo para la preparación de un producto de poliéter de polioxialquileno de peso molecular numérico promedio N, que implica a) establecer en un reactor continuo una primera parte de una mezcla de catalizador/iniciador inicial eficaz para iniciar la polioxialquilación del iniciador inicial después de la introducción de óxido de alquileno en el reactor continuo, b) introducir de manera continua en el reactor continuo uno o más óxidos de alquileno, c) introducir de manera continua en el reactor continuo iniciadores añadidos de manera continua que pueden ser iguales o diferentes del iniciador inicial, d) introducir de manera continua en el reactor catalizador reciente y / o mezcla de catalizador adicional/iniciador adicional de manera que se mantenga la actividad catalítica, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo constituido por óxidos modificados e hidróxidos de calcio, estroncio y bario, fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierra rara) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas, e) iniciadores combinados de polioxialquilación mediante la puesta en práctica de manera continua de al menos las etapas b) a d) en el presente documento hasta que se obtiene un producto de poliéter de polioxialquileno de peso molecular numérico promedio N y f) retirar de manera continua el producto de poliéter de polioxialquileno del reactor continuo.

En el presente documento se describe además un procedimiento semicontinuo para producir un poliéter que comprende la polimerización de un epóxido en la presencia de un catalizador seleccionado entre el grupo constituido por óxidos e hidróxidos de calcio modificados, estroncio y bario, fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierra rara) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas, un iniciador añadido de manera continua (S_c) y opcionalmente, un iniciador cargado inicialmente (S_i), en el que el S_c comprende al menos 2 % en eq. del iniciador

total usado; y en el que el epóxido y S_c se añaden de manera continua al reactor durante la polimerización. Además, para una parte del procedimiento se puede usar una alimentación de óxido de alquileño sin la adición de iniciador para controlar la polidispersidad del producto.

En el presente documento se describe además un procedimiento mejorado para la producción de tensoactivos, implicando la mejora la inclusión de uno o más productos de poliéter de polioxialquileño de peso molecular numérico promedio N producidos por un procedimiento continuo que implica a) establecer en un reactor continuo una primera parte de una mezcla de catalizador/iniciador inicial eficaz para iniciar la polioxialquilación del iniciador inicial después de la introducción de óxido de alquileño en el reactor continuo, b) introducir de manera continua en el reactor continuo uno o más óxidos de alquileño, c) introducir de manera continua en el reactor continuo iniciadores añadidos de manera continua que pueden ser iguales o diferentes del iniciador inicial, d) introducir de manera continua en el reactor catalizador reciente y / o mezcla de catalizador adicional/iniciador adicional de manera que se mantenga la actividad catalítica, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo constituido por óxidos modificados e hidróxidos de calcio, estroncio y bario, fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierra rara) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas, e) iniciadores combinados de polioxialquilación mediante la puesta en práctica de manera continua de al menos las etapas b) a d) en el presente documento hasta que se obtiene un producto de poliéter de polioxialquileño de peso molecular numérico promedio N y f) retirar de manera continua el producto de poliéter de polioxialquileño del reactor continuo.

En el presente documento se describe además un procedimiento mejorado para la producción de tensoactivos, implicando la mejora la inclusión de poliéteres por un procedimiento semicontinuo modificado que implica la polimerización de un epóxido en la presencia de un catalizador seleccionado entre el grupo constituido por óxidos modificados e hidróxidos de calcio, estroncio y bario, fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierra rara) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas, un iniciador añadido de manera continua (S_c), y opcionalmente, un iniciador cargado inicialmente (S_i), en el que el S_c comprende al menos 2 % en eq. del iniciador total usado, y en que el epóxido y el S_c se añaden de manera continua al reactor durante la polimerización. Además, para una parte del procedimiento se puede usar una alimentación de óxido de alquileño sin la adición de iniciador para controlar la polidispersidad del producto.

El presente inventor sorprendentemente ha descubierto que los catalizadores de hidróxido de calcio modificado u óxido de calcio modificado y fosfato de lantano muestran la a cinética de "recuperación" característica primero observada por Pazos con catalizadores de cianuro de doble metal ("DMC"). Por ejemplo, con la cinética de recuperación, si se alcoxila una mezcla de un alcohol alifático y un alcohol etoxilado que contiene nueve moles de óxido de etileno ("EO") en un procedimiento semicontinuo, a medida que se añade óxido de etileno adicional, una gran cantidad del óxido de etileno se añade selectivamente al alcohol alifático original (peso molecular inferior) hasta que los productos tienen aproximadamente el mismo peso molecular. El efecto neto es que el producto tiene una distribución más estrecha en lugar de una distribución más amplia que se esperaría basándose en los catalizadores convencionales tales como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de cesio.

De este modo, los catalizadores de hidróxido de calcio modificado u óxido de calcio modificado y fosfato de lantano son útiles para la producción de óxidos de polialquileño usando los procedimientos continuos y de CAOS. Los catalizadores de calcio modificado y los catalizadores de lantano se sabe que proporcionan etoxilados de "distribución puntiaguda" en un procedimiento semicontinuo convencional y estas distribuciones puntiagudas se reseña que ofrecen ventajas de comportamiento mejoradas en algunas aplicaciones. El presente inventor ha extendido además este concepto para incluir cualquier catalizador de alcoxilación, tales como las hidrotalcitas, que proporcionan distribuciones puntiagudas que son adecuados para uso en los procedimientos CAOS y continuos.

