

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 330**

51 Int. Cl.:

C07C 43/11 (2006.01)

C07C 41/03 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C11D 1/72 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2003 E 03722545 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 1542953**

54 Título: **Obtención de alcoxilatos a presiones de reacción optimizadas**

30 Prioridad:

18.09.2002 DE 10243366

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE**

72 Inventor/es:

**WULFF, CHRISTIAN;
STÖSSER, MICHAEL;
GROSCH, GEORG, HEINRICH;
BALDENIUS, KAI-UWE y
BOHRES, EDWARD**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 396 330 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).

DESCRIPCION

Obtención de alcoxilatos a presiones de reacción optimizadas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de al menos un alcoxilato, que comprende la puesta en contacto de una mezcla de óxidos de alquileo, que contiene al menos óxido de etileno, con al menos un compuesto iniciador en presencia de al menos un compuesto de cianuro metálico doble, situándose la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de etileno en 3,0 a 6,0 bar durante la fase de inducción, y siendo el compuesto iniciador un alcohol de Guerbet.

10 Por la literatura es sabido que se pueden emplear compuestos de cianuro metálico doble (compuestos de DMC) como catalizadores para la reacción de moléculas iniciadoras con hidrógeno activo y óxidos de alquileo, a modo de ejemplo en una reacción de polimerización. Las polimerizaciones con apertura de anillo de óxidos de alquileo se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A 0 892 002, la EP-A 0 862 977 y en la EP-A 0 755 716. Los compuestos de DMC presentan una actividad elevada como catalizador en la polimerización de óxidos de alquileo.

15 En principio son conocidos por el estado de la técnica procedimientos para la alcoxilación de alcoholes alifáticos, así como los alcoxilatos obtenidos. En la WO 01/04183 se describe, a modo de ejemplo, un procedimiento para la etoxilación de compuestos iniciadores hidroxifuncionales, que se lleva a cabo en presencia de un compuesto de cianuro metálico doble como catalizador.

Los alcoxilatos de alcoholes alifáticos se emplean en gran extensión como agentes tensioactivos, emulsionantes o antiespumantes. En este caso, las propiedades humectantes y emulsionantes dependen en gran medida del tipo de alcohol y del tipo y cantidad de aductos de alcóxido.

20 La WO 94/11330 se refiere a alcoxilatos de 2-propilheptanol y su empleo. En los alcoxilatos se presenta 2-propilheptanol, en primer lugar con 1 a 6 moles de óxido de propileno, y a continuación con 1 a 10 moles de óxido de etileno en presencia de hidróxidos alcalinos como catalizador. Según los ejemplos se emplea un 2-propilheptanol, que se ha hecho reaccionar en primer lugar con 4 moles de óxido de propileno y a continuación con 6 moles de óxido de etileno. Se indica que los aductos de óxido de alquileo muestran una relación mejorada de comportamiento de espumado respecto a acción detergente. Además se indica que los alcoxilatos muestran un buen comportamiento de humectación. Estos se emplean en composiciones detergentes para la limpieza de materiales textiles. La WO 94/11331 se refiere al empleo de tales alcoxilatos.

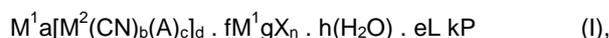
30 La US 2 508 036 se refiere igualmente al empleo de etoxilatos de 2-n-propilheptanol, que contienen 5 a 15 moles de óxido de etileno, como agentes humectantes en disoluciones acuosas. Se describe que los productos se pueden emplear como agentes tensioactivos en agentes de lavado.

35 La DE-A 102 18 754, así como la DE-A 102 18 753, se refieren al empleo de mezclas de alcoxilatos de alcohol con 10 átomos de carbono, en especial mezclas de etoxilatos de alcohol, a tales mezclas de alcoxilatos de alcohol con 10 átomos de carbono, y a procedimientos para su obtención. La DE-A 102 18 752 describe igualmente mezclas de alcoxilatos y agentes de lavado que las contienen, así como procedimientos para la obtención de mezclas de alcoxilatos y el empleo del agente de lavado para el lavado o limpieza de materiales textiles.

