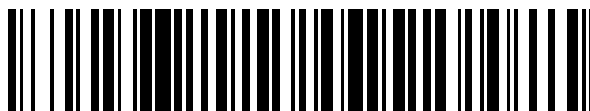


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 190**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2008** **E 08006784 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014** **EP 1983015**

54 Título: **Procedimiento de alta productividad para etoxilados no fenólicos**

30 Prioridad:

16.04.2007 US 787338

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

30.04.2014

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**MCDANIEL, KENNETH G. y
REESE, JACK DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 458 190 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de alta productividad para etoxilados no fenólicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a procedimientos de producción de poliéteres y, más específicamente, a procedimientos de alta productividad para la producción de etoxilados no fenólicos útiles como tensioactivos o en tensioactivos.

Antecedentes de la invención

10 Los etoxilados de diversos alcoholes grasos y de alquilfenoles se usan ampliamente en la industria del jabón y detergentes. La mayoría de estos etoxilados se producen por procedimientos catalizados con hidróxido sódico o potásico. Aunque los procedimientos están bien establecidos y se han optimizado para reducir los costes de producción, hay ciertas limitaciones inherentes al usar tales procedimientos catalizados con una base, incluida la necesidad de tiempos relativamente largos de los ciclos y concentraciones elevadas de óxido de etileno ("EO") durante la reacción de etoxilación. Se trata de semiprocedimientos por lotes en los que el alcohol de partida y la base se cargan en un recipiente de reacción y el sistema se calienta a más de 100°C a mdida que que se elimina
15 agua para desplazar el equilibrio de la base hidróxido potásico a la base alcóxido potásico. El reactor se hace inerte con nitrógeno de manera que la fase gas se mantenga en un intervalo seguro después de la adición de óxido de etileno. Los reactores funcionan a presiones de óxido de etileno relativamente altas, en el intervalo de 137,9 a 413,7 kPa al finalizar la adición de óxido de etileno.

20 Los procedimientos corrientes son verdaderamente semiprocesos por lotes en los que el alcohol de partida y el catalizador y el óxido de etileno se añaden incrementalmente en un procedimiento controlado por la capacidad de eliminar el calor de reacción y la capacidad de mantener el óxido de etileno en un intervalo operativo seguro. Terminada la adición de óxido de etileno, el proceso continúa hasta que se consume el óxido de etileno y luego se neutraliza el catalizador con un ácido orgánico resultando una sal potásica o sódica soluble que permanece en el producto. La duración del ciclo global es la suma de varias etapas que se pueden resumir como: carga de
25 iniciación, eliminación de agua, adición de óxido de etileno, digestión del óxido de etileno, depuración para eliminar cualquier óxido residual y neutralización con ácido.

Con el corriente procedimiento de KOH, el tiempo durante el cual no se añade óxido constituye una proporción relativamente grande del tiempo total del reactor. Por ejemplo, el iniciador se carga en el reactor y con el producto un alcohol 6,5 EO C₁₃; esta cantidad es de aproximadamente 40% del material total añadido al reactor.
30 Seguidamente se añade hidróxido potásico, usualmente como solución acuosa, a lo que sigue purificación para eliminar agua y desplazar el equilibrio de manera que el potasio esté presente como la sal alcóxido potásico del iniciador. Estas etapas procesales tienen los inconvenientes de ocupar una fracción significativa del tiempo de procesamiento y producir una corriente de desecho. Finalizada la adición total de óxido, se requiere rebajar a niveles muy bajos el óxido de etileno residual, de manera que el KOH menos reactivo requiere un tiempo más largo
35 y el producto probablemente se debe purificar para eliminar óxido de etileno residual.

Aunque la coadición del iniciador y un óxido es divulgada por Pazos en la patente U.S. nº. 5.777.177 y en un procedimiento contínuo por Pazos y Shuih (patente U.S. nº. 5.689.012) estas referencias no dan cuenta del uso de tales procedimientos para la producción de tensioactivos y, además, no describen el valor de una etapa de adición de óxido en la que no se añade iniciador. Entre otros procedimientos en los que se añaden simultáneamente óxido
40 e iniciador figuran los descritos, por ejemplo, en la patente U.S. nº. 7.012.164; Solicitud Publicada de Patente U.S. nº. 2003/073873; Kokai JP 06-16806 y WO 03/025045.

La técnica patentada para la producción de etoxilados por semiprocedimientos por lotes incluye un gran número de descripciones. Por ejemplo, Clement y otros, en la patente U.S. nº. 6.642.423, da cuenta de reacciones de etoxilación con un catalizador de cianuro metálico doble ("DMC") por suministro de un primer bloque de óxido de
45 etileno seguido de otros bloques de óxido de propileno u óxidos mixtos.

