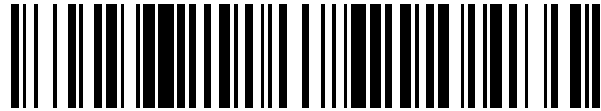


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 116**

51 Int. Cl.:

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2010 E 10736725 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2459618**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polioléteres a partir de óxidos de alquileo**

30 Prioridad:

29.07.2009 EP 09166741

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

27.05.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHOPOHL, MATTHIAS;
OSTROWSKI, THOMAS;
MECKELNBURG, DIRK;
JOVANOVIC, RENATA;
LÖFFLER, ACHIM;
PALLASCH, HANS-JÜRGEN;
FRIESE, THORSTEN;
SCHAUSS, ECKARD;
SZESCHKUS, SUSANNE;
CHILEKAR, VINIT y
SCHWARZ, HANS VOLKMAR**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 463 116 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 para la preparación de polioléteres a partir de óxidos de alquileo

5 Los polioléteres se utilizan por ejemplo para la fabricación de plásticos de poliuretano, como espumas de poliuretano, recubrimientos de colada de poliuretano y elastómeros, que a su vez se usan para la fabricación de cuerpos de moldeo como colchones, cojines, muebles acolchados y componentes para la industria del automóvil. Por este motivo existe una necesidad de polioléteres que estén libres de sustancias tóxicas y no presenten olores molestos. Los olores molestos y las sustancias tóxicas no son deseados en la fabricación de poliuretano.

Los olores molestos son causados por compuestos de bajo peso molecular, como óxidos de alquileo que no han reaccionado y subproductos monofuncionales.

10 Los procedimientos para la preparación de polioléteres son conocidos y están descritos en el estado de la técnica. Los polioléteres se preparan por poliadición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores polifuncionales. Como compuestos iniciadores se utilizan por ejemplo agua, alcoholes, ácidos y aminas o mezclas de estos compuestos. Como catalizadores para la reacción de adición se utilizan catalizadores de hidróxido alcalino, catalizadores de amina y catalizadores de cianuro multimetálico (catalizadores de DMC). Cuando se usan
15 catalizadores de hidróxido alcalino no es posible la utilización directa de los polioléteres obtenidos para la preparación de poliuretano, pues los polioléteres brutos obtenidos de este modo presentan una reactividad demasiado elevada. Por este motivo en la preparación de polioléteres con catalizadores de hidróxido alcalino para el procesamiento debe efectuarse una neutralización de los polioléteres brutos con ácido diluido para la eliminación del catalizador alcalino. Como en la neutralización se forman sales, estas deben separarse de los polioléteres en
20 otro paso de procesamiento por filtración o extracción. En la síntesis anteriormente descrita los subproductos de bajo peso molecular o los monómeros residuales tóxicos y/o de olor intenso deben transformarse mediante la neutralización con ácido diluido en sustancias poco olorosas y no tóxicas. La preparación catalizada con hidróxidos alcalinos de polioléteres es, debido a los múltiples pasos de procesamiento necesarios, como la neutralización y la eliminación de las sales, técnicamente costosa.

25 Los procedimientos descritos en el estado de la técnica en los que se utilizan catalizadores de amina o DMC ofrecen, frente a los procedimientos catalizados con hidróxido alcalino, la ventaja de que en ellos el catalizador utilizado puede permanecer en el producto y no es necesaria una neutralización asociada a una subsiguiente eliminación de las sales formadas. Este procedimiento tiene sin embargo el inconveniente de que el polioléter obtenido contiene todavía compuestos de bajo peso molecular, como óxidos de alquileo y subproductos
30 monofuncionales tóxicos, que son perjudiciales para la salud o conducen a olores molestos. Los polioléteres brutos así obtenidos son inadecuados para la preparación de poliuretanos, sobre todo debido a los óxidos de alquileo tóxicos.

35 Para el procesamiento de polioléteres que se han preparado por catálisis con amina o DMC, se han descrito procedimientos en el estado de la técnica en los que el polioléter bruto se trata discontinuamente (por lotes) con vapor de agua o nitrógeno.

El documento EP 1 756 198 describe un procedimiento para la preparación de polioléteres poco olorosos con un catalizador de DMC, en el que para la eliminación de subproductos de bajo peso molecular se trata el polioléter bruto con nitrógeno en un proceso discontinuo en un reactor agitado.

40 El documento DE 103 24 998 describe igualmente un procedimiento para la preparación de polioléteres poco olorosos con un catalizador de DMC. La separación de los subproductos de bajo peso molecular se realiza a este respecto en un procedimiento discontinuo por tratamiento del polioléter bruto con vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y nitrógeno utilizando una columna de burbujeo simple o agitada.

45 Los procedimientos discontinuos descritos en el estado de la técnica para la preparación de polioléteres comprenden para la eliminación de subproductos de bajo peso molecular del polioléter bruto pasos que requieren unidades de separación de costoso aparataje, como columnas de burbujeo o columnas de burbujeo agitadas. Estas unidades de separación se hacen funcionar solo discontinuamente, pues solo son limitadamente adecuadas para un funcionamiento continuo.