El iniciador usado para preparar la mezcla de catalizador/iniciador es preferiblemente un iniciador oligomérico, lo más preferiblemente un oligómero oxialquilado, basándose en el mismo iniciador de bajo peso molecular cuya adición continua se va a usar en el procedimiento continuo. Por ejemplo, cuando se va a añadir el propilen glicol de manera continua al reactor, un iniciador oligomérico útil en la mezcla de catalizador activado/iniciador sería un polioxipropilen glicol de 300 Da a 1.000 Da de peso molecular. El mismo iniciador oligomérico sería adecuado para uso cuando dipropilen glicol o agua fueran los iniciadores añadidos de manera continua. Cuando glicerina va a ser el iniciador añadido de manera continua, un poliol de glicerina oxipropilado que tiene un peso molecular de 400 Da a 1.500 Da se usa de manera ventajosa. Sin embargo, una característica del presente procedimiento es la capacidad de utilizar esencialmente iniciadores monoméricos tal como etilen glicol, propilen glicol, y similares. De este modo, el iniciador usado para preparar la mezcla de catalizador/iniciador puede ser igual que el iniciador añadido de manera continua.

Además, la palabra "iniciador" como se emplea en el término "catalizador/iniciador inicial" significa una molécula que se puede oxialquilar de cualquier peso molecular. Esta molécula que se puede oxialquilar puede ser una molécula de iniciador de bajo peso molecular que tiene un peso molecular por debajo de aproximadamente 300 Da, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, 2-etil-1-hexanol, 2-propil-1-heptanol, dodecanol, tridecanol, t-butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol, propilen glicol, dipropilen glicol, glicerina, un oxipropilado de glicerina de tres moléculas, etc., o puede ser una molécula de peso molecular mucho más alto, por ejemplo el producto de peso molecular del producto.

El iniciador añadido de manera continua puede ser esencialmente cualquier polímero o copolímero de polioxialquileño o iniciador adecuado para la producción del mismo, que tiene un peso molecular menor que el peso del producto deseado. De este modo, el peso molecular del iniciador añadido de manera continua puede variar entre 18 Da (agua) y 45.000 Da (polioxialquilen poliol de alto peso molecular). Se prefiere mucho usar iniciadores añadidos de manera continua con peso molecular menor que 1.000 Da, preferiblemente menor que 500 Da, y lo más preferiblemente menor que 300 Da.

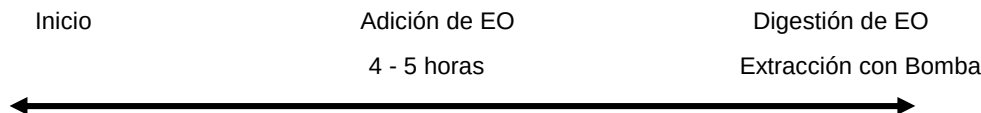
El iniciador añadido de manera continua puede ser agua, etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, 1,2-, 1,3-, y 1,4-butilen glicoles, neopentil glicol, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, pentaeritritol, α -metilglucósido, hidroximetil-, hidroxietil-, e hidroxipropilglucósidos, sorbitol, manitol, sacarosa, tetraquis [2-hidroxietil y 2-hidroxipropil]etilen diaminas, y otros iniciadores comúnmente usados. Son también adecuados iniciadores monofuncionales tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-

hidróxido de potasio a alcóxido de potasio es crítico para la producción de producto que contiene bajos niveles de óxidos de polietileno con los que se generarían de la reacción de óxido de etileno con agua residual.

Un procedimiento potencial, CAOS P2P marcado (producto a producto), para incrementar la productividad se muestra más adelante.

5

CAOS P2P que funciona en modo limitado del intercambiador de calor



10

Ciclo reducido - Por lote de CAOS

Para un procedimiento de CAOS, preferiblemente se permite que una pequeña cantidad de producto permanezca en el reactor y actúe como un "fondo" para el siguiente ensayo. Este fondo contiene catalizador activo que es activo inmediatamente. El alcohol o fenol de partida se carga de manera simultánea con óxido de etileno, disminuyendo de este modo significativamente la etapa del primer reactor disminuyendo por lo tanto el tiempo del ciclo e incrementando la productividad. En un modo de operación, se cargan una mezcla de iniciador y óxido de etileno de manera simultánea que puede seguir con una segunda adición de óxido de etileno u óxido de alquileno sin la adición de iniciador. Una característica de este modo de operación es que la polidispersidad del producto y la cantidad de alcohol sin reaccionar se pueden controlar mediante la cantidad de óxido de etileno añadida en esta segunda etapa. Este tipo de procedimiento es posible solamente con catalizadores que muestran cinética de recuperación. Si se usa un catalizador convencional, el producto mostraría una distribución amplia, ya que el producto final se ha expuesto al procedimiento de alcoxilación durante una cantidad de tiempo variable.

15

20

El fondo usado para preparar la mezcla de catalizador/iniciador es preferiblemente un alcohol alifático etoxilado o un alquilfenol etoxilado, basándose en el mismo iniciador de bajo peso molecular cuya adición continua se va a usar en el procedimiento continuo. Por ejemplo, cuando se va a añadir de manera continua alcohol C_{13} al reactor, un fondo oligomérico útil en la preparación de la mezcla de catalizador activado/iniciador sería un alcohol C_{13} etoxilado de 244 Da a 1.100 Da. Sin embargo, una característica del presente procedimiento es la capacidad de utilizar un amplio intervalo de iniciadores monoméricos tales como metanol, etanol, propanol, butanol, 2-etil-1-hexanol, 2-propil-1-heptanol, dodecanol, tridecanol, t-butilfenol, nonilfenol, dodecilfenol y similares. De este modo, el iniciador usado para preparar la mezcla de catalizador/fondo puede ser igual a la del iniciador añadido de manera continua.

