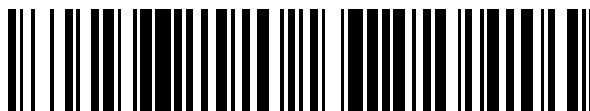


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 715**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010 E 10788205 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2513192**

54 Título: **Método para producir en continuo polioles con peso equivalente bajo empleando catalizadores de cianuro de metal doble**

30 Prioridad:

**14.12.2009 US 286051 P**

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

**23.04.2014**

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)  
2040 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**WESTON, JOHN W.;  
VILLA, CARLOS M.;  
MASY, JEAN-PAUL y  
SEAVEY, KEVIN C.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 456 715 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método para producir en continuo polioles con peso equivalente bajo empleando catalizadores de cianuro de metal doble

5 Esta solicitud reivindica prioridad de la Solicitud de Patente Provisional de EE. UU. N° 61/286.051, presentada el 14 de diciembre de 2009.

Esta invención se refiere a un método para polimerizar en forma continua un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble.

10 Los catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) se utilizan cada vez con más frecuencia para polimerizar el óxido de propileno para producir polioles de poliéter. Una ventaja de los catalizadores de DMC es que no promueven el reordenamiento de óxido de propileno en alcohol propenílico. El alcohol propenílico actúa como iniciador mono funcional en una reacción de polimerización del óxido de propileno. Su presencia produce monoalcoholes de poli(óxido de propileno) que se forman como impureza. Estos monoalcoholes pueden tener efectos perjudiciales cuando se usa el poliol para formar un polímero de poliuretano y/o poliurea, y así, es una ventaja significativa de los catalizadores de DMC que estos monoalcoholes no se formen en el proceso de polimerización.

15 Otra ventaja del uso de los catalizadores de DMC es que con frecuencia pueden quedar en el producto residuos del catalizador, a diferencia del caso en el cual se usan hidróxidos de metales alcalinos como el catalizador de polimerización. Esto puede producir costos de producción más bajos.

Una tercera ventaja de los catalizadores de DMC es que, a diferencia de los catalizadores de metales alcalinos, polímeros de polidispersidad baja cuando la polimerización se realiza en un reactor principal de mezcla posterior.

20 Por otro lado, los catalizadores de DMC tienen ciertas desventajas que limitan su uso en algunos procesos de polimerización. Un problema con los catalizadores de DMC es que tienden a desactivarse en presencia de altas concentraciones de grupos hidroxilo. Este problema se describe, por ejemplo, en la Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N° 2005-0209438 y USP 6.077.978. Este problema hace difícil producir productos de polioles de peso equivalente bajo (aproximadamente 85 hasta 500) con el uso eficiente de los catalizadores de DMC, o conducir la polimerización en presencia de altas concentraciones de iniciadores de bajo peso molecular. La glicerina es un iniciador particularmente problemático en este aspecto. Un método para resolver este problema es alcoxilar parcialmente el iniciador con el uso de un catalizador de metal alcalino, y luego se elimina el catalizador y se alcoxila en forma adicional este intermediario con el uso del catalizador de DMC. Sin embargo, ese método es más costoso que simplemente la realización de la alcoxilación completa en presencia del catalizador del metal alcalino. Un segundo enfoque es agregar un ácido al iniciador, como se describe en la Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N° 2005-0209438. Sin embargo, este segundo enfoque no ha conducido a la producción comercial de polioles de peso equivalente bajo con el uso de los catalizadores de DMC.

35 Otro problema con los catalizadores de DMC es que producen una cantidad muy pequeña de un polímero de peso molecular extremadamente alto (100.000+), el cual en ocasiones se denomina cola de peso molecular ultra alto. Esto se describe, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. 5.777.177. La Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N° 2005-0209438 sugiere que el problema puede ser más agudo cuando se producen los productos de peso equivalente más bajo, debido a la elevada concentración de grupos hidroxilo presentes en esas polimerizaciones. La cola de peso molecular ultra alto puede producir deficiencias con el proceso de formación de espuma cuando se hace reaccionar el poliol con un isocianato para producir una espuma de poliuretano.