50 El objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de polioléteres que haga posible una eliminación rentable y económica de subproductos de bajo peso molecular de los polioléteres brutos. Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento continuo para la preparación de polioléteres en el que la eliminación de subproductos de bajo peso molecular de los polioléteres brutos pueda practicarse en un modo de procedimiento continuo.

Conforme a la invención este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de poliésteres en el que la eliminación de los subproductos de bajo peso molecular de los poliésteres brutos se realiza en una columna con elementos incorporados con un gas de arrastre.

Son objeto de la presente invención procedimientos conforme a las reivindicaciones 1-11.

5 Es por consiguiente objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de poliésteres que comprende los siguientes pasos:

- a) hacer reaccionar al menos un compuesto iniciador con al menos un óxido de alquileo y un catalizador de amina o DMC para obtener un poliéster bruto y
- b) eliminar subproductos de bajo peso molecular del poliéster bruto del paso a),

10 caracterizado porque el poliéster bruto en el paso b) se trata en una columna con elementos incorporados con un gas de arrastre, realizándose el procedimiento en continuo.

Igualmente se describen poliésteres que pueden obtenerse por el procedimiento conforme a la invención, así como el uso de los poliésteres para la síntesis de poliuretanos.

15 El procedimiento conforme a la invención presenta frente a los procedimientos descritos en el estado de la técnica una elevada eficiencia y puede además efectuarse en un modo de procedimiento en continuo. El procedimiento conforme a la invención puede además efectuarse a presiones inferiores en comparación con el procedimiento descrito en el estado de la técnica, con lo que la separación de componentes volátiles se mejora. Además de esto en algunos casos la separación por el procedimiento conforme a la invención comparado con el estado de la técnica puede realizarse en volúmenes de reactor claramente menores.

20 Por poliésteres brutos en el marco de la presente invención se entiende poliésteres que se preparan conforme a uno de los procedimientos anteriormente descritos en el paso a) y contienen impurezas como subproductos de bajo peso molecular. Por subproductos de bajo peso molecular se entiende óxidos de alquileo como óxido de etileno y óxido de propileno, así como otros subproductos de bajo peso molecular, como p. ej. aldehídos y cetonas, que o bien se forman en la alcoxilación como subproductos o ya llegan al poliéster como impurezas a través de los

25 óxidos de alquileo o compuestos iniciadores y que presentan olores molestos.

La preparación del poliéster bruto en el paso a) es conocida de por sí y está descrita en el estado de la técnica. La preparación del poliéster bruto se realiza mediante catálisis de amina o DMC.

30 Las propiedades químicas y físicas de los poliésteres brutos preparados pueden variar en amplios intervalos. Preferentemente en el paso a) los poliésteres brutos para la preparación de poliésteres de espuma dura se preparan con un peso molecular medio de ≤ 1500 g/mol o para la preparación de poliésteres de espuma blanda o poliésteres de CASE (coatings, adhesives, sealants, elastomers (recubrimientos, adhesivos, sellantes, elastómeros)) con un peso molecular medio de ≤ 20.000 g/mol, que contienen unidades de óxido de etileno y/o óxido de propileno.

35 Preferentemente los poliésteres brutos preparados en el paso a) se utilizan recientes en el paso b). Por poliésteres brutos preparados recientemente se entiende en el marco de la presente invención poliésteres cuya producción no se remonta a más de 12 horas, preferentemente a más de 6 horas, más preferentemente a más de 3 horas y con especial preferencia a más de 30 minutos. En otra forma de realización especialmente preferida el poliéster bruto preparado en el paso a) se utiliza directamente en el paso de purificación (paso b)).

40 Para la preparación de poliésteres de espuma blanda son especialmente preferidos procedimientos continuos catalizados con DMC. Para la preparación de poliésteres de espuma dura son especialmente preferidos procedimientos catalizados con amina.

45 Para la preparación de poliésteres de espuma blanda el paso a) puede llevarse a cabo por ejemplo conforme al documento EP 1 763 550. La preparación continua del poliéster bruto en el paso a) se realiza a este respecto por adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H-funcionales usando un catalizador de DMC y comprende los pasos de:

- i) preparación de un poliéster bruto mediante dosificación continua de al menos un compuesto iniciador, un óxido de alquileo o una mezcla de al menos dos óxidos de alquileo y la cantidad necesaria de catalizador de DMC en un reactor continuo,
- ii) retirada continua del producto del paso a) del reactor.

En otra forma de realización en el paso a) pueden prepararse también polioléteres brutos que contienen en la cadena del poliéter al menos dos segmentos estructurados distintamente. Estos pueden obtenerse por ejemplo en el paso a) mediante la preparación continua de polioléteres por adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores usando un catalizador de DMC que comprende los pasos de:

- 5 i) preparación de un polioléter bruto mediante dosificación continua de al menos un compuesto iniciador, un óxido de alquileo o una mezcla de al menos dos óxidos de alquileo y la cantidad necesaria de catalizador de DMC en un reactor continuo y
- ii) retirada continua del polioléter bruto del paso a) del reactor y opcionalmente
- 10 iii) dosificación continua del polioléter bruto del paso a), un óxido de alquileo distinto del de el paso i) o una mezcla de al menos dos óxidos de alquileo distinta de la mezcla del paso i) y dado el caso la cantidad necesaria de catalizador de DMC en otro reactor continuo,
- iv) retirada continua del polioléter de bloques del paso iii) del reactor.