25

30

Tanto un catalizador de hidróxido de calcio modificado como un catalizador de lantano se usaron en un procedimiento CAOS en el que se usó un etoxilato de alcohol C_{13} que tiene 6,5 moles de óxido de etileno se cargaron un a fondo y posteriormente un alcohol C_{13} y EO de manera simultánea al reactor para producir un producto final que tenía una composición de C_{13} 6,5 óxido de etileno. Se cargó el alcohol C_{13} a una velocidad que su adición se completó antes de la adición de óxido de etileno. Después de completar la adición del alcohol C_{13} , la cantidad de óxido de etileno que quedaba por añadir al reactor era 28 % basándose en el peso final de etoxilato. Se usó catálisis de hidróxido de potasio como un control ya que muestra cinética convencional y proporciona una buena medida de las diferencias entre los productos.

35

Las superposiciones de las curvas de GPC y las polidispersidades del producto se muestran en la Figura 3. El producto basado en hidróxido de potasio parece proporcionar una mezcla de de dos distribuciones que es consistente con cantidades aproximadamente equivalentes de óxido de etileno que se añaden por unidad de hidroxilo al fondo y al nuevo alcohol C_{13} = que se está añadiendo al sistema. Las distribuciones para el producto de fosfato de lantano y para el producto de hidróxido de calcio modificado producto son mucho más estrechas y muestran solamente cantidades pequeñas de un etoxilato de mayor peso molecular.

40

Estas curvas y los datos demuestran que la cinética para tanto lantano como calcio difieren de la cinética de Flory convencional que son típicos para el crecimiento de la cadena del polímero. Las polidispersidades de los productos de fosfato de lantano y del catalizador de hidróxido de calcio modificado eran respectivamente 1,1 y 1,09 que eran más estrechas que la polidispersidad 1,13 del control comercial (TOMADOL 23-6,5). Una superposición de estas curvas proporcionadas en las Figura 4A (fosfato de lantano) y la Figura 4B (hidróxido de calcio modificado).

45

Los poliéteres producidos por los procedimientos de la invención pueden encontrar uso como tensoactivos y se pueden combinar con aditivos, disolventes y / o otros tensoactivos como se sabe en la técnica que proporciona una amplia diversidad de composiciones tales como detergentes de lavandería, detergentes de lavavajillas, eliminadores de grasa de metales, limpiadores de vidrio y limpiadores de suelos.

50

Ejemplos

La presente invención además está ilustrada, pero no está limitada, por los siguientes ejemplos. Todas las cantidades proporcionadas en "partes" y "porcentajes" se entienden que son en peso, salvo que se indique de otra manera. En todos los ejemplos en el presente documento que usan un catalizador de DMC, se preparó el catalizador de acuerdo con la Patente de Estados Unidos N° 5.482.908. NEODOL 25 es una mezcla de alcoholes primarios de alta pureza C_{12} , C_{13} , C_{14} y C_{15} que es comercialmente disponible de Shell. TOMADOL 23-3 Es un alcohol etoxilado lineal C_{12-13} con tres moles (promedio) de óxido de etileno que está comercialmente disponible de Air Products.

55

60

Un reactor en continuo de una fase que funciona a 130° a 180°C con un tiempo de retención de dos horas para

preparar un etoxilato de 6,5 moles de un alcohol C₁₃ se usó para determinar si un catalizador de fosfato de lantano y un catalizador de hidróxido de calcio modificado se podría usar para preparar etoxilatos que son equivalentes a los productos del procedimiento de KOH semicontinuo. Los productos producidos con catalizadores de fosfato de lantano y de calcio modificado mostraron polidispersidades de 1,12 y 1,18, respectivamente, que se comparan favorablemente con el valor 1,13 del producto comercial (véanse las Figuras 5A y 5B para una comparación de estos productos con un producto comercial). Estos datos demuestran que estos catalizadores son candidatos viables para uso con un procedimiento comercial que proporcionaría mejoras significativas en la productividad. Los catalizadores convencionales, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio no se pueden usar en este procedimiento debido a que las polidispersidades de esos productos serían más amplias y no coincidirían con la polidispersidad de los productos producidos por los procedimientos de la invención (Un ejemplo del procedimiento continuo se proporciona más adelante).

Ejemplo 1 (que no cae dentro de las reivindicaciones)