40 Se desea un proceso continuo, eficiente, poco costoso, por el cual un óxido de alquileo puede polimerizarse en presencia de un compuesto iniciador y un catalizador de DMC para formar un poliol de peso equivalente 85-500.

Esta invención es un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 para polimerizar continuamente un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de metal doble para formar un poliol de poliéter que tiene un contenido de hidroxilo de desde aproximadamente 3,4 hasta 20% en peso, en donde:

45 en una primera etapa a), un compuesto iniciador y por lo menos un óxido de alquileo se alimentan a un reactor continuo que contiene un catalizador de cianuro de metal doble, y se extrae una mezcla parcialmente polimerizada del reactor continuo, en donde (i) el reactor continuo se mantiene a una temperatura de polimerización en exceso de 150°C, (ii) la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en los contenidos del reactor continuo se mantiene a un nivel de desde 1,3 hasta 5% en peso, y (iii) el contenido de hidroxilos de los contenidos del reactor continuo se mantiene a 3,4 hasta 20% en peso y

50 en una etapa posterior b), se permite que la mezcla parcialmente polimerizada extraída del reactor en la etapa a) reaccione adicionalmente en forma no isotérmica hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla es reduzca hasta 0,5% o menos en peso.

Este proceso permite que se produzcan polioles de poliéter que tienen un peso equivalente de hidroxilo de desde 85 hasta 500 (correspondiente a un contenido de hidroxilo de aproximadamente 20% hasta un nivel tan bajo como 3,4% en peso) en forma eficiente a partir de los compuestos iniciadores que tienen pesos equivalentes de hidroxilo tan bajos como aproximadamente 30. El proceso produce poco del material de "cola" de peso molecular ultra alto. En forma sorprendente, se ha encontrado que las condiciones en la etapa a) en su mayor parte o completamente superan la lentitud y/o desactivación del catalizador de DMC. Como resultado, el catalizador de DMC puede usarse en pequeñas cantidades, tales como 100 ppm o menos, en base al peso del producto de polioli final. A pesar del nivel relativamente alto de de óxido de alquileo sin reaccionar en la mezcla de reacción que se extrae del reactor continuo, la reacción termina en forma eficiente en la segunda etapa y el producto final tiene una baja concentración de óxido de alquileo residual. Además, no se observa cantidad significativa de cola molecular ultra alta presente en el producto, a pesar de las altas temperaturas de polimerización y altas concentraciones de hidroxilo, y de este modo el producto es útil para formulaciones de espuma de poliuretano.

La primera etapa de la reacción puede realizarse en cualquier tipo de recipiente que es apropiado para reacciones continuas. El recipiente debe tener una o más entradas a través de las cuales puede introducirse un iniciador y el óxido de alquileo durante el proceso, y por lo menos una salida a través de la cual puede extraerse una porción de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada. El reactor debe diseñarse para soportar las presiones de reacción, las cuales pueden ser considerables debido a la volatilidad de los óxidos de alquileo a las temperaturas de reacción. Un reactor tubular que tiene múltiples puntos para inyectar los materiales de partida, un reactor de bucle, y un reactor de tanque con agitación continua (CTSR) son todos tipos de recipientes apropiados. El recipiente de la reacción contiene un catalizador de cianuro de metal doble, que puede introducirse continuamente durante el proceso de polimerización. El reactor debe equiparse con un medio de suministrar o eliminar el calor, de modo tal que la temperatura de la mezcla de reacción puede mantenerse dentro del rango requerido, como se describe más completamente a continuación. Los medios apropiados incluyen varios tipos de encamisado para fluidos térmicos, varios tipos de calentadores internos o externos, y similares.