15 La preparación continua de polioléteres de espuma dura puede realizarse por ejemplo análogamente al procedimiento continuo para la preparación de polioléteres de espuma blanda, en la que en lugar del catalizador de DMC se utiliza un catalizador de amina. La preparación de polioléteres de espuma dura se describe también en el documento WO 2007/147780.

Como compuesto iniciador son adecuados todos los compuestos que presentan un átomo de hidrógeno activo. Son preferidos conforme a la invención como compuestos iniciadores compuestos OH-funcionales.

20 Como compuesto iniciador para la preparación de polioléteres de espuma blanda son adecuados conforme a la invención compuestos con 2-8 grupos funcionales con átomos de hidrógeno ácidos como polialcoholes o poliaminas. Son adecuados por ejemplo los siguientes compuestos: agua, ácidos dicarboxílicos orgánicos, como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico y ácido tereftálico, así como alcoholes mono- o polihidroxílicos, como monoetilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, sorbita y sacarosa. Preferentemente como polialcoholéteres se utilizan productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a agua, monoetilenglicol, dietilenglicol, propanodiol-1,2, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, aminas como trietanolamina, tri-(2-propanolamina), tri-(3-propanolamina), etilendiamina, propilendiamina, tolulendiamina vecinal, tolulendiamina 2,6- ó 2,4-substituida, difenilmetanodiamina, pentaeritrita, sorbita y/o sacarosa solos o en mezclas. Para la preparación de polioléteres de espuma blanda son preferidos compuestos que presentan 2 a 4 átomos de hidrógeno reactivos (ácidos).

30 Los compuestos iniciadores pueden utilizarse conforme a la invención también en forma de alcoxilatos. Son preferidos en particular alcoxilatos con un peso molecular M_w en el intervalo de 62 a 15000 g/mol.

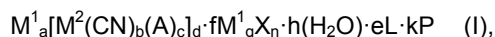
35 Son igualmente adecuados como compuestos iniciadores para espumas blandas macromoléculas con grupos funcionales que presentan átomos de hidrógeno activos, por ejemplo grupos hidroxilo, en particular aquellas que se mencionan en el documento WO 01/16209.

40 Como compuesto iniciador para la preparación de polioléteres de espuma dura pueden utilizarse, además de los compuestos indicados anteriormente para los polioléteres de espuma blanda, también compuestos iniciadores con grupos amino. Para la preparación de polioléteres de espuma dura se utilizan preferentemente sustancias iniciadoras con al menos 3 átomos de hidrógeno reactivos. Preferentemente se trata a este respecto de aminas alifáticas, en particular etilendiamina, y aminas aromáticas, en particular tolulendiamina (TDA) y mezclas de isómeros del difenilmetanodiisocianato y sus homólogos superiores (MDA), de mezclas de aminas aromáticas y alifáticas o de compuestos OH-funcionales sólidos, como pentaeritrita, hidratos de carbono, preferentemente almidón, celulosa y con especial preferencia azúcares, en particular sorbita, manita, glucosa, fructosa y sacarosa. También es posible el uso de melamina y sus derivados H-funcionales.

45 Para el procedimiento conforme a la invención pueden utilizarse principalmente todos los óxidos de alquileo adecuados. Son adecuados por ejemplo óxidos de alquileo C_2-C_{20} , como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, epóxido de dodeceno, epóxido de octadeceno, y mezclas de estos epóxidos. En particular son adecuados óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno y óxido de penteno, siendo especialmente preferidos el óxido de propileno y el óxido de etileno.

Seguidamente se describe más detalladamente el procedimiento catalizado con DMC. Como catalizador de DMC pueden usarse principalmente todos los compuestos adecuados conocidos para el técnico en la materia.

Compuestos de DMC adecuados como catalizador están descritos por ejemplo en el documento WO 99/16775 y el DE 10117273.7. En particular son adecuados como catalizador para la alcoxilación compuestos de cianuro bimetalico de la fórmula general I:



en la que

- M^1 es al menos un ion metálico seleccionado 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+} ,
- M^2 es al menos un ion metálico seleccionado 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 son independientemente entre sí un anión seleccionado del grupo constituido por halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrogenosulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato o hidrogenocarbonato,
- L es un ligando miscible con agua seleccionado del grupo constituido por alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias, terciarias, ligandos con nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos,
- k es un número quebrado o entero mayor que o igual a cero, y
- 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 es la cantidad de moléculas de ligando y es un número quebrado o entero mayor que 0 ó 0,
- f, h y m son independientemente entre sí un número quebrado o entero mayor que 0 ó 0.

Como aditivos orgánicos P son de mencionar: poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polialquilenglicolsorbitanésteres, polialquilenglicolglícidiléteres, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinil-fenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos con actividad superficial y tensioactivos, ácido taurocólico o sus sales, ésteres o amidas, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos y glucósidos.

Estos catalizadores pueden ser cristalinos o amorfos. En el caso de que k sea igual a cero, son preferidos compuestos de cianuro bimetalico cristalinos. En el caso de que k sea mayor que cero, son preferidos catalizadores tanto cristalinos, semicristalinos como también substancialmente amorfos.