La patente U.S. nº. 6.821.308, expedida a Combs y otros, da cuenta de monoéteres de polioxialquileño oleófilos que tienen una afinidad reducida al agua. Combs y otros describen la alcoxilación de alcoholes con catalizador DMC y ejemplifican óxido de propileno, pero no óxido de etileno. Eleveld y otros, en la Solicitud Publicada de Patente U.S. nº. 2005/0014979 enseñan el uso de catalizador DMC para preparar alcoholes etoxilados con DMC.

50 La Solicitud Publicada de Patente U.S. nº. 2005/0215452, a nombre de Ruland y otros, da cuenta de mezclas de alcohol C₁₀-alcoxilado y procedimientos para su preparación. El Ejemplo 1 de Ruland y otros desvela el uso de catalizador DMC para etoxilar un 2-propilheptanol con 5 moles de óxido de etileno.

La Solicitud Publicada de Patente U.S. nº. 2005/0272626, a nombre de Wulff y otros, muestra procedimientos para la preparación de alcoxilados de fórmula RO(A)_n(B)_mH en presencia de compuestos cianuro de doble metal. Se dice
55 que tales etoxilados son útiles como emulsivos, reguladores de espuma, agentes humectantes para superficies

duras y en detergentes y formulaciones de tensioactivos. Se dice que los alcoxilados de Wulff y otros proporcionan una mejor eficiencia limpiadora con olores reducidos.

Grosch y otros, en el documento WO 00/14045, dan cuenta de la preparación de etoxilados de alcoholes grasos usando catalizadores DMC soportados, junto con propoxilación. El documento WO 01/04178, a nombre de Walker y otros, da varios ejemplos de etoxilación. Sherman y otros en el documento WO 05/113640 desvelan fluidos para corte de metales que contienen copolímeros de óxido de alquileo que tienen baja toxicidad pulmonar. El documento WO 06/002807, a nombre de Ostrowski y otros, da cuenta de la producción de etoxilados en un reactor continuo equipado con más de una etapa y usando un óxido o una mezcla de óxidos en un segundo reactor que es diferente del primer reactor.

Los productos etoxilados se pueden caracterizar por la distribución del peso molecular y por la cantidad de iniciador sin reaccionar que queda en el producto. Un producto típico que tiene una composición de un iniciador alcohol C_{13} y 6,5 moles de óxido de etileno por mol de alcohol tendrá una polidispersidad de aproximadamente 1,13 y un contenido de alcohol sin reaccionar en el entorno de 2,4 por ciento. La polidispersidad es algo más amplia que la que se encontraría con los correspondientes etoxilados de óxido de propileno. Esta diferencia de la distribución la estiman teóricamente los expertos en la técnica que es debida a interacciones de la cadena de los etoxilados con el catión potasio originando un efecto tal que los alcoxilados reaccionan a una velocidad más alta que el alcohol sin reaccionar y las velocidades relativas de los diversos alcoxilatos dependen de la cantidad de unidades de óxido de etileno en la molécula. Así, desde la perspectiva de la eficacia de un peso unidad de tensioactivo, sería deseable tener una distribución del peso molecular estrecha en muchas formulaciones de detergentes. Son instructivos a este respecto el documento GB-A-1553561 y K.W Dillon, Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCs), vol. 62, nº. 7 (julio de 1985), págs. 1144-1151. Aunque se indica que ciertos catalizadores dan distribuciones estrechas del peso molecular, se da cuenta de que los catalizadores y los costes de procesamiento son más altos y la industria de detergentes ha desarrollado principalmente el uso de productos de distribución más amplia.

Sigue habiendo así necesidad de procedimientos mejorados de producción de detergentes. Preferiblemente, los procedimientos de nuevos etoxilados deberían proporcionar "productos de inserción" para evitar los costes de reformulación de una gama amplia de detergentes o proporcionar otras mejoras significativas que eliminaran los costes de reformulación.

Sumario de la invención

La materia objeto de la presente invención está definido únicamente por el alcance de las reivindicaciones 1-24 anexas. Cualquier otro asunto del objetivo fuera de las reivindicaciones eventualmente contenido aquí sirve meramente para ilustrar el contexto técnico de la invención.

Consecuentemente, la presente invención proporciona un semiprocedimiento por lotes modificado para producir etoxilados no fenólicos útiles como tensioactivos o en tensioactivos. El procedimiento inventivo implica la carga en un reactor de una porción de producto de una preparación previa (un "apoyo") o un etoxilado, opcionalmente la adición de aproximadamente 0,2% en peso a una cantidad igual o mayor que la cantidad de apoyo de un alcohol no fenólico C_{1-56} simultáneamente con óxido de etileno para una parte del proceso y la adición continuada de óxido de etileno después de completar la adición simultánea de alcohol no fenólico C_{1-56} y óxido de etileno. El procedimiento de la presente invención puede proporcionar mejoras significativas de la duración del ciclo y la seguridad.