Durante la primera etapa de la reacción, la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar se mantiene a un nivel de desde 1,3 hasta 5% en peso, tanto dentro de los contenidos del reactor continuo y en la mezcla extraída del reactor continuo. La concentración de óxido de alquileo sin reaccionar es con preferencia desde 2 hasta 3% en peso. Además, el contenido de hidroxilos de los contenidos del reactor y de la mezcla extraída del reactor continuo se mantiene a 3,4 hasta 20% en peso. Este contenido de hidroxilos es con preferencia desde 5 hasta 20% en peso y más preferiblemente desde 5 hasta 10% en peso. Estos valores se establecen y se mantienen principalmente a través de la cinética de la reacción, que depende en gran medida de los materiales de partida particulares (el iniciador y el óxido de alquileo, y opcionalmente catalizador y un iniciador alcoxiado como se describe a continuación) temperatura y concentración del catalizador, y el tiempo de residencia promedio en el reactor, que se determina principalmente por los índices a los cuales se agregan los materiales de partida y se retira una porción de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada. Por lo tanto, los índices de incorporación y eliminación se establecen en conjunción con la temperatura y concentración del catalizador de modo tal que se establecen los valores mencionados con anterioridad del contenido de hidroxilo y óxido de alquileo sin reaccionar en el reactor continuo. Estos parámetros afectarán directamente el aumento en el peso molecular que tiene lugar en el reactor continuo. La proporción de construcción (la proporción del peso molecular promedio de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada con la del compuesto iniciador) en la etapa a) es desde 2,5 hasta aproximadamente 15, y son más comúnmente desde aproximadamente 7 hasta aproximadamente 11.

En la etapa a), el iniciador y el óxido de alquileo se cargan preferiblemente en forma continua al reactor continuo, ya que esto promueve mejor el establecimiento de condiciones en estado estacionario en el reactor continuo, en el cual la temperatura, concentración de hidroxilo y contenido de óxido de alquileo no presentan mucho cambio, si lo hay, con el transcurso del tiempo.

El reactor continuo contiene un catalizador de cianuro de metal doble en una cantidad suficiente para proporcionar un índice de polimerización comercialmente razonable en las condiciones de reacción particulares empleadas. Dado que parte del catalizador usualmente se extrae con la mezcla de reacción parcialmente polimerizada que se retira durante la segunda etapa, generalmente se desea introducir el catalizador de metal doble en forma continua o intermitente durante la operación del reactor continuo según la necesidad de reemplazar el catalizador que se extrae. El catalizador se agrega en forma conveniente como una mezcla o emulsión en el compuesto iniciador.

Generalmente se desea usar tan poco del catalizador de cianuro de metal doble como sea posible, consistente con los índices de polimerización razonables, ya que esto reduce el costo del catalizador y a la vez, si los niveles de catalizador son lo suficientemente bajos, puede eliminar la necesidad de eliminar los residuos de catalizador del producto. Un nivel de catalizador preferido es desde 10 hasta 100 ppm, en base al peso del producto terminado. Una cantidad más preferida es por lo menos 20 ppm, y hasta 50 ppm.

La temperatura de los contenidos de la reacción en la primera etapa es mayor que 150°C, y preferiblemente mayor que 160°C. Esta temperatura puede ser 200°C o superior, aunque se prefiere que la temperatura no exceda los

190°C, más preferiblemente 180°C, con el objetivo de mantener presiones de reactor factibles y para evitar la formación de una cantidad significativa de impurezas volátiles u otros sub-productos.

5 Una porción de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada se extrae del reactor continuo, preferiblemente en forma continua aunque intermitente en algunas realizaciones, y luego se permite reaccionar en forma no isotérmica en la etapa b). Por "en forma no isotérmica", se entiende que la etapa b) se realiza de manera tal que la temperatura de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada puede aumentar durante esta etapa debido a la reacción exotérmica del óxido de alquileo residual sobre el extremo de las cadenas poliméricas. Debe aplicarse enfriamiento externo mínimo o ninguno en la etapa b); la aplicación de calor es generalmente innecesaria debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización que ocurre en esta etapa. La temperatura de la mezcla de reacción que ingresa en esta etapa es de 150°C o mayor, preferiblemente 160°C o mayor, preferiblemente hasta 220°C y más preferiblemente hasta 200°C o 185°C como se describió con anterioridad. La mezcla de reacción en la etapa b) aumenta en temperatura a razón de hasta 35°C como resultado de esta polimerización exotérmica. Un aumento más típico de la temperatura es desde 10 hasta 25°C.