De los catalizadores modificados hay distintas formas de realización preferidas. Una forma de realización preferida son catalizadores de fórmula (I) en la que k es mayor que cero. El catalizador preferido contiene entonces al menos un compuesto de cianuro bimetalico, al menos un ligando orgánico y al menos un aditivo orgánico P.

En otra forma de realización preferida 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 están descritos en el documento WO 99/16775. En esta forma de realización son preferidos catalizadores de cianuro bimetalico cristalinos. Además son preferidos catalizadores de cianuro bimetalico como los descritos en el documento WO 00/74845, que son cristalinos y en forma de plaquitas.

La preparación de los catalizadores modificados se realiza juntando una disolución de sal metálica con una disolución de cianometalato, que opcionalmente pueden contener tanto un ligando orgánico L como también un aditivo orgánico P. A continuación se añaden el ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico. En una forma de realización preferida de la preparación de catalizador se prepara en primer lugar una fase de cianuro

bimetálico inactiva y esta a continuación se transforma por recristalización en una fase de cianuro bimetálico activa, como se describe en el documento PCT/EP01/01893.

5 En otra forma de realización preferida de los catalizadores, f, e y k son distintos de cero. En este caso se trata de catalizadores de cianuro bimetálico que contienen un ligando orgánico miscible con agua (en general en cantidades de 0,5 a 30% en peso) y un aditivo orgánico (en general en cantidades de 5 a 80% en peso) como se describen en el documento WO 98/06312. Los catalizadores pueden prepararse o con fuerte agitación (24000 rpm con una Turrax) o con agitación como se describe en el documento US 5,158,922.

En particular como catalizador son adecuados para la alcoxilación compuestos de cianuro bimetálico que contienen cinc y cobalto o hierro y cobalto. Son especialmente adecuados catalizadores de cinc-cobalto.

10 Preferentemente se utilizan compuestos de DMC cristalinos. En una forma de realización preferida se usa como catalizador un compuesto de DMC cristalino del tipo Zn-Co que como otro componente de sal metálica contiene acetato de cinc. Tales compuestos cristalizan en estructura monoclinica y presentan un hábito de forma de plaquita. Tales compuestos se describen por ejemplo en el documento WO 00/74845 o en el PCT/EP01/01893.

15 Compuestos de DMC adecuados como catalizador pueden prepararse principalmente de todas las formas conocidas para el técnico en la materia. Por ejemplo los compuestos de DMC pueden prepararse por precipitación directa, método de "incipient wetness", por preparación de una fase precursora y subsiguiente recristalización.

Los compuestos de DMC pueden utilizarse como polvo, pasta o suspensión o moldearse como un cuerpo de moldeo, introducirse en cuerpos de moldeo, espumas o similares o aplicarse sobre cuerpos de moldeo, espumas o similares.

20 La concentración de catalizador de DMC utilizada para la alcoxilación en el paso a) referida al polioléter bruto es típicamente menor que 2000 ppm, preferentemente menor que 1000 ppm, en particular menor que 500 ppm, con especial preferencia menor que 100 ppm, por ejemplo menor que 50 ppm.

25 La reacción de adición en el paso a) con catálisis de DMC se realiza a temperaturas de aproximadamente 90 a 240°C, preferentemente de 100 a 160°C, en un recipiente cerrado. El óxido de alquileno se alimenta a la mezcla de reacción a la presión de vapor de la mezcla de óxidos de alquileno y la presión de vapor del gas inerte dado el caso presente (preferentemente nitrógeno) reinantes a la temperatura de reacción seleccionada.

30 Si en el paso a) se utiliza una mezcla de óxidos de alquileno, entonces se forman polioléteres brutos en los que las distintas unidades estructurales de óxido de alquileno están distribuidas prácticamente estadísticamente. Debido a las distintas velocidades de reacción de los componentes resultan variaciones en la distribución de las unidades estructurales a lo largo de la cadena del poliéter y pueden conseguirse también a voluntad por alimentación continua de una mezcla de óxidos de alquileno de composición controlada por programa. Si los distintos óxidos de alquileno se llevan a la reacción uno tras otro, entonces se obtienen cadenas de poliéter con distribución de bloques de las unidades estructurales de óxido de alquileno.

35 La longitud de las cadenas de poliéter oscilan dentro del producto de reacción estadísticamente alrededor de un valor medio de los valores estequiométricos resultantes esencialmente de la cantidad adicionada.

El procedimiento catalizado con amina puede llevarse a cabo análogamente al procedimiento catalizado con DMC, utilizándose en lugar de un catalizador de DMC un catalizador de amina.