Éstas y otras ventajas y beneficios de la presente invención podrán apreciarse a la vista de la Descripción Detallada de la Invención siguiente.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora con fines ilustrativos y no limitativos. Excepto en los ejemplos operativos o cuando se indica lo contrario, todos los números que indican cantidades, porcentajes, índices de OH, funcionalidades, etc. en la memoria se ha de entender que se modifican en todos los casos con el término "aproximadamente". Los pesos equivalentes y pesos moleculares dados aquí en Daltons (Da) son pesos equivalentes numéricos medios y pesos moleculares numéricos medios, respectivamente, a no ser que se indique lo contrario.

La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un etoxilado, que implica la carga en un reactor de una porción de producto de una preparación previa (un "apoyo") o un etoxilado, opcionalmente la adición de aproximadamente 0,2% en peso a una cantidad igual o mayor que la cantidad de apoyo de un alcohol no fenólico C_{1-56} , la carga de óxido de etileno para activar un catalizador cianuro metálico doble ("DMC"), la adición de un alcohol no fenólico C_{1-56} simultáneamente con óxido de etileno para una parte del proceso y la adición continuada de óxido de etileno después de completar la adición simultánea de alcohol no fenólico C_{1-56} y óxido de etileno.

La presente invención proporciona además un procedimiento para controlar la polidispersidad de un etoxilado, que

implica la carga de una porción de producto de una preparación previa ("un apoyo") o un etoxilado a un reactor, opcionalmente la adición de aproximadamente 0,2% en peso a una cantidad igual o mayor que la cantidad de apoyo de un alcohol no fenólico C₁₋₅₆, la carga de óxido de etileno para activar un catalizador cianuro metálico doble ("DMC"), la adición de un alcohol no fenólico C₁₋₅₆ simultáneamente con óxido de etileno para una parte del proceso y la adición continuada de óxido de etileno después de completar la adición simultánea de alcohol no fenólico C₁₋₅₆ y óxido de etileno.

El procedimiento de la presente invención combina la adición continua de la adición de iniciador ("CAOS"), la adición de óxido de etileno e iniciador de alcohol no fenólico con la adición de una cabecera de óxido de etileno en la que se añade poco iniciador o no se añade iniciador. En el procedimiento inventivo, un pequeño "apoyo" de una preparación queda en el reactor y la iniciación de la adición de óxido de etileno y la adición del iniciador alcohol no fenólico se realizan casi simultáneamente, con lo que se elimina un período largo de tiempo no productivo. Dado que la catálisis con catalizador de cianuro metálico doble ("DMS") es más eficaz que la catálisis con una base, se reduce el tiempo para reducir la concentración de óxido de etileno a un nivel muy corto y se puede evitar en conjunto la necesidad de purificación para alcanzar los niveles diana. Si se aumenta la capacidad de intercambio de calor del reactor, incluso se puede realizar un aumento aún mayor de la productividad del procedimiento inventivo.

Entre los iniciadores o promotores (los términos se pueden usar aquí intercambiamente) preferidos en los procedimientos inventivos figuran alcoholes no fenólicos de 1 a 56 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 26 átomos de carbono y, muy preferiblemente, de 9 a 15 átomos de carbono. El alcohol no fenólico útil en la presente invención puede tener un número de átomos de carbono en una cantidad incluida entre cualquier combinación de estos valores, incluso de los valores indicados. El alcohol no fenólico puede ser un alcohol primario, secundario o terciario. El alcohol no fenólico puede ser un alcohol de Guerbet.

Entre otros iniciadores adecuados figuran alcoholes derivado de aceite de coco, aceite de palma, aceite de haba de soja, etc., y materiales que contienen hidroxilo tales como aceite de ricino, aceites vegetales hidroxilados, estearato de hidroximetilo y ésteres tales como ricinoleato de metilo (derivado de aceite de ricino). Entre otros iniciadores figuran ésteres hidroxilados tales como acrilato de hidroxietilo o acrilato de hidroxipropilo.