40 En la alcoxilación, en especial la etoxilación, de compuestos iniciadores en presencia de compuestos de cianuro metálico doble se presentan en especial dos dificultades. Por un lado, la fase de inducción de la reacción muy larga en parte, lo que puede conducir a una prolongación de tiempos de reacción y a costes elevados, por otro lado la actividad del catalizador desciende a menudo lentamente durante la reacción, hasta que ya no se presenta una velocidad de reacción suficiente.

Por lo tanto, una tarea de la presente reacción consistía en poner a disposición un procedimiento para la etoxilación de compuestos iniciadores con conversión mejorada de compuesto iniciador, fase de inducción acortada, y estabilidad de catalizador mejorada.

45 Según la invención, esta tarea se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de al menos un alcoxilato, que comprende la puesta en contacto de una mezcla de óxidos de alquileo, que contiene al menos óxido de etileno con al menos un compuesto iniciador, en presencia de al menos un compuesto de cianuro metálico doble de la fórmula general I:



en la que

- M^1 es al menos un ión metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ,
- 5 - M^2 es al menos un ion metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,
- A y X, independientemente entre sí, son un anión seleccionado a partir del grupo constituido por halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o hidrogenocarbonato,
- 10 - L es un ligando miscible con agua, seleccionado a partir del grupo constituido por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos con nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- k es un número fraccionario o entero mayor o igual a cero, y
- P es un aditivo orgánico,
- 15 - a, b, c, d, g y n se seleccionan de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto (I), pudiendo ser $c = 0$,
- e, la fracción de moléculas de ligando, es un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0,
- f y h son, independientemente entre sí, un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0,

20 situándose la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de etileno en 3,0 a 6,0 bar durante la fase de inducción, y siendo el compuesto iniciador un alcohol de Guerbet.

25 Se entiende por una fase de inducción que la reacción de alcoxilación tras la puesta en contacto de la mezcla de óxidos de alquileno con el alcohol iniciador y el compuesto de cianuro metálico doble no comienza inmediatamente, sino que está retardada un cierto tiempo. Esta fase de inducción se expresa, a modo de ejemplo, en que tras la dosificación de una pequeña cantidad de óxido de alquileno se produce una cierta presión en el reactor, que permanece constante durante un cierto tiempo, y desciende al final de la fase de inducción. Tras el descenso de reacción se activa la reacción, y se puede efectuar la dosificación adicional de óxido de alquileno.

30 Según la invención, la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de alquileno durante la fase de inducción se sitúa en 3,0 a 6,0 bar. Este intervalo de presión es especialmente ventajoso, ya que por una parte se observa una rápida iniciación de la reacción, pero por otra parte la presión no es demasiado elevada. La presión total se compone de las presiones parciales de los gases aislados. En tanto se empleen sólo gas inerte y óxido de etileno, la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de etileno corresponde a la presión total. Una presión total elevada al comienzo de la reacción requeriría, a modo de ejemplo, recipientes de reacción costosos, y con ello encarecería el procedimiento total.

35 En una forma preferente de ejecución, en el procedimiento según la invención se alimenta en primer lugar el reactor con un gas inerte, y a continuación se añade la mezcla de óxidos de alquileno que contiene al menos óxido de etileno. Según la invención, la presión parcial de gas inerte se sitúa generalmente en 1,5 a 6,0 bar, preferentemente en 1,5 bar a 3,0 bar, preferentemente en 1,5 a 2,5 bar, de modo especialmente preferente en 1,5 a 2,0 bar.

40 En el ámbito de la presente invención, la presión parcial de óxido de etileno es menor o igual que la presión parcial de gas inerte, situándose la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de etileno en 3,0 a 6,0 bar.

45 Este régimen tiene la ventaja de permitir ajustar una presión parcial con el gas inerte, y añadir con dosificación a continuación la mezcla de óxidos de alquileno, que contiene al menos óxido de etileno, no siendo demasiado elevada la concentración de óxido de etileno en la fase gaseosa. Por motivos de seguridad se evitará una concentración de > 40 %, preferentemente > 50 % de óxido de etileno en la fase gaseosa en el reactor, ya que a concentraciones elevadas se puede llegar a la descomposición de EO espontánea, y con ella a un sobrecalentamiento o explosión del reactor.