40 Como catalizadores se utilizan compuestos básicos como aminas terciarias. Son ejemplos de catalizadores amínicos piperazina, derivados como 1,4-dimetilpiperazina, N-hidroxietilpiperazina, 1,3,5-tris(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, N,N-dimetilcilcohexilamina, dimetilbencilamina, 2,2'-bis(2-etil-2-azobiscicloéter), 1,8-diazabicyclo-(5,4,0)-undeceno-7, derivados de morfolina como 4-metil- y 4-etil-morfolina, 2,2-dimorfolinoetiléter, derivados de imidazol como 1-metil- y 1,2-dimetil-imidazoles, N-(3-aminopropil)imidazol, diazobicyclooctano, trietilamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminoetilamina, trimetilamina (TMA), tributilamina, trietilamina (TEA), dimetiletanolamina (DMEA), dimetilciclohexilamina (DMCHA), imidazol y derivados de imidazol substituidos, preferentemente dimetiletanolamina. Los catalizadores indicados pueden utilizarse solos o en mezcla entre sí. La concentración de catalizador puede, referida a la masa total del poliol, encontrarse entre el 0,01 y el 10% en peso. Son preferidas concentraciones de catalizador del 0,05 - 5% en peso, con especial preferencia del 0,1 - 2% en peso, respectivamente referidas a la cantidad total del poliol.

50 El procedimiento catalizado con amina se lleva a cabo a temperaturas entre 50 y 180°C. La presión en el reactor debe elegirse de modo que los óxidos de alquileno permanezcan en su mayor parte líquidos.

Conforme a la invención es posible que a la mezcla de reacción o a uno de los componentes se le añada antes o después de la reacción conforme al paso a) un estabilizador. Este puede impedir la formación de subproductos no deseados debidos a procesos de oxidación.

5 En el marco de la presente invención pueden utilizarse principalmente todos los estabilizadores conocidos para el técnico en la materia.

Estos componentes del material comprenden antioxidantes, captadores de radicales, descomponedores de peróxidos, sinergistas y desactivadores metálicos.

Como antioxidantes se utilizan por ejemplo fenoles y aminas aromáticas impedidos estéricamente.

10 Para la eliminación de subproductos de bajo peso molecular del poliéster bruto preparado en el paso a) se trata este en el paso b) por el procedimiento conforme a la invención en una columna con elementos incorporados con un gas de arrastre. Tanto el paso a) como también el paso b) se realizan de modo que resulta un proceso total continuo para la preparación de poliésteres.

15 Los poliésteres brutos se someten para ello a arrastre a presión reducida a temperaturas elevadas a través de una columna con elementos incorporados. Por poliéster bruto se entiende en el marco de la presente invención poliésteres que se preparan por uno de los procedimientos anteriormente descritos en el paso a) y que contienen impurezas como subproductos de bajo peso molecular.

20 Por arrastre se entiende en el marco de la presente invención un procedimiento en el que los subproductos de bajo peso molecular se eliminan del poliéster bruto haciendo pasar un gas de arrastre a su través y se transfieren al gas de arrastre. Como gas de arrastre se utilizan vapor de agua y/o gas inerte. Como gas inerte son preferidos mezclas de gases que contengan nitrógeno, en particular nitrógeno. En una forma de realización preferida se utiliza un gas de arrastre que contiene vapor de agua, como vapor de agua o una mezcla de vapor de agua y nitrógeno. En una forma de realización especialmente preferida como gas de arrastre se usa vapor de agua.

25 Por desorción –también denominada extracción– se entiende el paso selectivo de componentes líquidos disueltos a la fase gaseosa “inerte” debido a los equilibrios de reparto entre fase gaseosa y fase líquida. La desorción es una forma especial de destilación. Se diferencia de esta porque la segunda fase necesaria para la separación de substancias debido a los equilibrios de reparto no se genera por evaporación, sino que se añade como coadyuvante (gas de arrastre). Una posibilidad de llevar a cabo una desorción es la expulsión del componente a separar a la corriente de gas inerte o corriente de vapor. El gas portador se conduce a este respecto en contracorriente al disolvente cargado. El componente a separar migra de la fase líquida a la fase gaseosa. En el caso de gas inerte como gas portador, la presión parcial del componente a separar en la fase gaseosa se mantiene baja alimentando continuamente gas inerte.

35 El poliéster bruto se conduce para ello en contracorriente, es decir en contra del sentido del flujo del gas de arrastre, a través de una columna con elementos incorporados. La columna se hace funcionar con una densidad de rociado de 0,5 a 20 m³/m²*h, preferentemente de 2 a 15 m³/m²*h. La densidad de rociado indica por consiguiente el volumen del poliéster bruto utilizado por hora y sección transversal de la columna. En el arrastre de poliésteres de espuma dura es especialmente preferida una densidad de rociado de 10 a 15 m³/m²*h. En el arrastre de poliésteres de espuma blanda es especialmente preferida una densidad de rociado de 5 a 10 m³/m²*h.

40 El arrastre se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 20 a 300°C, preferentemente de 80 a 200°C y con especial preferencia de 100 a 160°C. La columna se hace funcionar a este respecto a una presión de 2 a 300 hPa (absoluta), preferentemente a una presión de 5 a 80 hPa (absoluta), y con especial preferencia a una presión de 8 a 60 hPa (absoluta). Preferentemente en el arrastre con H₂O el nivel de presión de vapor (p) se selecciona de modo que el contenido de agua en el producto final ascienda a entre el 0,01 y el 0,2%, preferentemente entre el 0,05 y el 0,15%.

45 A mayores contenidos de agua puede conectarse a continuación un paso de secado independiente en el que el poliéster se seca adicionalmente a temperaturas preferentemente entre 100 y 160°C a un vacío de 2-300 hPa durante un intervalo de 5 minutos a 2 horas.