15 La mezcla de reacción parcialmente polimerizada que se extrae de la etapa a) tendrá una composición aproximadamente igual que la de la mezcla de reacción en el reactor continuo. En particular, el contenido de hidroxilos y contenido de óxido de alquileo será como se describió con anterioridad con respecto a la mezcla de reacción dentro del reactor continuo. Por lo tanto, la mezcla de reacción parcialmente polimerizada extraída tendrá un contenido y concentración de hidroxilos de óxidos sin reaccionar como se describió con anterioridad, con respecto a la mezcla en el reactor continuo. Durante la etapa b), la mezcla de reacción parcialmente polimerizada continúa la polimerización, y el óxido de alquileo residual se consume. El contenido de hidroxilos de la mezcla de reacción puede caer levemente durante esta etapa. Esta reacción continúa en la etapa b) hasta que el contenido de óxido de alquileo de la mezcla es reducida hasta 0,5% en peso o menos, preferiblemente hasta 0,25% en peso o menos, más preferiblemente 0,1% o menos y incluso más preferiblemente 0,05% o menos. Un tiempo de residencia típico en la etapa b) es desde 25 hasta 40 minutos.

25 La etapa b) se conduce en forma conveniente en un reactor que evita la ocurrencia de mezclado posterior significativo. Un reactor de caño u otro reactor tubular es enteramente apropiado, y la operación de flujo con tapón en un reactor de caño o tubular es un modo preferido de realizar la etapa b).

30 El producto que sale de la etapa b) es un polioli de poliéter que puede contener hasta 0,5% en peso, en base al peso total, de óxido de alquileo sin reaccionar; residuos de catalizador, los cuales están presentes preferiblemente a razón de 100 ppm o menos, especialmente 50 ppm o menos; pequeñas cantidades del compuesto iniciador y sus alcoxilatos de bajo peso molecular; y pequeñas cantidades de otras impurezas orgánicas y agua. Las impurezas volátiles deben extraerse o despojarse del polioli. Es típico dejar los residuos de catalizador en el producto, aunque estos pueden extraerse si se desea. La humedad puede retirarse despojando el polioli.

35 El peso molecular del polioli del poliéter aumentará levemente durante la etapa b). Al final de la etapa b), el producto de poliéter tendrá un contenido de hidroxilo de desde 3,4 a 20%, lo que corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de desde 85 hasta 500. El producto de poliéter preferiblemente tiene un contenido de hidroxilo de desde 4,8 hasta 11,3%, lo cual corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de desde aproximadamente 150 hasta 350. Un producto de poliéter más preferido tiene un contenido de hidroxilo de desde 8,5 hasta 11,3%, lo cual corresponde a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 200 hasta aproximadamente 350.

40 La proporción del peso equivalente de hidroxilo del producto respecto del compuesto iniciador (proporción de construcción general) es desde 2,8 hasta 15, y es preferiblemente por lo menos 4:1 y más preferiblemente por lo menos 5:1. Esta proporción es de tanto como 16:1 y preferiblemente es hasta aproximadamente 11,5:1. Cuando el iniciador es glicerina, la proporción de construcción preferida es desde 5 hasta 11,5, preferiblemente desde 8 hasta 11,5.

45 El iniciador es un compuesto orgánico que tiene por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta aproximadamente 115. Los grupos hidroxilo son preferiblemente alifáticos. Ejemplos de compuestos iniciadores apropiados incluyen monoetilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, ciclohexano dimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trietilolpropano, trietanolamina, triisopropanolamina, pentaeritritol, y similares, así como sus alcoxilatos que tienen pesos equivalentes de hidroxilo hasta aproximadamente 115, preferiblemente hasta aproximadamente 90. Glicerina, 1,2-propano diol y trimetilolpropano son los iniciadores preferidos. La glicerina es la más preferida. El iniciador puede neutralizarse con o contener una pequeña cantidad de un ácido, particularmente si se prepara en presencia de una base (como ocurre con la glicerina). Si se encuentra presente un ácido, puede presentarse en una cantidad de desde aproximadamente 10 hasta 100 ppm, en base al peso del iniciador, como se describe en USP 6,077,978. En forma alternativa, el ácido puede usarse en cantidades en cierta forma más grandes, tales como desde 100 hasta 1000 ppm, nuevamente en base al peso del iniciador, como se describe en la Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N° 2005-0209438.