En este ejemplo, un catalizador a base de calcio se preparó sin usar alcóxido de aluminio en la preparación. Se purgó un recipiente de reacción matraz de 250 ml de tres bocas con nitrógeno y se añadió hidróxido de calcio (9,75 g) junto con TOMADOL 23-3 (106,2 g). La mezcla se agitó a temperatura ambiente y se añadió ácido 2-etilhexanoico (2,23 g) mediante la adición rápida de gotas durante aproximadamente tres minutos. El contenido se calentó hasta 30°C durante un período de aproximadamente una hora con agitación y con una abertura de ventilación a la atmósfera a través del condensador de reflujo. El contenido se mantuvo a 30°C durante una hora adicional. Se añadió ácido sulfúrico concentrado (2,46 g) al matraz a una velocidad de aproximadamente una gota cada tres segundos. El contenido se calentó durante 15 minutos a 30°C y se añadieron otros 2,46 g de ácido sulfúrico a una velocidad de aproximadamente una gota cada tres segundos. El condensador de reflujo se añadió al matraz de tres bocas y el contenido se calentó hasta 110°C durante 1,5 horas. El recipiente de reacción se calentó lentamente hasta 126°C durante aproximadamente 30 minutos y se mantuvo la temperatura durante aproximadamente cuatro horas. Se calentó el matraz hasta 138°C, y se mantuvo durante aproximadamente 12-16 horas. El matraz se calentó hasta aproximadamente 145°C durante horas. El contenido se recogió a 110-120 °C y se destiló el agua durante 30 minutos usando vacío y sin condensador.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se preparó catalizador de fosfato de lantano como se ha descrito en la página 31 del documento WO 04/18096 en (adición inversa del ejemplo B (LAPO)) en un reactor de vidrio de 500 ml equipado con condensador de reflujo, entrada de nitrógeno, agitador en la parte superior, y medición de temperatura. Se cargó carbonato de lantano (15,6 g, 0,032 moles) al matraz con 100 ml de agua destilada desgasificada con nitrógeno (la solución era una suspensión). Se preparó una solución de ácido fosfórico mezclando 8,25 g de ácido fosfórico al 85% (0,071 moles) en 100 ml de agua destilada desgasificada con. Se añadió el ácido fosfórico a la solución de carbonato durante un período de 30 minutos a una temperatura de 25°C. La solución se calentó hasta 100 °C durante dos horas y media. El producto se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtraron los sólidos.

Los sólidos se transfirieron a un recipiente de vidrio y se añadieron 250 ml de agua destilada desgasificada con nitrógeno a 50°C durante 30 minutos con agitación rápida. El producto se enfrió hasta aproximadamente 25°C y se filtró. Los sólidos se transfirieron a un reactor y se trataron con solución de 5 ml de hidróxido de amonio (10 N) mezclado en 250 ml de agua. El contenido se agitó rápidamente durante 30 minutos con una temperatura de 50°C. El contenido se recogió a 25°C y se filtró. La torta del filtro se secó a 50°C con un vacío total durante toda una noche. Se molió la torta seca.

Ejemplo 3 (que no cae dentro de las reivindicaciones)

Este ejemplo evaluó un catalizador de calcio modificado con un ensayo de cinética de recuperación. Se cargaron nonilfenol 9,5 EO semicontinuo (200 g), NEODOL 25 (200 g) y la mezcla de catalizador C13 3EO catalizado por DMC en catalizador preparado en el Ejemplo 1 (14 g) en un reactor y se calentó hasta 100°C. La mezcla se destiló durante 30 minutos a 100°C, se calentó hasta 150-160°C y se añadió una manta de nitrógeno a 30 psia (2 06,84 kPa manométricas). Se añadió óxido de etileno (286 g, 6,5 moles) durante un período de dos a cuatro horas. La presión total (óxido de etileno y nitrógeno) se mantuvo a menos de aproximadamente 60 psia (413,69 kPa manométricas). La mezcla se dirigió a 150 - 160°C hasta que se logró una línea base constante y se continuó la digestión durante 30 minutos adicionales. La mezcla se enfrió hasta 130°C, se destiló durante 20 minutos y se enfrió hasta la temperatura de descarga.

Ejemplo 4

En este ejemplo, se evaluó el procedimiento continuo de fosfato de lantano. Un reactor continuo de laboratorio fabricado a partir de un reactor de tanque con agitación equipado con un regulador de contrapresión para controlar la presión del reactor, se usó un sistema de alimentación continua para el óxido de etileno y una alimentación continua para una corriente de catalizador mixto y alcohol iniciador. Además, el sistema estaba equipado con un control de calentamiento y enfriamiento y una unidad del control del procedimiento.

El reactor continuo se llenó con un producto alcohol C₁₃ 6,5 EO a partir de un procedimiento semicontinuo modificado hasta un nivel de líquido completo que deja un espacio mínimo o sin vapor por encima del líquido. Se cargó fosfato de lantano proporcionando aproximadamente 1.800 ppm (basándose en el producto final) y se calentó el sistema hasta 170°C y se destiló. El control de contrapresión se estableció para 45 psig (310,26 kPa manométricas) y se cargó óxido de etileno proporcionando 7,4% de óxido de etileno en la mezcla y posterior evidencia de inicio, el óxido de etileno y mezcla de alcohol C₁₃-catalizador se cargó respectivamente a velocidades de 8,34 g/min y 5,83 g/min. El reactor se hizo funcionar durante tres tiempos de retención (aproximadamente dos horas/tiempo de retención) y se obtuvo una muestra de producto. La polidispersidad del producto era 1,12.

Ejemplo 5 (que no cae dentro de las reivindicaciones)

Un catalizador de calcio modificado preparado como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 1 se evaluó a

170°C como en el procedimiento anterior usando un tiempo de retención de dos horas. Después de tres tiempos de retención, una muestra del producto tenía una polidispersidad de 1,18.