En tal régimen, la presión parcial de óxido de etileno se determina esencialmente mediante la proporción de adición con dosificación de óxido de etileno y la velocidad de reacción de óxido de etileno. En el ámbito de la presente

invención, la presión parcial de óxido de etileno durante la fase de inducción es preferentemente más reducida que 3,0 bar, en especial menor que 1,5 bar, a modo de ejemplo menor que 1,0 bar.

5 En el procedimiento según la invención, a modo de ejemplo, se puede cargar en primer lugar el recipiente de reacción con una suspensión de alcohol y catalizador de DMC. A continuación, el catalizador se puede activar mediante separación de agua, por ejemplo mediante calentamiento y/o evacuación del recipiente de reacción.

10 A continuación, la mezcla de reacción se calienta ventajosamente a temperatura de reacción, y se ajusta una presión previa de nitrógeno. En el desarrollo subsiguiente del procedimiento se añade con dosificación, a modo de ejemplo, una cantidad inicial de óxido de etileno. Tras la iniciación de la reacción se añade con dosificación óxido de etileno adicional, se agita la mezcla de reacción hasta que ha reaccionado el óxido de etileno en su totalidad. En caso dado, la mezcla de reacción se puede elaborar de modo subsiguiente.

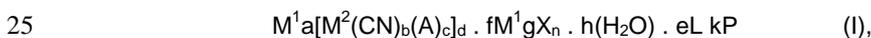
Por lo tanto, en una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento, situándose la presión parcial de gas inerte en 1,5 bar a 6,0 bar, preferentemente en 1,5 a 3,0 bar durante la fase de inducción. En el ámbito de la presente invención, gases inertes apropiados son, a modo de ejemplo, nitrógeno, CO₂ o gases nobles, como argón, o mezclas de los mismos, preferentemente nitrógeno.

15 Según la invención, la presión varía durante la reacción. Tras un posible descenso de presión inicial en la iniciación de la reacción, la presión aumenta en el desarrollo de la reacción, ya que el nivel de carga en el reactor aumenta, y la mezcla de gases se comprime. Según la invención es preferente que la presión total, en especial la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de etileno no sobrepase 20 bar, a modo de ejemplo 11 bar, preferentemente 6 bar, en especial 3,5 bar, en el transcurso de la reacción.

20 Por lo tanto, en una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento, no sobrepasando la presión total 11 bar en el transcurso de la reacción.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo a temperaturas de 80 a 190°C.

El procedimiento según la invención para la obtención de un alcoxilato se lleva a cabo en presencia de un compuesto de cianuro metálico doble de la fórmula general I como catalizador:



en la que

- M¹ es al menos un ión metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ru³⁺,
- 30 - M² es al menos un ion metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺,
- A y X, independientemente entre sí, son un anión seleccionado a partir del grupo constituido por halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o hidrogenocarbonato,
- 35 - L es un ligando miscible con agua, seleccionado a partir del grupo constituido por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos con nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- k es un número fraccionario o entero mayor o igual a cero, y
- 40 - P es un aditivo orgánico,
- a, b, c, d, g y n se seleccionan de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto (I), pudiendo ser c = 0,
- e, la fracción de moléculas de ligando, es un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0,
- f y h son, independientemente entre sí, un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0.