El procedimiento de la invención puede emplear un catalizador de cianuro metálico doble ("DMC"). Los catalizadores de complejo de cianuro metálico doble son complejos no estequiométricos de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular y opcionalmente otros agentes complejantes con una sal cianuro de doble metal, por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc. Los catalizadores DMC adecuados son conocidos por los expertos en la técnica. Entre los ejemplos de catalizadores DMC figuran los adecuados para la preparación de polioxiálquilen polieter polioles de baja insaturación, tales como los divulgados en las patentes U.S. n^{os}. 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 3.829.505, 4.472.560, 4.477.589 y 5.158.922, cuyos contenidos se incluyen en la presente memoria por referencia. Los catalizadores DMC más preferidos en el procedimiento de la presente invención son aquellos que son capaces de preparar polieterpolioles de insaturación "ultrabaja". Tales catalizadores son divulgados en las patentes U.S. n^{os}. 5.470.813, 5.482.908, 5.545.601, 6.689.710 y 6.764.978, de cada uno de los cuales se incorpora en la presente memoria todo su contenido por referencia. Son particularmente preferidos en el procedimiento inventivo los catalizadores hexanocianocobaltato de zinc preparados por los procedimientos descritos en la patente U.S. n^o. 5.482.908.

Las concentraciones del catalizador DMC se escogen de manera que se asegure un buen control de la reacción de etoxilación en condiciones de reacción dadas. La concentración de catalizador preferiblemente es de 5 ppm a 1.000 ppm, más preferiblemente es del intervalo de 10 ppm a 500 ppm y, muy preferiblemente, del intervalo de 20 ppm a 100 ppm, en relación al peso del etoxilado final. La etoxilación en el procedimiento de la presente invención puede producirse en presencia del catalizador DMC en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los valores indicados.

Los etoxilados producidos por el procedimiento inventivo preferiblemente tienen un peso molecular numérico medio de 150 Da a 20.000 Da, más preferiblemente de 250 Da a 12.000 Da, muy preferiblemente, de 350 Da a 650 Da. Los etoxilados producidos por el procedimiento inventivo pueden tener un peso molecular numérico medio de entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los valores indicados. Los etoxilados producidos por los procedimientos inventivos pueden encontrar uso preferiblemente como tensioactivos o en tensioactivos.

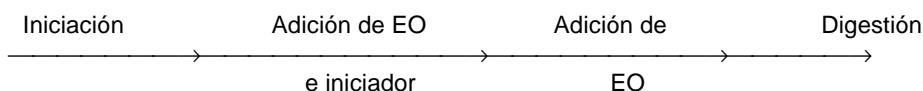
Los presentes inventores han encontrado que la duración del ciclo para producir tensioactivos puede mejorarse sustancialmente por el procedimiento inventivo con catalizador cianuro metálico doble ("DMC"). En este procedimiento se deja que permanezca en el reactor una cantidad suficiente del producto ("apoyo") de manera que pueda funcionar el intercambiador de calor. La cantidad requerida variará con la configuración del reactor y de si el intercambiador de calor es interno o externo. El catalizador se añade al reactor. (Opcionalmente, el catalizador se puede añadir por incrementos sobre la base de la cantidad de óxido de etileno o iniciador que se ha añadido). Hay dos opciones sobre esto:

1. se carga una pequeña cantidad de iniciador y luego se inicia la reacción añadiendo óxido de etileno para activar el sistema (como lo saben los expertos en la técnica, los catalizadores DMC generalmente requieren un período de

activación, mientras que el hidróxido potásico y otros catalizadores de una base no requieren un período de activación); o

2. se inicia la adición de óxido de etileno antes de añadir cualquier iniciador.

Después de la iniciación o activación hay un cosuministro de óxido de etileno e iniciador alcohol no fenólico. La relación molar de óxido de etileno/iniciador durante el suministro simultáneo de óxido de etileno y alcohol es menor que la relación deseada para el producto final y después de finalizada la adición de iniciador alcohol no fenólico, se añade el resto del óxido de etileno (adición de no CAOS). La secuencia de la reacción inventiva es la siguiente:



La cantidad relativa de la adición de no-CAOS es clave para obtener una distribución de producto dada, esto es, polidiversidad. La cantidad de óxido de etileno dividida por el peso final de producto producido da el porcentaje de la adición no-CAOS.

El procedimiento de la invención ofrece una serie de ventajas sobre los procedimientos tradicionales catalizados por hidróxido potásico o hidróxido sódico. La etapa de adición de iniciador y las etapas de purificación con agua se pueden eliminar, lo que da por resultado ahorros en tiempo y energía, que de otra manera serían requeridas la calentar el iniciador a la temperatura de purificación. Entre otras mejoras están el funcionamiento del reactor para presiones de óxido de etileno más bajas. Los catalizadores DMC son más reactivos que los catalizadores básicos y por ello la presión del óxido de etileno es relativamente baja incluso para concentraciones del catalizador DMC de menos de 100 ppm. A causa de que la presión es tan baja al finalizar la adición de óxido y el sistema utiliza tal catalizador de alta reactividad, el tiempo de digestión es más corto que cuando se usan catalizadores básicos. La combinación de estas mejoras proporciona una mejora significativa del tiempo del ciclo. La más baja presión del óxido de etileno hace que el procedimiento sea inherentemente más seguro que los corrientes procedimientos a alta presión catalizados por una base.