Ejemplo 6

Un vaso de precipitados de 2.000 ml con capacidad de calentamiento para 40°C y equipado con un medidor de pH y un embudo de decantación o bomba para alimentar aproximadamente 225 ml de solución durante un período de aproximadamente una hora se usó en este ejemplo. La solución A se preparó a partir de nitrato de magnesio hexahidrato (34,01 g), nitrato de aluminio no hidratado, (23,84 g) y acetato de manganeso tetrahidrato (10,41 g) en 225 ml de agua. La solución B se preparó mediante la adición de carbonato de sodio (6,74 g) a 277 ml de agua. Se añadió agua desionizada (900 g) al recipiente de reacción y se ajustó el pH hasta aproximadamente 9 usando hidróxido de sodio (2N) mientras se mantenía la temperatura a 40°C. La solución A se añadió durante un período de una hora a un intervalo de aproximadamente 4,9 g/min y la solución B a una velocidad de aproximadamente 4,9 g/min al recipiente de reacción mientras se mantenía el pH en 9 usando hidróxido de sodio 2 N.

La mezcla se digirió durante una hora y los sólidos se filtraron y se lavaron después con aproximadamente tres litros de agua. Los sólidos se calcinaron a 800°C durante tres horas con una atmósfera de nitrógeno sobre el catalizador. El catalizador terminado se almacenó en una atmósfera seca, sin dióxido de carbono.

Ejemplo 7 (profético)

El reactor continuo de laboratorio es un reactor de tanque equipado con un regulador de contrapresión para controlar la presión del reactor, un sistema de alimentación continua para el óxido de etileno y un sistema de alimentación continua para una corriente de catalizador mixto y alcohol iniciador. Además, el sistema estaba equipado con un control de calentamiento y enfriamiento y una unidad del control del procedimiento.

El reactor continuo se llena con un producto de alcohol C₁₃ 6,5 EO a partir de un desarrollo semicontinuo modificado hasta un nivel de líquido completo que deja un espacio mínimo o sin vapor por encima del líquido. Se carga hidrotalcita sintética proporcionando aproximadamente 3.000 ppm en el producto final y se calienta el sistema hasta 170°C y se destila. El control de contrapresión se establece para 45 psig (310,26 kPa manométricas) y se carga óxido de etileno proporcionando 7,4% de óxido de etileno en la mezcla y posterior evidencia de una reacción, el EO y la mezcla de alcohol C₁₃-catalizador se carga respectivamente a velocidades de 8,34 g/min y 5,83 g/min con una concentración de catalizador del producto de 3.000 ppm. El reactor se hace funcionar durante tres tiempos de retención (aproximadamente dos horas/tiempo de retención) y se obtiene una muestra de producto. La polidispersidad del producto es similar a la del control basándose en un procedimiento de KOH semicontinuo.

Ejemplo 8

Este ejemplo describe un procedimiento de CAOS generalizado en el que una parte del producto (un "fondo" por ejemplo, etoxilato de 6,5 moles de un alcohol C₁₃) se cargó en un reactor, (de manera alternativa, algo de producto en el reactor de la preparación previa se puede quedar en el reactor) y catalizador se cargó en el reactor. Opcionalmente, se puede cargar el iniciador en el reactor en una cantidad que varía entre 0,2 % en peso y una cantidad igual o mayor que la cantidad de fondo de iniciador de alcohol C₁₃. El reactor se calentó hasta una temperatura de reacción de 160°C, se añadió una atmósfera de nitrógeno para mantener un ambiente no explosivo y se cargó óxido de etileno en el reactor. Durante una parte del procedimiento, se cargó iniciador de alcohol C₁₃ en el reactor simultáneamente con óxido de etileno a 160°C. Se continuó la adición de óxido de etileno después de la finalización de la adición del iniciador (no CAOS). El óxido de etileno residual se digirió y se destiló el producto.

Los ejemplos anteriores de la presente invención se ofrecen con el propósito de ilustración y no de limitación. Será evidente para los expertos en la técnica que las realizaciones descritas en el presente documento se pueden modificar o revisar de diferentes maneras sin salirse del espíritu y ámbito de la invención. El alcance de la invención se va a medir por las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo de preparación de un producto de poliéter de polioxialquileno de peso molecular numérico promedio N, que comprende:

- 5 a) establecer en un reactor continuo una primera parte de una mezcla de catalizador/iniciador inicial eficaz para iniciar la polioxialquilación del iniciador inicial después de la introducción de óxido de alquileno en el reactor continuo;
- b) introducir de manera continua en el reactor continuo uno o más óxidos de alquileno;
- 10 c) introducir de manera continua en el reactor continuo iniciadores añadidos de manera continua que pueden ser iguales o diferentes del iniciador inicial;
- d) introducir de manera continua en el reactor catalizador reciente y / o mezcla de catalizador adicional/iniciador adicional de manera que se mantiene la actividad catalítica, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo constituido por fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierras raras) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas;
- 15 e) iniciadores combinados de polioxialquilación mediante la puesta en práctica de manera continua de al menos las etapas b) a d) en el presente documento hasta que se obtiene un producto de poliéter de polioxialquileno de peso molecular numérico promedio N; y
- f) retirar de manera continua el producto de poliéter de polioxialquileno del reactor continuo.

2. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el iniciador inicial tiene un peso equivalente de entre aproximadamente 32 Da y aproximadamente 4.000 Da.

3. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el iniciador inicial está seleccionado entre el grupo que consiste en propilen glicol, dipropilen glicol, glicerina dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, 2-etil-1- hexanol, 2-propil-1-heptanol, nonilfenol y dodecilfenol.

4. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el iniciador añadido de manera continua tiene un peso molecular de entre aproximadamente 18 Da y aproximadamente 45.000 Da.

5. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el iniciador añadido de manera continua está seleccionado entre el grupo que consiste en agua, etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, 1,2-, 1,3-, y 1,4-butilen glicoles, neopentil glicol, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, pentaeritritol, α -metilglucósido, hidroximetil-, hidroxietil-, e hidroxipropilglucósidos, sorbitol, manitol, sacarosa, tetraquis [2-hidroxietil y 2-hidroxipropil]etilen diaminas, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, fenol, catecol, 4,4'-dihidroxibifenil y 4,4'-dihidroxidifenilmetano.

6. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno está seleccionado entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2- y 2,3-óxido de butileno, óxido de isobutileno, epíclorohidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, y óxidos de α -alquileno C₅₋₃₀.

7. Un procedimiento semicontinuo modificado para producir un poliéter poliol que comprende polimerización de un epóxido en la presencia de:

- (a) un catalizador seleccionado entre el grupo constituido por fosfatos de lantano o fosfatos de la serie de lantánidos (tierras raras) e hidrotalcitas e hidrotalcitas sintéticas;
 - (b) un iniciador añadido de manera continua (S_c); y
 - 40 (c) opcionalmente, un iniciador cargado inicialmente (S_i);
- en el que el S_c comprende al menos aproximadamente 2 % en eq. del iniciador total usado; y en el que el epóxido y el S_c se añaden de manera continua al reactor durante la polimerización.

8. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el iniciador cargado inicialmente (S_i) tiene un peso equivalente de entre aproximadamente 32 Da y aproximadamente 4.000 Da.

9. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el iniciador inicial está seleccionado entre el grupo que consiste en propilen glicol, dipropilen glicol, glicerina dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, 2-etil-1- hexanol, 2-propil-1-heptanol, nonilfenol y dodecilfenol.

10. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el iniciador añadido de manera continua (S_c) tiene un peso molecular de entre aproximadamente 18 Da y aproximadamente 45.000 Da.

11. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el iniciador añadido de manera continua (S_c) está seleccionado entre el grupo que consiste en agua, etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, propilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, 1,2-, 1,3-, y 1,4-butilen glicoles, neopentil glicol, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, pentaeritritol, α -metilglucósido, hidroximetil-, hidroxietil-, e hidroxipropilglucósidos, sorbitol, manitol, sacarosa, tetraquis [2-hidroxietil y 2-hidroxipropil]etilen diaminas, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-etilhexanol, fenol, catecol, 4,4'-dihidroxibifenil y 4,4'-dihidroxidifenilmetano.

12. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el óxido de alquileno está seleccionado entre el

grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, 1,2- y 2,3-óxido de butileno, óxido de isobutileno, epíclorohidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, y óxidos de α -alquilenos C₅₋₃₀.

13. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que la adición de no CAOS óxido de alquilenos es mayor que uno por ciento en peso del producto total.

- 5 **14.** El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, en el que el fondo para el iniciador está formado in situ.