- Como aditivos orgánicos P se deben citar: poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitano, glicidiléteres de polialquilenglicol, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, polivinilmetiléter, polivinililéter, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y de anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos iónicos tensioactivos o con actividad interfacial, ácido galénico o sus sales, ésteres o amidas, carboxilatos de alcoholes polivalentes y glicósidos.
- Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. Para el caso de que k sea igual a cero, son preferentes compuestos de cianuro metálico doble cristalinos. En el caso de que k sea mayor que cero son preferentes catalizadores tanto cristalinos, parcialmente cristalinos, como también substancialmente amorfos.
- De los catalizadores modificados existen diversas formas de ejecución preferentes. Una forma de ejecución preferente son catalizadores de la fórmula (I), en los que k es mayor que cero. El catalizador preferente contiene al menos un compuesto de cianuro metálico doble, al menos un ligando orgánico, y al menos un aditivo orgánico P.
- En otra forma de ejecución preferente, k es igual a cero, opcionalmente, e es también igual a cero, y X es exclusivamente un carboxilato, preferentemente formiato, acetato y propionato. Tales catalizadores se describen en la WO 99/16775. En esta forma de ejecución son preferentes catalizadores de cianuro metálico doble cristalinos. Además son preferentes catalizadores de cianuro metálico doble, como se describen en la WO 00/74845, que son cristalinos o en forma de plaquetas.
- Por lo tanto, en una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que el compuesto de cianuro metálico doble empleado como catalizador es cristalino.
- La obtención de catalizadores modificados se efectúa mediante reunión de una disolución de sal metálica con una disolución de cianometalato, que pueden contener opcionalmente tanto un ligando orgánico L, como también un aditivo orgánico P. A continuación se añade el ligando orgánico, y opcionalmente el aditivo orgánico. En una forma preferente de ejecución de la obtención de catalizador se obtiene en primer lugar una fase de cianuro metálico doble inactiva, y a continuación ésta se transforma en una fase de cianuro metálico doble activa mediante recristalización, como se describe en la PCT/EP01/01893.
- En otra forma preferente de ejecución de catalizadores, f, e y k son diferentes a cero. En este caso se trata de catalizadores de cianuro metálico doble, que contienen un ligando orgánico miscible con agua (en general en cantidades de un 0,5 a un 30 % en peso) y un aditivo orgánico (en general en cantidades de un 5 a un 80 % en peso), como se describe en la WO 98/06312. Los catalizadores se pueden obtener bajo agitación intensiva (24000 rpm con Turrax), o bajo agitación, como se describe en la US 5 158 922.
- En especial son apropiados como catalizador para compuestos de cianuro metálico doble para el alcoxilado, que contienen cinc, cobalto o hierro, o dos de los mismos. A modo de ejemplo es especialmente preferente Berliner Blau.
- Preferentemente se emplean compuestos de DMC cristalinos. En una forma de ejecución preferente se emplea un compuesto de DMC cristalino de tipo Zn-Co como catalizador, que contiene como otro componente de sal metálica acetato de cinc. Tales compuestos cristalizan en estructura monoclinica, y presentan un hábito en forma de plaquetas. Tales compuestos se describen, a modo de ejemplo, en la WO 00/74845 o la PCT/EP01/01893.
- Compuestos de DMC apropiados como catalizadores se pueden obtener en principio de todas las maneras conocidas por el especialista. A modo de ejemplo, los compuestos de DMC se pueden obtener mediante precipitación directa, método "incipient wetness", mediante obtención de una fase precursora, y subsiguiente recristalización.
- Los compuestos de DMC se pueden emplear como polvo, pasta o suspensión, o conformar para dar un cuerpo moldeado, introducir en cuerpos moldeados, espumas o similares, o aplicar sobre cuerpos moldeados, espumas o similares.
- La concentración de catalizador empleada para la alcoxilación, referida al esqueleto cuantitativo final es típicamente menor que 2000 ppm (es decir, mg de catalizador por kg de producto), preferentemente menor que 1000 ppm, en especial menor que 500 ppm, de modo especialmente preferente menor que 100 ppm, a modo de ejemplo menor que 50 ppm o 35 ppm, en especial menor que 25 ppm.
- En una forma de ejecución preferente, la presente invención se refiere a un procedimiento en el que el compuesto de cianuro metálico doble se emplea en una cantidad de 100 ppm o menor, referida al esqueleto cuantitativo final.

En otras formas de ejecución, la presente invención se refiere a un procedimiento, cumpliéndose al menos una de las siguientes propiedades:

(1) M^1 es seleccionado a partir del grupo Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;

(2) M^2 es seleccionado a partir del grupo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ,

5 o de modo especialmente preferente a un procedimiento, siendo $M^1 Zn^{2+}$, y $M^2 Co^{3+}$.

En el caso de los alcoholes empleados como compuesto iniciador según la invención se trata de alcoholes de Guerbet, en especial etilhexanol, propilheptanol, butilheptanol.

10 En el caso de los alcoholes empleados como compuesto iniciador, según la invención se puede tratar también de mezclas de diversos isómeros. A modo de ejemplo, se puede obtener propilheptanol partiendo de aldehído valérico mediante condensación aldólica y subsiguiente hidrogenado. La obtención de aldehído valérico y los correspondientes isómeros se efectúa mediante hidroformilación de buteno, como se describe, a modo de ejemplo, en la US 4 287 370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A1, páginas 323 y 328 y siguientes. La siguiente condensación aldólica se describe, a modo de ejemplo, en la US 5 434 313, y Römpp, Chemie Lexikon, 9ª edición, palabra clave "adición aldólica", página 91. El hidrogenado del producto de condensación aldólica sigue condiciones de hidrogenado generales.