Aunque el tiempo del ciclo es importante, puesto que puede estar reflejado en los costes de producción, también es importante que el producto producido por un procedimiento nuevo tenga propiedades similares a las de los productos corrientes. Con el procedimiento de la presente invención, se puede producir un producto que tiene características similares a las de los procedimientos comerciales catalizados con una base, esto es, que tiene una polidispersidad similar y contenidos similares de monómero sin reaccionar. La etapa de adición final de óxido de etileno en la que no se añade iniciador es un factor en la producción de tales productos similares porque reduce la cantidad de alcohol sin reaccionar y estrecha la distribución del peso molecular del producto. La cantidad óptima de óxido de etileno añadido en esta etapa dependerá del producto que se produce, pero se espera que la cantidad de óxido añadido en esta etapa sea mayor que 4 por ciento (este porcentaje se define como el peso de óxido de etileno añadido como cabecera dividido por el peso total del producto producido).

El procedimiento inventivo está diseñado para aprovechar la ventaja de las propiedades singulares de los catalizadores DMC en cuanto a que los catalizadores DMC presentan una afinidad preferente para catalizar la reacción de óxidos con componentes de bajo peso molecular, con preferencia a la afinidad a la reacción con componentes de más alto peso molecular. Esta propiedad permite reducir el iniciador sin reaccionar y un estrechamiento de la distribución del peso molecular. La distribución del peso molecular se estrecha porque los poliéteres de la región de peso molecular bajo reaccionan con cierta selectividad en comparación con los poliéteres de peso molecular alto. Si se adaptara un procedimiento similar para uso con catalizadores básicos, el estrechamiento de la distribución del peso molecular y la reducción del alcohol sin reaccionar no se producirían en la misma cuantía.

Ejemplos

La presente invención se ilustra más, pero no se limita, con los ejemplos siguientes. Todas las cantidades dadas como "partes" y "porcentajes" se ha de entender que son en peso, a no ser que se indique lo contrario. Un reactor a presión de 7,57 l se equipó con múltiples sistemas de alimentación, control de procesos, capacidad de calentamiento/enfriamiento, de seguridad y capacidad de vacío. El catalizador usado en los Ejemplos era un catalizador de cianuro metálico doble ("DMC") preparado de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908. Una descripción resumida del procedimiento global usado en los Ejemplos es la siguiente:

1. se carga una porción de producto (un "apoyo" o etoxilado al reactor o se deja en el reactor algo del producto de una preparación previa (aquí también un "apoyo");

2. opcionalmente, se carga al reactor 0,2% en peso a una cantidad igual o mayor de la cantidad de apoyo del alcohol iniciador (puede coadyuvar a reducir la polidispersión del producto a algunos pesos moleculares);

3. se carga óxido de etileno y se activa el catalizador (iniciando con algo de producto (apoyo) en el reactor que tiene

catalizador activado, pudiendo observarse activación casi instantánea);

4. para una parte del procedimiento, se carga alcohol iniciador simultáneamente con el óxido de etileno;

5. se continúa la adición de óxido de etileno después de finalizada la adición de alcohol iniciador (no-CAOS).

En los Ejemplos se usaron los iniciadores siguientes:

- 5 INICIADOR A una mezcla de alcoholes primarios C₁₂, C₁₃, C₁₄ y C₁₅ de alta pureza, adquiribles comercialmente de Shell como NEODOL 25, y

CONTROL un alcohol lineal C₁₂₋₁₃ etoxilado con 3 moles (de media) de óxido de etileno, adquirible comercialmente de Tomah³ Products como TOMADOL 23-3.

Ejemplo 1

- 10 Se purgó el sistema de reactor con nitrógeno y se evacuó, y se cargó el reactor con 6,5 mol de etoxilado de INICIADOR A (550 g) junto con catalizador DMC (0,088 g), obteniéndose una concentración final de 20 ppm de catalizador en el producto. El sistema se purificó durante 30 min a 130°C y se hizo inerte con nitrógeno a 206 kPa. Se añade óxido de etileno (55 g) para activar el catalizador.