El óxido de alquileo puede ser cualquier óxido cíclico polimerizable que incluye, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de 1,4-butileno (tetrahidrofurano), óxido de 1,2-hexano, óxido de estireno y similares. Se prefiere especialmente el óxido de propileno, as are mixtures de óxido de propileno y óxido de etileno. A mixture de óxido de propileno y óxido de etileno preferiblemente contiene por lo menos 50%, más preferiblemente por lo menos 85% en peso óxido de propileno.

Los catalizadores de cianuro de metal doble apropiados incluyen aquellos descritos, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. N° 5.470.813. Algunos catalizadores de DMC apropiados pueden representarse por la fórmula



en donde M y M<sup>3</sup> son cada uno metales; M<sup>1</sup> es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo distinto de cianuro que coordina con el ion M<sup>1</sup>; M<sup>2</sup> es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números enteros que reflejan un complejo electrostáticamente neutro; r es desde 4 hasta 6; t es desde 0 hasta 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal M<sup>3</sup>xA<sub>y</sub>, y n es cero o un número entero positivo.

M y M<sup>3</sup> cada uno son preferiblemente un ion de metal seleccionado del grupo que consiste en Zn<sup>+2</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Mo<sup>+4</sup>, Mo<sup>+6</sup>, Al<sup>+3</sup>, V<sup>+4</sup>, V<sup>+5</sup>, Sr<sup>+2</sup>, W<sup>+4</sup>, W<sup>+6</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Sn<sup>+2</sup>, Sn<sup>+4</sup>, Pb<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, La<sup>+3</sup> y Cr<sup>+3</sup>, prefiriéndose Zn<sup>+2</sup>. M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son preferiblemente Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+1</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cr<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+3</sup>, Ir<sup>+3</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Rh<sup>+3</sup>, Ru<sup>+2</sup>, V<sup>+4</sup> y V<sup>+5</sup>. Entre los anteriores, aquellos que están en el estado de oxidación más tres son los preferidos. Se prefieren aún más Co<sup>+1</sup> y Fe<sup>+1</sup> y Co<sup>+1</sup> es el más preferido.

Los aniones apropiados A incluyen haluros tales como cloruro y bromuro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcansulfonato tales como metansulfonato, un arilensulfonato tales como p-toluenesulfonato, trifluorometansulfonato (triflato) y un carboxilato de Ci-4. El ion de cloruro se prefiere especialmente.

r es preferiblemente 5 o 6, lo más preferiblemente 6; t es preferiblemente 0 o 1, lo más preferiblemente 0. w es usualmente 2 o 3, y es lo más típicamente 3. En la mayoría de los casos, r + t será igual a seis.

Un tipo especialmente preferido de catalizador de DMC es un complejo catalizador de hexanocianocobaltato como se describe, por ejemplo, en cualquiera de las Patentes de EE. UU. N° 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813.

Como se mencionó, un iniciador alcoxilado puede agregarse en la etapa a) del proceso. El iniciador alcoxilado es el producto de la reacción de un óxido de alquileo con un compuesto iniciador como se describió con anterioridad. El iniciador alcoxilado puede tener cualquier peso molecular entre el del iniciador mismo y el del producto del proceso de polimerización. Un iniciador alcoxilado particularmente apropiado es un poliol de poliéter lo cual corresponde al producto de la reacción de polimerización. Este iniciador alcoxilado puede agregarse durante las etapas de preparación y/o iniciales de la polimerización, para permitir que las condiciones de polimerización se establezcan en el reactor continuo antes de lograr las condiciones en estado estacionario. El iniciador alcoxilado puede agregarse una vez que se logran las condiciones en estado estacionario, si se necesita ajustar el contenido de hidroxilos o la concentración de óxido de alquileo de la mezcla de reacción. El iniciador alcoxilado también puede agregarse como vehículo para el catalizador de DMC. Sin embargo, la incorporación del iniciador alcoxilado es opcional y puede omitirse en general.