El gas de arrastre se suministra a este respecto en cantidades de 1 a 30 Nm³ (metro cúbico normal) por tonelada de poliéster, preferentemente de 2 a 20 Nm³ por tonelada de poliéster, en particular de 3 a 10 Nm³ por tonelada de poliéster y con la máxima preferencia de 4-6 Nm³ por tonelada de poliéster.

50 Para poliésteres con viscosidades de < 5000 mPas la relación entre poliéster y gas de arrastre asciende en general a 0,1 - 10 mol de poliéster/mol de gas de arrastre, preferentemente a 0,2 a 5 mol de poliéster/mol de gas de arrastre, con

particular preferencia a 0,3 a 3 mol de poliol/mol de gas de arrastre y con la máxima preferencia a 0,4 - 2 mol de poliol/mol de gas de arrastre.

5 Para polioles con viscosidades de > 5000 mPas la relación entre poliol y gas de arrastre asciende a 0,4 - 30 mol de poliol/mol de gas de arrastre, preferentemente a 0,7 a 25 mol de poliol/mol de gas de arrastre, con particular preferencia a 1 a 20 mol de poliol/mol de gas de arrastre y con la máxima preferencia a 1,3 - 15 mol de poliol/mol de gas de arrastre.

Los tiempos de permanencia adecuados del polioléter bruto en la columna se encuentran en el intervalo de 1 a 100 minutos, preferentemente en el intervalo de 5 a 40 minutos.

10 Por una columna con elementos incorporados se entiende en el marco de la invención una columna que presenta elementos incorporados con acción separadora. Para ello se utilizan básicamente todos los elementos de incorporación conocidos, en particular platos, cuerpos llenadores o rellenos.

15 Como elementos de incorporación son adecuados los elementos de incorporación habituales como platos, cuerpos llenadores o rellenos, por ejemplo platos de burbujeo, platos de túneles, platos de válvulas, platos perforados, platos de flujo doble y platos de rejilla, anillos Pall[®], cuerpos llenadores en forma de silla Berl[®], anillos de tela metálica, anillos Raschig, sillas Interlocks[®], cuerpos llenadores Interpack[®] e Intos[®], pero también rellenos ordenados como Mellapack y Mellapackplus de Sulzer, Optiflow[®] de Sulzer, Romopack[®] de Kühni, rellenos de tejido MontzA3-500[®], rellenos de tejido BX[®] de Sulzer, Mellacarbon de Sulzer, Mellagrid de Sulzer, Nuttergrid, rellenos Gauze tipo EX, rellenos Gauze tipo BX, rellenos Gauze tipo BXPlus, rellenos Gauze tipo CY, rellenos Gauze tipo DX, rellenos Gauze tipo EX, Montz-Pak tipo B1, Montz-Pak tipo BSH, Montz-Pak tipo A3, Montz-Pak tipo M, Montz-Pak tipo MN, Montz-Pak tipo C1, Flexipac y Flexipac HC Koch-Glitsch, Gempak Koch-Glitsch, rellenos de alambre tejido (Knitted Wire) ACS y ACSX, PAK Raschig y Super-PAK Raschig, Rombopak y Rombopak S de Kühni.

25 Son preferidas las columnas rellenas. Por esto se entiende columnas con rellenos que contienen cuerpos llenadores distribuidos al azar o elementos de relleno ordenados. Como cuerpos llenadores distribuidos al azar pueden usarse elementos de relleno de materiales como acero, porcelana, vidrio y plástico. Elementos de relleno adecuados para columnas que contienen cuerpos llenadores distribuidos al azar están descritos por ejemplo en Klaus Sattler: Thermische Trennverfahren, VCH-Verlag, 1955. En una forma de realización especialmente preferida se utilizan columnas rellenas con elementos de relleno ordenados. Son elementos de relleno ordenados por ejemplo rellenos de chapa de tejido de alambre o de tejido.

30 Son especialmente preferidos rellenos de tejido, siendo particularmente preferidos los rellenos de tejido MontzA3-500[®] y BX[®] de Sulzer.

35 En otra forma de realización se usa como gas de arrastre un gas de arrastre que contiene vapor de agua, siendo especialmente preferido el vapor de agua. Sorprendentemente se ha encontrado que a pesar del uso de mezclas de gases que contienen vapor de agua como gas de arrastre, en el procedimiento conforme a la invención no es necesario un paso de secado de los polioléteres obtenidos.

Es por consiguiente objeto de la presente invención también un procedimiento para la eliminación de subproductos de bajo peso molecular de los polioléteres brutos con un gas de arrastre que contiene vapor de agua, en el que después del arrastre no se lleva a cabo ningún paso de secado del polioléter purificado.

40 Además de esto se describen también los polioléteres que pueden obtenerse por el procedimiento conforme a la invención. Se describe por consiguiente también un polioléter que puede obtenerse por un procedimiento que comprende al menos los siguientes pasos

- a) hacer reaccionar al menos un compuesto iniciador con al menos un óxido de alquileo y un catalizador para obtener un polioléter bruto y
- 45 b) eliminar subproductos de bajo peso molecular del polioléter bruto del paso a), caracterizado porque el polioléter bruto se trata en una columna con elementos incorporados con un gas de arrastre.