- 15 Después de observar una disminución de la presión de óxido de etileno, se cargó óxido de etileno (2211 g) a una presión de 453 g/h con una temperatura en el reactor de 130°C y se cargó INICIADOR A (1584 g) en dos secuencias; 528 g a 317 g/h y 1056 g a 432 g/h. A estas velocidades de carga, continuó el suministro de óxido de etileno después de finalizada la adición de alcohol. Finalizada la adición de óxido se digirió el contenido del reactor a 130°C durante 30 min. La presión en el reactor disminuyó en aproximadamente 6,89 kPa. Lo que indicó una presión de óxido de etileno de aproximadamente 6,89 kPa.

20 Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento dado en el Ejemplo 1 excepto que como “apoyo” se usó en el reactor el producto del Ejemplo 1. La cantidad de materias primas cargadas fue: 2211 g de óxido de etileno a una velocidad de suministro de 435 g/h y 1584 g de INICIADOR A (suministro de 528 g a una velocidad de 317 g/h y de 1056 g a una velocidad de 587 g/h). La disminución de presión al final de la adición de óxido de etileno fue de aproximadamente 6,89 kPa.

25 Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento dado en el Ejemplo 1 excepto que como apoyo se usó en el reactor el producto del Ejemplo 2. Las cantidades cargadas fueron: 2211 de óxido de etileno a una velocidad de suministro de 453 g/h y 1584 g de INICIADOR A a una velocidad de 838 g/h. La disminución de presión al final de la adición de óxido de etileno fue de aproximadamente 6,89 kPa.

- 30 Como se puede apreciar en la siguiente Tabla 1, el producto del Ejemplo 1 con una cabecera de 9,5% de óxido de etileno contenía 4,3% de alcohol sin reaccionar, contenido que era sustancialmente más alto que el del control comercial, que tenía 2,4% de alcohol sin reaccionar. Un aumento en la cabecera a 15,8% y 20% disminuyó la cantidad de alcohol sin reaccionar a un nivel igual al del control comercial. La caída de presión al final de la adición de óxido de etileno fue de aproximadamente 6,89 kPa en estos tres ejemplos. La cantidad de óxido de etileno sin reaccionar puede ser más alta en reactores con una capacidad de mezcla más baja.

Tabla I

	Cantidad de no-CAOS, %	Alcohol sin reaccionar, %	Polidispersidad
CONTROL		2,4	1,134
Ej. 1	9,5	4,3	1,2
Ej. 2	15,8	2,4	1,197
Ej. 3	20	2,6	1,18

Ejemplo 4 – Alcohol C₁₃ 3 EO

- 40 Se purgó el sistema de reactor con nitrógeno y se evacuó, y se cargó el reactor con 6,5 mol de etoxilado de INICIADOR A (550 g) junto con catalizador DMC (0,132 g), obteniéndose una concentración final de 20 ppm de catalizador en el producto. El sistema se purificó durante 30 min a 130°C y se hizo inerte con nitrógeno a 206 kPa. Se añadió óxido de etileno (56 g) para activar el catalizador.

Después de observar una disminución de la presión de óxido de etileno, se cargó óxido de etileno (2385 g) a una velocidad de 795 g/h con una temperatura del reactor de 130°C junto con INICIADOR A (3614 g) a una velocidad de 3614 g/h. A estas velocidades de carga, se continuó el suministro de óxido de etileno después de finalizada la adición de alcohol. Finalizada la adición de óxido se digirió el contenido del reactor a 130°C durante 30 min. La polidispersidad del producto era 1,057. Una muestra comercial (TOMADOL 23-3) producida por catálisis con base presentó una polidispersidad de 1,087.

La polidispersidad del etoxilado hecho en este Ejemplo era inferior a la del producto correspondiente producido con catalizador de hidróxido potásico. Si se necesita una polidispersidad más amplia para un comportamiento de inserción, se puede disminuir la cantidad de cabecera no-CAOS. En aplicaciones en las que los compuestos orgánicos volátiles ("VOCS") o los olores son potenciales preocupaciones, probablemente se preferirían los productos de polidispersidad baja. La cabecera no-CAOS en este procedimiento era de aproximadamente 24,6%.

Ejemplo 5 – C₁₃ 9EO

Se siguió el procedimiento anterior con la excepción de factores de carga y velocidades de carga. Se cargó en el reactor un etoxilado de alcohol C₁₃ (550 g) junto con catalizador DMC (0,1 g). después de purificar este material se activó el sistema añadiendo óxido de etileno (94 g). Después de la activación se añadió óxido de etileno a una velocidad de 579 g/h e INICIADOR A (1461 g) a una velocidad de 487 g/h. El producto tenía una polidispersidad de 1,102, en comparación con la polidispersidad del CONTROL (TOMADOL 23-3), de catálisis de base, que era de 1,134.