Los polioles de poliéter producidos de acuerdo con la invención son útiles para producir poliuretanos, entre otras cosas. Las espumas de poliuretano son una aplicación de particular interés. Cuando se usan como poliol principal en la formulación de la espuma de poliuretano, estos polioles son útiles en la producción de las llamadas espumas viscoelásticas o "con memoria". Los polioles de poliéter tienden a tener propiedades bastante similares a las realizadas en los procesos de polimerización convencionales catalizados con DMC y en procesos de polimerización catalizados con hidróxidos de metal alcalino.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, aunque no pretenden limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso, salvo que se indique de otro modo.

### Ejemplo 1

Una reacción de polimerización con óxido de propileno se realiza en un reactor de bucle de recirculación seguido de un reactor de tubo con flujo de tapón, del tipo general que se describe en la Patente de EE. UU. 7.378.559. Se establece un flujo de recirculación en el reactor de bucle y se establece una temperatura en estado estacionario de 160°C. Se introducen tres chorros en el reactor de bucle: un chorro de catalizador a una velocidad de 0,072 partes/hora, el cual consiste en 1% en peso de un complejo de catalizador de hexacianocobaltato en glicerina; 1,58 partes/hora de glicerina que contiene 75 ppm de ácido fosfórico; y 16,3 partes/hora de óxido de propileno. La concentración de catalizador de DMC es aproximadamente 40 ppm, en base al peso del producto. Una porción de la mezcla de reacción se extrae y se deja fluir a través del reactor de tubo, a la misma velocidad que las

5 alimentaciones combinadas. El reactor de bucle tiene un tamaño tal que el tiempo de residencia promedio en el reactor de bucle es aproximadamente cinco horas. Luego de alcanzar las condiciones en estado estacionario, la concentración de óxido de alquileno en el reactor de bucle es aproximadamente 1,3% y el contenido de hidroxilos de la mezcla de reacción que recircula es aproximadamente 5% en peso. El material extraído se deja reaccionar en forma no isotérmica en el reactor de tubo, lo que produce un aumento en la temperatura en el reactor tubular. El reactor de tubo tiene un tamaño tal que el tiempo de residencia en el reactor de tubo es de dos horas. Durante esta etapa, la concentración de óxido de alquileno en el producto es reducida hasta aproximadamente 0,4 ppm, para generar un producto que tiene una cantidad de hidroxilos de 165 (peso equivalente de OH de 340). La proporción de construcción general es aproximadamente 10. El contenido de agua del producto es 0,19%; la insaturación de propenilo es de 0,086 micro equivalentes/ gramo. La viscosidad cinemática del producto es de 300 est. El producto tiene cola de peso molecular ultra alto mínimo discernible.