15 Por lo demás se puede obtener 2-propilheptanol mediante condensación de 1-pentanol (como mezcla de los correspondientes metil-1-butanoles) en presencia de KOH a temperaturas elevadas, véase, por ejemplo, Marcel Guerbet, C. R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899). Por lo demás remítase a Römpp, Chemie Lexikon, 9ª edición, editorial Georg Thieme Stuttgart, y a las citas indicadas en la misma, así como Tetrahedron, vol. 23, páginas 1723 a 1733.

La mezcla de óxidos de alquileo empleada en el procedimiento según la invención puede contener, además de óxido de etileno, otros óxidos de alquileo, en especial otro óxido de alquileo seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de pentileno.

25 En este caso, las mezclas de óxido de alquileo en el ámbito de la presente invención tienen preferentemente una fracción de óxido de etileno de más de un 50 % (% en peso), en especial de más de un 75 %, de modo especialmente preferente de más de un 95 %, a modo de ejemplo de más de un 99 %. En una forma de ejecución preferente, según la invención no se emplea óxido de alquileo adicional, aparte de óxido de etileno.

30 Por lo tanto, en otra forma de ejecución, la invención se refiere a un procedimiento, conteniendo la mezcla de óxidos de alquileo óxido de etileno y un óxido de alquileo adicional, seleccionado a partir del grupo constituido por óxido de propileno, óxido de butileno y óxido de pentileno.

Por consiguiente, en otra forma de ejecución, la presente invención se refiere también a un procedimiento en el que, además de óxido de etileno, no se emplea otro óxido de alquileo.

35 En el procedimiento según la invención, la mezcla de óxidos de alquileo se emplea en cantidades tales que el grado de alcoxilación obtenido se sitúa, a modo de ejemplo, en el intervalo de 2 a 20, preferentemente en el intervalo de 3 a 14.

Los alcoxilatos obtenidos según la invención muestran una buena humectación sobre superficies duras. El comportamiento de humectación ventajoso de las mezclas según la invención se puede determinar, a modo de ejemplo, mediante medidas del ángulo de contacto sobre vidrio, óxido de polietileno o acero. Los alcoxilatos según la invención muestran además un buen comportamiento de emulsión, combinado con una fácil biodegradabilidad.

40 Los alcoxilatos obtenidos según la invención, en especial etoxilato, se pueden emplear como emulsionantes, reguladores de espuma, y como agentes humectantes para superficies duras, en especial en agentes de lavado, formulaciones de agentes tensioactivos para la limpieza de superficies duras, agentes humectantes, formulaciones cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias, esmaltes, agentes de revestimiento, pegamentos, agentes desengrasantes de cuero, formulaciones para la industria textil, elaboración de fibras, elaboración de metal, industria de productos alimenticios, tratamiento de agua, industria papelera, fermentación o elaboración de minerales, y en polimerizaciones en emulsión.

45 Los alcoxilatos obtenidos según la invención sirven además para la reducción de la tensión interfacial, a modo de ejemplo en formulaciones acuosas de agentes tensioactivos. La tensión interfacial reducida se puede determinar, a modo de ejemplo, mediante el método Pendant-Drop. De ello resulta también una mejor acción de los alcoxilatos según la invención como emulsionante o co-emulsionante. Los alcoxilatos según la invención se pueden emplear

también para la reducción de la tensión interfacial en tiempos cortos, habitualmente de menos de un segundo, o bien para la aceleración del ajuste de la tensión interfacial en formulaciones acuosas de agentes tensioactivos.

A continuación se describen más detalladamente campos de empleo preferentes de los alcoxilatos obtenidos según la invención.

5 Los alcoxilatos obtenidos según la invención se emplean preferentemente en los siguientes campos:

- formulaciones de agentes tensioactivos para la limpieza de superficies duras: formulaciones de agentes tensioactivos apropiadas que se pueden enriquecer con los alcoxilatos según la invención, se describen, a modo de ejemplo, en *Formulating Detergents and Personal Care Products* von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000.