Figura 1A

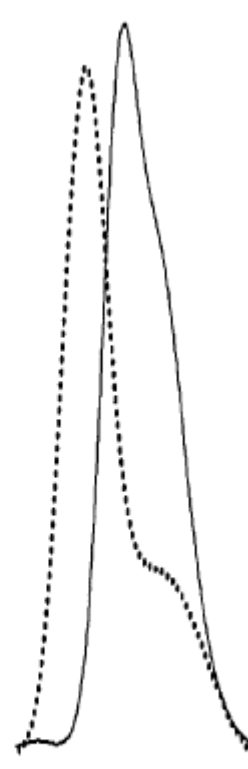


1800 1600 1400 1200

Catalizador de DMC

Catalizador de calcio

Figura 1B



1800 1600 1400 1200

Catalizador de DMC

Catalizador de KOH

Figura 2A

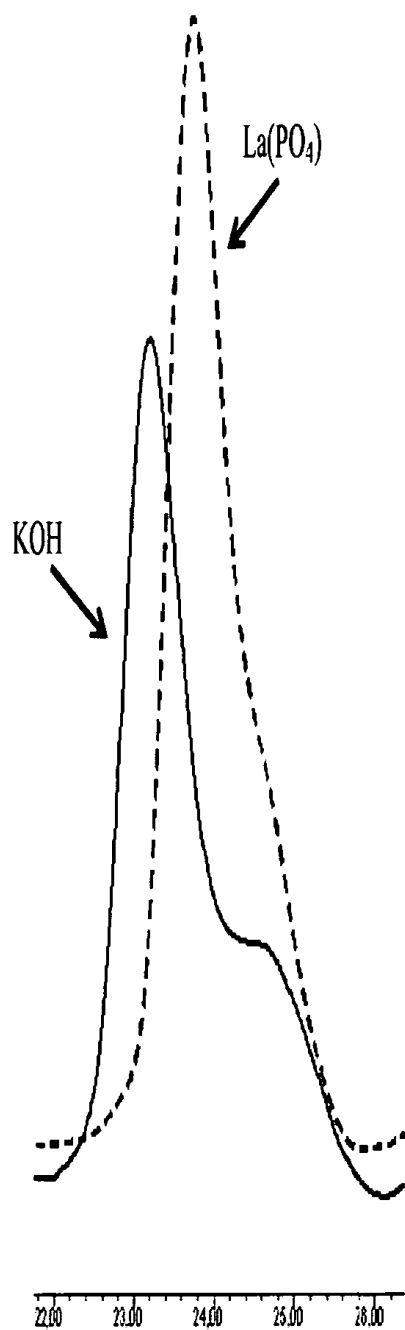


Figura 2B

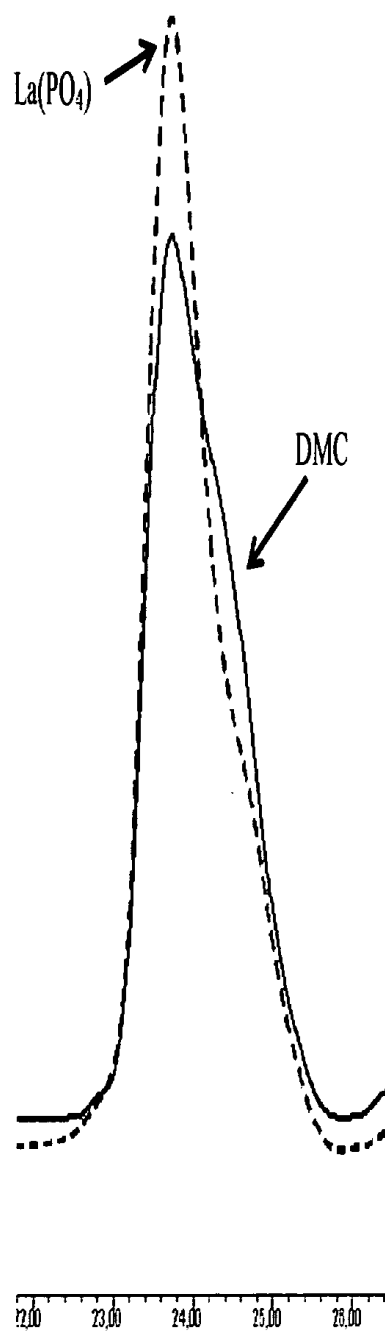


Figura 3

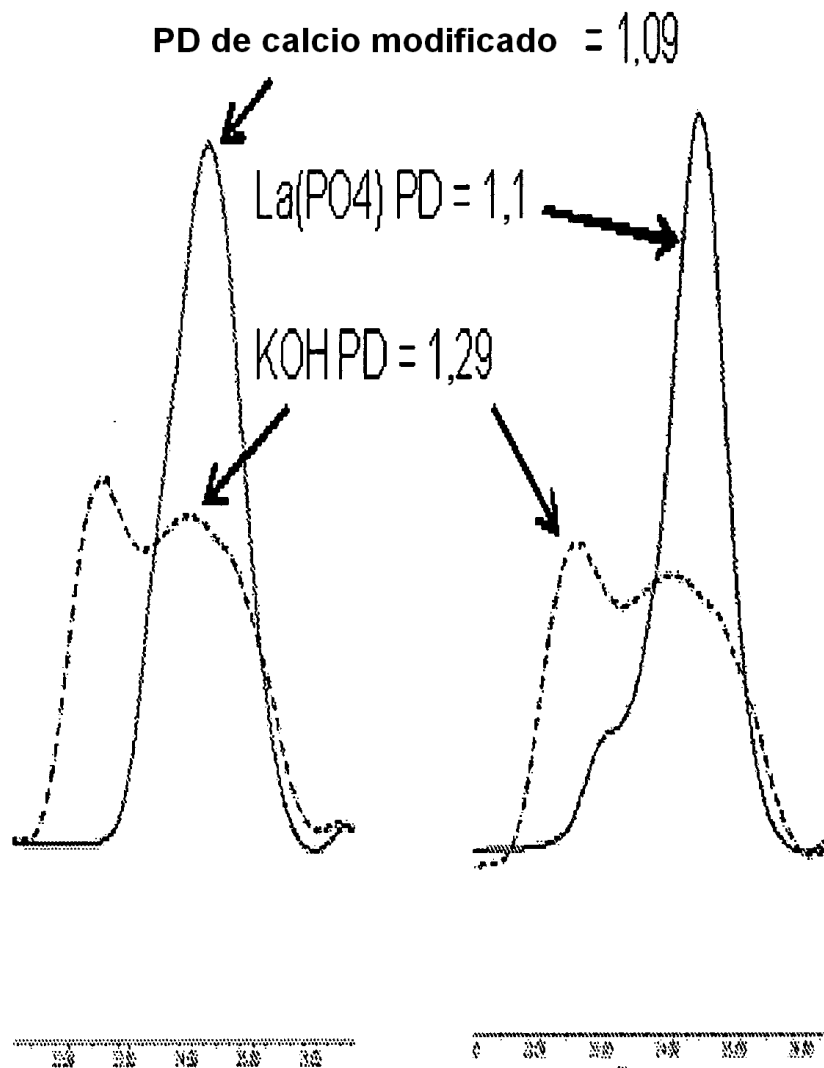
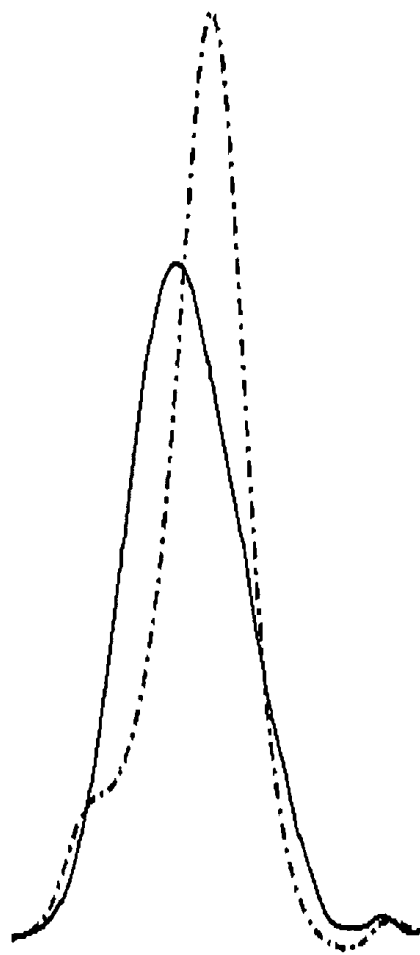