## Ejemplo 2

15 Una reacción de polimerización con óxido de propileno se realiza en un reactor de bucle de recirculación seguido de un reactor de tubo con flujo de tapón del tipo que se describe en la Patente de EE. UU. 7.378.559. Se introducen tres chorros en el reactor de bucle para establecer un flujo en recirculación: un chorro de catalizador, el cual consiste en 1% en peso de un complejo de catalizador de hexacianocobaltato en glicerina; glicerina, que contiene 75 ppm de ácido fosfórico; y óxido de propileno. The ratios de estos chorros son tales que se establece una concentración en estado estacionario de hidroxilo de aproximadamente 1,7% en peso. La temperatura de polimerización en este punto es desde 130 hasta 150°C. Una porción de la mezcla de reacción se extrae y se deja fluir a través del reactor de tubo, a la misma velocidad que las alimentaciones combinadas y se permite terminar la reacción en el reactor de tubo. The poliol producido en esta etapa has un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 1000. Sin interrumpir la reacción, las velocidades de alimentación de los tres chorros se ajustan en varios pasos con el fin de que la velocidad de alimentación del chorro de catalizador se lleve a 0,090 partes/ hora; la velocidad de alimentación de glicerina se lleve a 2,21 partes/ hora; y la velocidad de alimentación de óxido de propileno se lleve a 15,7 partes/ hora. Estas proporciones produce un catalizador de concentración de DMC de aproximadamente 50 ppm, en base al peso del producto. La temperatura en el reactor de bucle se aumenta simultáneamente hasta 160°C. El tiempo de residencia promedio en el reactor de bucle es ahora de aproximadamente cinco horas. Luego de alcanzar nuevamente las condiciones de estado estacionario, la concentración de óxido de alquileno en el reactor de bucle es aproximadamente 2,3-3,1% y el contenido de hidroxilos de la mezcla de reacción que recircula es aproximadamente 7% en peso. El material extraído se deja reaccionar en forma no isotérmica en el reactor de tubo, lo que produce un aumento en la temperatura en el reactor tubular. El tiempo de residencia en el reactor tubular es ahora de aproximadamente 2 horas. Durante esta etapa, la concentración de óxido de alquileno en el producto es reducida hasta aproximadamente 7,2 ppm, para generar un producto que tiene una cantidad de hidroxilos de 232 (peso equivalente de OH de 241). La proporción de construcción general es aproximadamente 8. El contenido de agua del producto es 0,01%; la insaturación de propenilo es de 1,38 micro equivalentes/ gramo. La viscosidad cinemática del producto es de 286 est. El producto tiene cola de peso molecular ultra alto mínima.

40 Este ejemplo demuestra una ventaja significativa de la invención— puede usarse el mismo equipo de polimerización para producir productos de poliol de poliéter que tienen un amplio rango de pesos equivalentes, simplemente cambiando las proporciones de alimentación y temperaturas operativas. Durante un breve período después de un cambio en las condiciones, cuando se cambia de producir un producto a otro, puede producirse cierta degradación o alta poli-dispersidad del producto, sin embargo, esta cantidad es con frecuencia pequeña y puede descartarse, usarse en aplicaciones de menor valor o, debido a que el volumen es usualmente pequeño, incluso mezclarse con el producto principal.

## Ejemplo 3

45 Una reacción de polimerización con óxido de propileno se realiza en un reactor de bucle de recirculación seguido de un reactor de tubo con flujo de tapón, como se describió con anterioridad. Se establece un flujo de recirculación en el reactor de bucle y se establece una temperatura en estado estacionario de 160°C. Se introducen tres chorros en el reactor de bucle: un chorro de catalizador a una velocidad de 0,180 partes/ hora, el cual consiste en 1% en peso de un complejo de catalizador de hexacianocobaltato en glicerina; 2,1 partes/ hora de glicerina que contiene 75 ppm de ácido fosfórico; y 15,7 partes/ hora de óxido de propileno. La concentración de catalizador de DMC es aproximadamente 100 ppm, en base al peso del producto. Una porción de la mezcla de reacción se extrae y se deja fluir a través del reactor de tubo, a la misma velocidad que las alimentaciones combinadas. El reactor de bucle tiene un tamaño tal que el tiempo de residencia promedio en el reactor de bucle es aproximadamente cinco horas. Luego de alcanzar las condiciones en estado estacionario, la concentración de óxido de alquileno en el reactor de bucle es aproximadamente 1,5% y el contenido de hidroxilos de la mezcla de reacción que recircula es aproximadamente 7% en peso. El material retirado se deja reaccionar en forma no isotérmica en el reactor de tubo durante dos horas, lo que produce un aumento en la temperatura en el reactor tubular. Durante esta etapa, la concentración de óxido de alquileno en el producto se reduce, para generar un producto que tiene una cantidad de hidroxilos de 235. La proporción de construcción general es aproximadamente 8. El contenido de agua del producto es 0,009%; la insaturación de propenilo es de 1,41 micro equivalentes/ gramo. La viscosidad cinemática del producto es de 291

## ES 2 456 715 T3

est. El producto tiene cola de peso molecular ultra alta mínima. El producto tiene un color levemente rosa debido a la carga de catalizador en cierta forma alta (100 ppm). El producto se separa con el vapor para retirar los volátiles que se forman durante la polimerización y se agrega antioxidante.