10 Como componentes adicionales, éstos contienen, a modo de ejemplo, jabones, agentes tensioactivos aniónicos, como LAS o sulfonatos de parafina, o FAS o FAES, ácidos, como ácido fosfórico, ácido amidosulfónico, ácido cítrico, ácido láctico, ácido acético, otros ácidos orgánicos e inorgánicos, disolventes, como etilenglicol, isopropanol, complejantes, como EDTA, NTA, MGDA, fosfonatos, polímeros, como poliacrilatos, copolímeros de ácido maleico-ácido acrílico, agentes alcalinizantes, como hidróxidos, silicatos, carbonatos, esencias, agentes oxidantes, como perboratos, perácidos o ácido tricloroisocianúrico, dicloroisocianuratos de Na o K, enzimas; véase también Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, *Industrial Utilization of Surfactants*, AOCS Press, 2000 y Nikolaus Schönfeldt, aductos de óxido de etileno tensioactivos. En este caso, también se trata en principio de formulaciones para las demás aplicaciones citadas. Se puede tratar de limpiadores domésticos, como limpiadores universales, agentes lavavajillas para el lavado de la vajilla manual o automático, desengrasado de metal, aplicaciones industriales, como agentes de limpieza para la industria alimentaria, lavado de botellas, etc. También se puede tratar de agentes de limpieza para cilindros y placas de prensado en la industria gráfica. Otras sustancias de contenido apropiadas son conocidas para el especialista.

- Agentes humectantes, en especial para la industria gráfica.

25 - Formulaciones cosméticas, farmacéuticas y fitosanitarias. Las formulaciones fitosanitarias apropiadas se describen, a modo de ejemplo, en la EP-A-0 050 228. Se pueden presentar otras sustancias de contenido habituales para agentes fitosanitarios.

- Esmaltes, agentes de revestimiento, pinturas, preparaciones pigmentarias, así como pegamentos en la industria de esmaltado y laminado.

- Agentes desengrasantes de cuero.

- Formulaciones para la industria textil, como agentes de nivelado o formulaciones para la limpieza de hilos.

30 - Elaboración de fibras y agentes auxiliares para la industria de papel y celulosa.

- Elaboración de metales, como refinado de metales y sector galvanizado.

- Industria alimentaria.

- Tratamiento de agua y obtención de agua potable.

- Fermentación.

35 - Elaboración de minerales y controles de polvo.

- Agente estructural auxiliar.

- Polimerización en emulsión y obtención de dispersiones.

- Agentes refrigerantes y lubricantes.

40 Tales formulaciones contienen habitualmente sustancias de contenido, como agentes tensioactivos, sustancias de esqueleto, perfumantes y colorantes, complejantes, polímeros y otras sustancias de contenido. A modo de ejemplo, se describen formulaciones típicas en la WO 01/32820. Otras sustancias de contenido apropiadas para las más diversas aplicaciones se describen a modo de ejemplo en la EP-A-0 620 270, la WO 95/27034, la EP-A-0 681 865, la EP-A-0 616 026, la EP-A-0 616 028, la DE-A-42 37 178 y la US 5 340 495, y en Schönfeldt, véase anteriormente.

Los alcoxilatos obtenidos según la invención se pueden emplear generalmente en todos los campos en los que se requiere la acción de sustancias tensioactivas.

A continuación se explicará más detalladamente la presente invención por medio de ejemplos.

Ejemplos

5 **Ejemplo de obtención: catalizador de cianuro metálico doble**

En una caldera de agitación con un volumen de 30 l, equipada con un agitador de hélice, tubo de inmersión para la dosificación, sonda de pH y sonda de luz difusa, se dispusieron 16000 g de ácido hexacianocobáltico acuoso (contenido en cobalto: 9 g/l), y se calentó a 50°C bajo agitación. A continuación se alimentaron bajo agitación, con una potencia de agitación de 0,4 W/l, 9224 g de disolución acuosa de acetato de cinc dihidrato (contenido en cinc: 2,6 % en peso), que se había temperado igualmente a 50°C, en el intervalo de 15 minutos.

A esta suspensión de precipitación se añadieron 351 g de Pluronic® PE 6200 (BASF AG), y se agitó la mezcla 10 minutos más.