50 Los polioléteres que pueden obtenerse por el procedimiento conforme a la invención se caracterizan en particular por una pequeña proporción de impurezas. Presentan poco olor y bajos valores de FOG (fogging, empañado) y VOC (Volatile Organic Compounds, compuestos orgánicos volátiles). En particular los polioléteres conforme a la invención presentan bajos valores de óxidos de alquileo residuales, preferentemente menores que/iguales a 100 ppm, más preferentemente menores que/iguales a 50 ppm y con particular preferencia menores que/iguales a 20 ppm, respectivamente referidos al polioléter.

Los polioléteres de espuma blanda preparados son adecuados en particular, debido a las bajas proporciones de impurezas, para la preparación de poliuretanos para la industria del automóvil y del mueble.

5 Los polioléteres de espuma dura encuentran uso predominantemente en la técnica de aislamiento, en aparatos domésticos y en la industria de la construcción. Se describe también el uso de un polioléter que puede obtenerse por el procedimiento conforme a la invención para la síntesis de poliuretanos.

10 Los polioléteres preparados conforme a la invención son adecuados en particular para la preparación de espumas de poliuretano, recubrimientos de colada de poliuretano y elastómeros. Preferentemente los polioléteres preparados conforme a la invención se utilizan para la síntesis de espuma blanda de poliuretano. A este respecto puede tratarse por ejemplo de espumas blandas de bloque o de espumas blandas de moldeo. También en otra forma de realización se describe el uso de un polioléter que puede obtenerse por un procedimiento conforme a la invención para la síntesis de poliuretanos, en el que el poliuretano es una espuma blanda de poliuretano.

15 Entre las espumas de poliuretano se prefieren en particular espumas que se usan en la industria del automóvil y del mueble. Tales poliuretanos son adecuados por ejemplo para la fabricación de cuerpos de moldeo, en particular cuerpos de moldeo de espumas blandas de bloque de poliuretano. Es ventajoso aquí el bajo contenido de impurezas, pues así no se presentan olores molestos que puedan desprenderse de la pieza de moldeo de espuma blanda. Además de esto los valores de VOC y FOG son bajos.

Los cuerpos de moldeo conforme a la invención son por ejemplo colchones, cojines, piezas de moldeo para la industria del automóvil y muebles acolchados.

La invención se explica más detalladamente mediante los ejemplos, sin que esta se limite a los mismos.

20 **Ejemplo 1**

Preparación de un polioléter de espuma blanda catalizado con DMC (poliol I)

25 Se mezclaron 3200 g de un propoxilato iniciado sobre glicerina y procesado con ácido fosfórico, con un índice de OH de 298 mg de KOH/g en un reactor de tanque agitado de 20 l con 44 g de una suspensión de catalizador de DMC al 4,53% (corresp. a 100 ppm de catalizador de DMC referidas al producto que se va a preparar) y se deshidrataron a 120°C y a un vacío de 40 hPa hasta que el contenido de agua se encontró por debajo de 200 ppm. A continuación se dosificaron aproximadamente 400 g de óxido de 1,2-propileno (OP) y se esperó al inicio de la reacción, que se pudo apreciar por un breve incremento de la temperatura y una rápida caída de la presión del reactor. A continuación se añadieron a la misma temperatura 16450 g de una mezcla de 14910 de OP y 1940 g de óxido de etileno (OE) en el transcurso de 2,5 h. Después de alcanzar una presión del reactor constante se eliminaron por destilación a vacío el monómero que no había reaccionado y otros componentes volátiles y se descargó el polioléter.

El polioléter obtenido (poliol I) poseía los siguientes números característicos:

35 Índice de OH (IOH): 48,8 mg de KOH/g
 Peso molecular medio: 3420 g/mol
 Índice de ácido: 0,013 mg de KOH/g
 Contenido de agua: 0,011%
 Viscosidad: (25°C) 566 mPas

Ejemplo 2

Preparación de un polioléter de espuma dura catalizado con amina (poliol II)

40 En un reactor agitado de 20 l se dispusieron 4700 de azúcar y 1450 g de glicerina y se practicó el vacío en el reactor. El vacío se rompió con nitrógeno, se dosificaron 200 g de dimetiletanolamina y la mezcla se calentó a 105°C. Después de alcanzar la temperatura de reacción se dosificaron durante 10 h 13500 g de OP de modo que la presión no sobrepasara 7 hPa. Después de alcanzar una presión del reactor constante se eliminaron por destilación a vacío el monómero que no había reaccionado y otros componentes volátiles y se descargó el polioléter.