- 5 El producto se hace espuma por reacción con agua y diisocianato de tolueno para producir una goma espuma de buena calidad. Las propiedades de la espuma resultante se miden de acuerdo con ASTM D-357 y son como se informa en la siguiente tabla. Para comparación, una espuma similar se realiza usando polioliol de poliéter catalizado con hidróxido de potasio convencional de peso y funcionalidad equivalente; las propiedades de esa espuma (Muestra Comparativa A) también se muestran en la tabla.

Tabla

	Muestra Comparativa A	Ejemplo 3
Nivel de catalizador de estaño pphp <sup>1</sup>	0,02	0,01
Flujo de aire, L/min	0,39	0,22
Nivel de compresión 75%, %	2,1	1,2
Nivel de compresión 90%, %	1	1
Elasticidad, %	2	3
Deflexión de la fuerza de compresión 50%, kPa	2,33	3,25
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	54,5	56,7
Resistencia al desgarro, N/m	270	291
Resistencia a la tensión, kPa	109	118
Elongación a la ruptura, %	226	199

- 10 <sup>1</sup>Cantidad de catalizador de estaño orgánico presente en la formulación de la espuma, por 100 partes en peso de polioliol.

- 15 Las propiedades de las dos espumas son en general comparables, a pesar del menor nivel de catalizador usado para producir la espuma del Ejemplo 3. Sólo el valor de deflexión de la fuerza de compresión es estadísticamente diferente entre las dos espumas; la espuma realizada a partir del polioliol del Ejemplo 3 es significativamente más dura.

**REIVINDICACIONES:**

- 5 1. Un proceso para polimerizar continuamente un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de metal doble para formar un polioliol de poliéter que tiene un contenido de hidroxilo de desde aproximadamente 3,4 hasta 20% en peso, en donde:
- 10 en una primera etapa a), un compuesto iniciador y por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de hasta 115 y por lo menos un óxido de alquileo se alimentan a un reactor continuo que contiene un catalizador de cianuro de metal doble, y una mezcla parcialmente polimerizada se extrae del reactor continuo, en donde (i) el reactor continuo se mantiene a una temperatura de polimerización en exceso de 150°C, (ii) la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en los contenidos del reactor continuo se mantiene a un nivel de desde 1,3 hasta 5% en peso, y (iii) el contenido de hidroxilos de los contenidos del reactor se mantiene a 3,4 hasta 20% en peso and
- 15 en una etapa posterior b), la mezcla parcialmente polimerizada extraída del reactor en la etapa a) se deja reaccionar en forma adicional en forma no isotérmica hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla es reduzca hasta 0,5% o menos en peso,
- en donde la proporción de construcción en la etapa a) es desde 2,5 hasta 15 y la proporción de construcción general es desde 2,8 hasta 16, y además en donde la mezcla de reacción en la etapa b) aumenta en temperatura a razón de hasta 35°C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el óxido de alquileo es óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene por lo menos 85% en peso óxido de propileno.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2 en donde el contenido de hidroxilos de los contenidos del reactor se mantiene a 4,8 hasta 11,3%.
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde el óxido de alquileo sin reaccionar en los contenidos del reactor continuo se mantiene a un nivel de desde 2 a 5% en peso.
- 25 5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde el iniciador es glicerina.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde la etapa a) se realiza en un reactor de bucle y la etapa b) se realiza en un reactor de caño.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde la etapa a) se realiza en un reactor de tanque agitado en forma continua y la etapa b) se realiza en un reactor de caño.
- 30 8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde la concentración de catalizador de cianuro de metal doble en la etapa a) es desde 10 hasta 100 ppm, en base al peso del producto.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde la temperatura en la etapa a) es desde 160 hasta 190°C.
- 35 10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde el catalizador de cianuro de metal doble es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato y zinc.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde el producto polioliol de poliéter tiene un contenido de hidroxilo de desde 8,5 hasta 11,3% en peso.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde el iniciador es glicerina y la proporción de construcción general es desde 8 hasta 11,5.
- 40 13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones que anteceden en donde en la etapa b), la temperatura de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada aumenta a razón de desde 10 hasta 25°C.