Ejemplos C6, 7-11

La Tabla II proporciona un resumen de producto optimizado para procesar el producto ("P2P") 6,5 mol de productos de óxido de etileno.

Tabla II

Ej. nº.	Cantidad de no-CAOS, %	Polidispersidad	Alcohol sin reaccionar, %	Índice OH
C-6	CONTROL	1,134	2	91,6
7	Cero	1,18	4,01	113
8	23	1,119	<1,0	96
9	28	1,104	<1,0	95,6
10	28	1,105	<1,0	112
11	40	1,078	<1	

Ejemplos C12, 13 y 14

La siguiente Tabla III proporciona una comparación de un semiprocedimiento por lotes con un producto para procesar producto ("P2P") para C₁₃ 3EO.

Tabla III

Ej. nº.	Muestra	Polidispersidad	Alcohol sin reaccionar, %
C-12	CONTROL	1,087	11,8
13	Procedimiento de P2P con 2EO como no-CAOS	1,057	5,3
14	Semiprocedimiento por lotes	1,029	4,5

Los ejemplos anteriores de la presente invención se ofrecen a fines ilustrativos y no limitativos. Los expertos en la técnica apreciarán que las realizaciones descritas aquí se pueden modificar o revisar de varias maneras. El alcance de la invención deberá ser medido por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un etoxilado empleando un catalizador cianuro metálico doble ("DMC"), que comprende:

cargar un etoxilato en un reactor;

5 cargar sólo óxido de etileno para activar un catalizador cianuro metálico doble ("DMC");

añadir alcohol no fenólico C₁₋₅₆ simultáneamente con óxido de etileno para una para una parte del procedimiento; y

continuar la adición de sólo óxido de etileno después de finalizar la adición simultánea de alcohol no fenólico C₁₋₅₆ y óxido de etileno;

procedimiento que no es el procedimiento (a) ni el procedimiento (b):

10 (a) el procedimiento de cargar un etoxilado de índice de hidroxilo 114 de una mezcla de alcoholes primarios C₁₂, C₁₃, C₁₄ y C₁₅ (NEODOL 25) que contiene 45 ppm de catalizador DMC preparado de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908 a un reactor CSTR de acero inoxidable de 3,79 litros equipado con un agitador mecánico y a un reactor CSTR de acero inoxidable de 7,58 litros equipado con agitador mecánico;

calentar lentamente ambos reactores,

15 inicial el suministro de óxido de etileno al reactor de 3,79 litros y fijar el suministro de óxido de etileno a una velocidad de 16,7 g/min,

después de establecer el suministro de óxido, iniciar un suministro que contiene NEODOL 25 y 144 ppm de catalizador DMC preparado de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908 a una velocidad de 23,95 g/min,

20 cuando la presión en el reactor alcanza 344,5 kPa, abrir una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión, lo que permite que el contenido del reactor lleno de líquido fluya saliendo del reactor,

dirigir el poliéter que sale del reactor de 3,79 litros al fondo del reactor de 7,58 litros,

iniciar luego al suministro de óxido de etileno al reactor de 7,58 litros a la velocidad de 16,7 g/min,

25 pasar el poliéter que sale del reactor de 7,58 l lleno de líquido por un segundo regulador de contrapresión y a una conducción calentada por vapor de agua antes de su recogida en un recipiente encamisado calentado, con agitación,

continuar durante 9 horas los suministros de óxido de etileno y NEODOL 25/catalizador,

parar los suministros a ambos rectores;

30 (b) el procedimiento para realizar un procedimiento de acuerdo con (a), continuar la reacción de (a) por recarga del recipiente de NEODOL 25 y catalizador DMC con una mezcla de NEODOL 25 y catalizador DMC preparada de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908 que contiene 176 ppm de catalizador,

reiniciar los suministros de óxido de etileno (18,1 g/min) y la mezcla (18,9 g/min) de NEODOL 25/catalizador DMC al reactor de 3,79 litros,

reiniciar el suministro de óxido de etileno (17,9 g/min) al reactor de 7,58 litros,

eliminar continuamente el poliéter del reactor de 7,58 litros y recoger el poliéter de la manera descrita en (a),

35 continuar los suministros durante 9 horas,

parar los suministros a ambos reactores.

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol primario.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol secundario o terciario.

40 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol de Guerbet.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ contiene de 1 a 26 átomos de carbono.

45 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ contiene de 9 a 15 átomos de carbono.