A continuación se añadieron con dosificación otros 3690 g de disolución acuosa de acetato de cinc dihidrato (contenido en cinc: 2,6 % en peso) bajo agitación con una energía de agitación de 1 W/l en el intervalo de 5 minutos. La suspensión se agitó adicionalmente dos horas. El valor de pH descendió de 4,02 a 3,27 en este tiempo, y después se mantuvo constante. La suspensión de precipitación obtenida de este modo se separó por filtración a continuación, y se lavó en el filtro con 6 veces el volumen de torta en agua.

La torta de filtración húmeda se secó y se dispersó por medio del molino rotor de ranura en Tridekanol® N. La suspensión obtenida en este modo tenía un contenido en cianuro multimetálico de un 5 % en peso.

20 **Ejemplo 1 (ejemplo comparativo, 2-propilheptanol + 8 EO a un máximo de 1,70 bar de presión total)**

Se deshidrataron 316 g (2,0 moles) de 2-propil-1-heptanol (mezcla de isómeros constituida por un 87 % de 2-propil-1-heptanol, un 11 % de 2-propil-4-metil-1-hexanol, < 1 % de 2-propil-5-metil-1-hexanol) y 35 ppm de catalizador de cianuro metálico doble (referido al producto) a una temperatura de 100°C y aproximadamente 20 mbar, durante dos horas en un autoclave de presión de 3,5 l. A continuación se lavó tres veces con nitrógeno, y se ajustó una temperatura de 140°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron con dosificación bajo agitación un total de 704 g (16,0 moles) de óxido de etileno a una presión total máxima de 1,70 bar (absoluta). Tras adición de 582 g de óxido de etileno ya no se pudo identificar una reacción (apenas descenso de presión, apenas desprendimiento de calor).

Ejemplo 2: iniciación de la reacción con aumento de presión

La mezcla de reacción del ejemplo 1 se agitó de modo subsiguiente, y la presión total se aumentó a 6,0 bar mediante adición de óxido de etileno. De nuevo se pudo identificar un descenso de presión y un aumento de temperatura suficiente, de modo que la cantidad restante de óxido de etileno se pudo hacer reaccionar con éxito.

Una vez concluida la dosificación de óxido de etileno se agitó 1 h más a 140°C, después se enfrió a 80°C, se lavó tres veces con nitrógeno, después se evacuó para el desgasificado a 20 mbar, y se vació el reactor. El producto de reacción no se filtró, y correspondía al producto deseado.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo, 2-propilheptanol + 1,2 PO + 6 EO a un máximo de 1,70 bar de presión de EO)

Se deshidrataron 316 g (2,0 moles) de 2-propil-1-heptanol y 35 ppm de catalizador de cianuro metálico doble (referido al producto) a una temperatura de 100°C y aproximadamente 20 mbar, durante dos horas en un autoclave de presión. A continuación se lavó tres veces con nitrógeno, y se ajustó una temperatura de 140°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron con dosificación bajo agitación un total de 140 g (2,4 moles) de óxido de propileno a 140°C. Una vez concluida la dosificación de PO se agitó 15 minutos más a 140°C.

Se mantuvo la temperatura a 140°C, y a continuación se añadieron con dosificación 528 g (12,0 moles) de óxido de etileno a una presión total máxima de 1,70 bar. Tras adición de 424 g de óxido de etileno ya no era identificable una reacción suficiente (apenas descenso de presión, apenas desprendimiento de calor).

Ejemplo 4: iniciación de la reacción con aumento de presión

La mezcla de reacción del ejemplo 3 se agitó de modo subsiguiente, y la presión total se aumentó a 6,0 bar mediante adición de óxido de etileno. De nuevo se pudo identificar un descenso de presión y un aumento de temperatura suficiente, de modo que la cantidad restante de óxido de etileno se pudo hacer reaccionar con éxito.

- 5 Una vez concluida la dosificación de óxido de etileno se agitó 1 h más a 140°C, después se enfrió a 80°C, se lavó tres veces con nitrógeno, después se evacuó para el desgasificado a 20 mbar, y se vació el reactor. El producto de reacción no se filtró, y correspondía al producto deseado.