Figura 4A



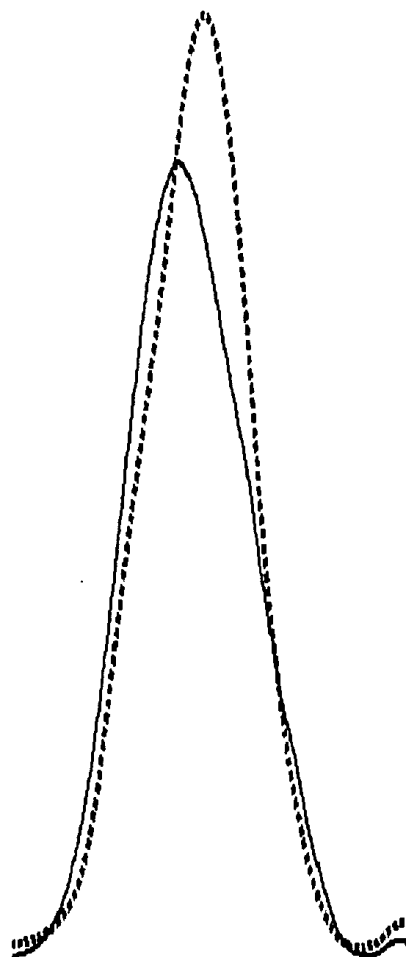
0 23,00 24,00 25,00 26,00 27
Minutos

Control

—————

Fosfato de lantano — · —

Figura 4B



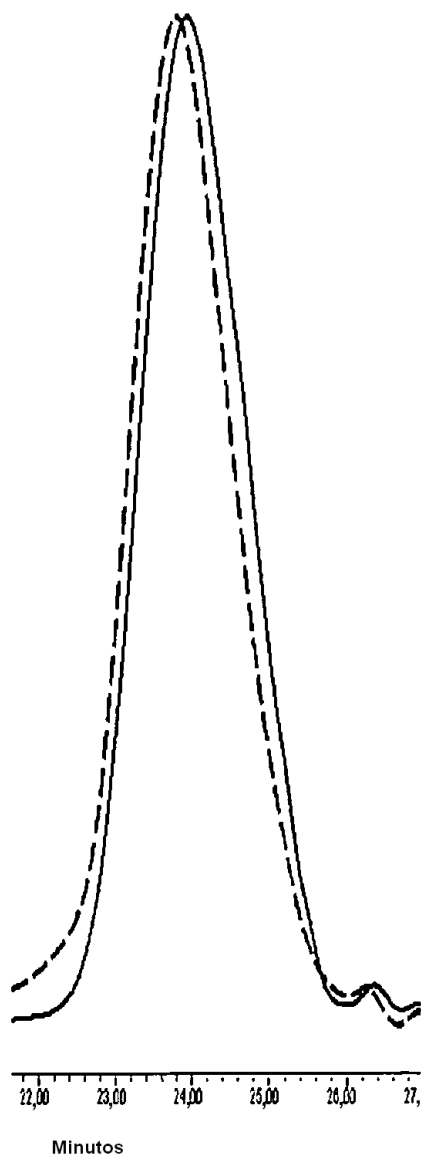
25,00 26,00 27,00 28,00 29,00
Minutos

Control

—————

Hidróxido de calcio modificado ·····

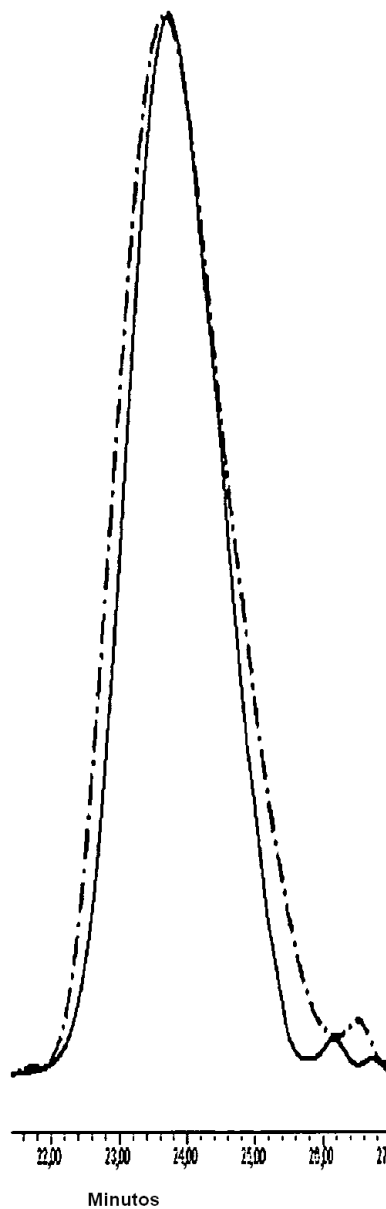
Figura 5A



Control —————

Fosfato de lantano - - - - -

Figura 5B



Control —————

Hidróxido de calcio modificado - . - . -