7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol primario monofuncional que comprende una mezcla de alcoholes primarios C₁₂₋₁₅ monofuncionales.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes derivados de aceite de nuez de coco, aceite de palma, aceite de haba de soja, aceite de ricino, aceites vegetales hidroxilados, estearato de hidroximetilo, acrilato de hidroxialquilo y ricinoleato de metilo.
- 5 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto etoxilado tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 150 Da a aproximadamente 20.000 Da.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto etoxilado tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 250 Da a aproximadamente 12.000 Da.
- 10 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto etoxilado tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 350 Da a aproximadamente 650 Da.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto etoxilado tiene una distribución del peso molecular que esencialmente es equivalente a la del producto etoxilado producido por catálisis básica.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el producto etoxilado tiene una distribución del peso molecular que es más estrecha que la del mismo producto etoxilado producido por catálisis básica.
- 15 14. Un procedimiento para controlar la polidispersidad de un etoxilado empleando un catalizador metálico doble ("DMC") que comprende:
- cargar un etoxilato en un reactor;
- cargar sólo óxido de etileno para activar un catalizador cianuro metálico doble ("DMC");
- añadir alcohol no fenólico C₁₋₅₆ simultáneamente con óxido de etileno para una parte del procedimiento; y
- 20 continuar la adición de una cantidad fijada de óxido de etileno solo después de finalizar la adición simultánea de alcohol no fenólico C₁₋₅₆ y óxido de etileno;
- procedimiento que no es el procedimiento (a) o el procedimiento (b):
- (a) el procedimiento de cargar un etoxilado de índice de hidroxilo 114 de una mezcla de alcoholes primarios C₁₂, C₁₃, C₁₄ y C₁₅ (NEODOL 25) que contiene 45 ppm de catalizador DMC preparado de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908 a un reactor CSTR de acero inoxidable de 3,79 litros equipado con un agitador mecánico y a un reactor CSTR de acero inoxidable de 7,58 litros equipado con agitador mecánico;
- 25 calentar lentamente ambos reactores,
- inicial el suministro de óxido de etileno al reactor de 3,79 litros y fijar el suministro de óxido de etileno a una velocidad de 16,7 g/min,
- 30 después de establecer el suministro de óxido, iniciar un suministro que contiene NEODOL 25 y 144 ppm de catalizador DMC preparado de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908 a una velocidad de 23,95 g/min,
- cuando la presión en el reactor alcanza 344,5 kPa, abrir una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión, lo que permite que el contenido del reactor lleno de líquido fluya saliendo del reactor,
- dirigir el poliéter que sale del reactor de 3,79 litros al fondo del reactor de 7,58 litros,
- 35 iniciar luego el suministro de óxido de etileno al reactor de 7,58 litros a la velocidad de 16,7 g/min,
- pasar el poliéter que sale del reactor de 7,58 l lleno de líquido por un segundo regulador de contrapresión y a una conducción calentada por vapor de agua antes de su recogida en un recipiente encamisado en agitación calentado,
- continuar durante 9 horas los suministros de óxido de etileno y NEODOL 25/catalizador,
- parar los suministros a ambos rectores;
- 40 (b) el procedimiento para realizar un procedimiento de acuerdo con (a), continuar la reacción de (a) por recarga del recipiente de NEODOL 25 y catalizador DMC con una mezcla de NEODOL 25 y catalizador DMC preparada de acuerdo con la patente U.S. nº. 5.482.908 que contiene 176 ppm de catalizador,
- reiniciar los suministros de óxido de etileno (18,1 g/min) y la mezcla (18,9 g/min) de NEODOL 25/catalizador DMC al reactor de 3,79 litros,
- 45 reiniciar el suministro de óxido de etileno (17,9 g/min) al reactor de 7,58 litros,
- eliminar continuamente el poliéter del reactor de 7,58 litros y recoger el poliéter de la manera descrita en (a),
- continuar los suministros durante 9 horas,

parar los suministros a ambos reactores.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol primario.
- 5 16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol secundario o terciario.
17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol de Guerbet.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ contiene de 1 a 26 átomos de carbono.
- 10 19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ contiene de 9 a 15 átomos de carbono.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ es un alcohol primario monofuncional que comprende una mezcla de alcoholes primarios C₁₂₋₁₅ monofuncionales.
- 15 21. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el alcohol no fenólico C₁₋₅₆ se selecciona entre el grupo que consiste en alcoholes derivados de aceite de nuez de coco, aceite de palma, aceite de haba de soja, aceite de ricino, aceites vegetales hidroxilados, estearato de hidroximetilo, acrilato de hidroxialquilo y ricinoleato de metilo.
22. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el producto etoxilado tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 150 Da a aproximadamente 20.000 Da.
- 20 23. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el producto etoxilado tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 250 Da a aproximadamente 12.000 Da.
24. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el producto etoxilado tiene un peso molecular numérico medio de aproximadamente 350 Da a aproximadamente 650 Da.