Ejemplo 5 (2-propilheptanol + 8 EO a un máximo de 2,5 bar de presión de EO)

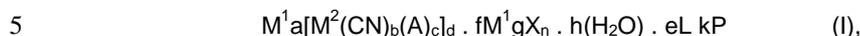
- 10 Se deshidrataron 316 g (2,0 moles) de 2-propil-1-heptanol y 35 ppm de catalizador de cianuro metálico doble (referido al producto) a una temperatura de 100°C y aproximadamente 20 mbar, durante dos horas en un autoclave de presión. A continuación se lavó tres veces con nitrógeno, y después se ajustó una presión total de 2,5 bar (absoluta) a 140°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron con dosificación bajo agitación un total de 704 g (16,0 moles) de óxido de etileno a una presión total de un máximo de 5,0 bar (absoluta). Una vez concluida la dosificación de óxido de etileno se agitó 1 h más a 140°C, después se enfrió a 80°C, se lavó tres veces con nitrógeno, seguidamente se evacuó para el desgasificado a 20 mbar, y se vació el reactor. El producto de reacción no se filtró, y correspondía al producto deseado.
- 15

Ejemplo 6 (2-propilheptanol + 1,2 PO + 6 EO a un máximo de 2,5 bar de presión de EO)

- 20 Se deshidrataron 316 g (2,0 moles) de 2-propil-1-heptanol (mezcla de isómeros constituida por un 87 % de 2-propil-1-heptanol, un 11 % de 2-propil-4-metil-1-hexanol, < 1 % de 2-propil-5-metil-1-hexanol) y 35 ppm de catalizador de cianuro metálico doble (referido al producto), a una temperatura de 100°C y aproximadamente 20 mbar durante dos horas en un autoclave de presión. A continuación se lavó tres veces con nitrógeno, y después se calentó a 140°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron con dosificación bajo agitación un total de 140 g (2,4 moles) de óxido de propileno a 140°C. Una vez concluida la dosificación de PO se agitó 15 minutos más a 140°C.
- 25 Después se agitó una presión total de 2,5 bar de nitrógeno (absoluta) a 140°C, y seguidamente se comenzó con la dosificación de un total de 528 g (12,0 moles) de óxido de etileno a una presión total de un máximo de 5,0 bar (absoluta, 140°C). Una vez concluida la dosificación de óxido de etileno se agitó 1 h más a 140°C, después se enfrió a 80°C, se lavó tres veces con nitrógeno, seguidamente se evacuó para el desgasificado a 20 mbar, y se vació el reactor. El producto de reacción no se filtró, y correspondía al producto deseado.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de al menos un alcoxilato, que comprende la puesta en contacto de una mezcla de óxidos de alquileo, que contiene al menos óxido de etileno, con al menos un compuesto iniciador en presencia de al menos un compuesto de cianuro metálico doble de la fórmula general I:



en la que

- M^1 es al menos un ión metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ,
- 10 - M^2 es al menos un ion metálico seleccionado a partir del grupo constituido por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ,
- A y X, independientemente entre sí, son un anión seleccionado a partir del grupo constituido por halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o hidrogenocarbonato,
- 15 - L es un ligando miscible con agua, seleccionado a partir del grupo constituido por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos con nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- k es un número fraccionario o entero mayor o igual a cero, y
- 20 - P es un aditivo orgánico,
- a, b, c, d, g y n se seleccionan de modo que se garantice la electroneutralidad del compuesto (I), pudiendo ser c = 0,
- e, la fracción de moléculas de ligando, es un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0,
- f y h son, independientemente entre sí, un número fraccionario o entero mayor que 0 o 0,
- 25 - caracterizado porque, la suma de presión parcial de gas inerte y presión parcial de óxido de etileno se sitúa en 3,0 a 6,0 bar durante la fase de inducción, y el compuesto iniciador es un alcohol de Guerbet.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la presión total en el transcurso de la reacción no sobrepasa 11 bar.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se cumple al menos una de las siguientes propiedades.
- 30 (1) M^1 es seleccionado a partir del grupo Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;
- (2) M^2 es seleccionado a partir del grupo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado M^1 es Zn^{2+} , y M^2 es Co^{3+} .
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto de cianuro metálico doble empleado como catalizador es cristalino.
- 35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de óxidos de alquileo presenta una fracción de óxido de etileno de más de un 99 %.