El polioléter obtenido (poliol II) poseía los siguientes números característicos:

Índice de OH (IOH): 450 mg de KOH/g
 Viscosidad: (25°C) 19800 mPas

Peso molecular medio: 630 g/mol

Ejemplo 3

El polioléter catalizado con DMC (poliol I) se sometió a arrastre en un aparato de laboratorio. La columna de ensayo tenía un diámetro de 0,05 m y contaba con 7 tramos de 0,5 m de relleno de tejido del tipo Montz A3-500. Después de cada tramo se recogía el líquido y se distribuía de nuevo. La camisa de la columna se calentó a 130°C y la presión de cabeza de la columna se encontraba en 50 hPa absolutos. De este modo se preparó polioléter 1 puro y antes del ensayo se mezcló selectivamente con 400 ppm de óxido de 1,2-propileno (OP). El óxido de etileno se desató, pues existe la experiencia de que cumpliendo la especificación del OP también se empobrece el OE suficientemente. La especificación objetivo se encontraba en el intervalo de < 5 a < 1 ppm en peso de OP en el fondo de la columna. Con esta estructura y el ajuste de $F = 0,17 \text{ Pa}^{0,5}$ y una densidad de rociado de $7 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ se alcanzaron concentraciones de OP < 1 ppm en peso de OP en el fondo de la columna. La relación de poliol I/vapor se encontraba en 0,95 kmol de poliol I/kmol de vapor.

F = factor F o factor de carga de gas es el producto de la velocidad del gas y la raíz de la densidad del gas, siendo la velocidad del gas el caudal del gas dividido por la sección transversal libre de la columna.

15 Ejemplo 4

Un polioléter catalizado con amina (poliol II) se sometió a arrastre en un aparato de laboratorio. La columna de ensayo tenía un diámetro de 0,05 m y contaba con 8 tramos de 0,5 m de relleno de tejido del tipo Montz A3-500. Después de cada tramo se recogía el líquido y se distribuía de nuevo. La temperatura del fondo de la columna ascendía a 110-120°C y la presión de cabeza de la columna se encontraba en 50 hPa absolutos. De este modo se preparó polioléter puro y antes del ensayo se mezcló selectivamente con óxido de 1,2-propileno (OP). La especificación objetivo se encontraba en el intervalo de < 1 ppm en peso de OP en el fondo de la columna. La concentración de partida se encontraba en 1000 ppm en peso de OP y 8 kg/h de polioléter (temperatura de alimentación: 125°C a 500 kPaa). Con esta estructura y el ajuste de $F = 0,18 \text{ Pa}^{0,5}$ y una carga de líquido de $3,73\text{-}3,96 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ se alcanzaron concentraciones de OP < 1 ppm en peso de OP en el fondo de la columna. Además se pasaron 0,265 kg/h de nitrógeno a través de la columna. La relación de poliol II/N₂ ascendió por consiguiente a 1,31 kmol de poliol II/kmol de N₂ a 1,38 kmol de poliol II/kmol de N₂.

Ejemplo 5

Un polioléter catalizado con amina (poliol II) se sometió a arrastre en un aparato de laboratorio. La columna de ensayo tenía un diámetro de 0,05 m y contaba con 8 tramos de 0,5 m de relleno de tejido del tipo Montz A3-500. Después de cada tramo se recogía el líquido y se distribuía de nuevo. La temperatura del fondo de la columna ascendía a 120-125°C y la presión de cabeza de la columna se encontraba en 50 hPa absolutos. De este modo se preparó polioléter puro y antes del ensayo se mezcló selectivamente con óxido de 1,2-propileno (OP). La especificación objetivo se encontraba en el intervalo de < 1 ppm en peso de OP en el fondo de la columna. La concentración de partida se encontraba en 2000 ppm en peso de OP y 12,8 kg/h de poliol (temperatura de alimentación: 125°C a 500 kPaa). Con esta estructura y el ajuste de $F = 0,17 \text{ Pa}^{0,5}$ y una carga de líquido de $6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ se alcanzaron concentraciones de OP < 1 ppm en peso de OP en el fondo de la columna. Además se pasaron 200 g/h de nitrógeno a través de la columna. La relación de poliol II/vapor ascendió por consiguiente a 2,01 mol de poliol II/mol de vapor.

Ejemplo comparativo 1

Para el proceso de arrastre se usó una columna de burbujeo (DI = 10 cm) que para el acondicionamiento térmico poseía una camisa doble y en el fondo para la introducción de gas un distribuidor anular ($d = 4$ cm) con numerosas perforaciones. La temperatura de la columna de burbujeo se mantuvo constante mediante un termostato comercial. La presión en la columna de burbujeo se mantuvo constante a 300 hPa mediante una bomba de vacío.

Para el arrastre se bombearon 6 kg del poliol I en condiciones inertes a la columna de burbujeo inertizada con nitrógeno. A continuación se calentó el poliol I a la temperatura de arrastre y al mismo tiempo se ajustó la presión en la columna de burbujeo. Se alimentó vapor de agua a través del distribuidor anular, controlándose la cantidad mediante un medidor de vapor de agua.

Después de 2 horas de arrastre con una corriente de vapor de 80 g/h el contenido de OP libre ascendió a 3 ppm. La relación de poliol I/vapor ascendió por consiguiente a 0,2 mol de poliol I/mol de vapor.

50 Ejemplo comparativo 2

Para el proceso de arrastre se usó una columna de burbujeo (DI = 10 cm) que para el acondicionamiento térmico poseía una camisa doble y en el fondo para la introducción de gas un distribuidor anular (d = 4 cm) con numerosas perforaciones. La temperatura de la columna de burbujeo se mantuvo constante mediante un termostato comercial. La presión en la columna de burbujeo se mantuvo constante a 300 hPa mediante una bomba de vacío.

- 5 Para el arrastre se bombearon 6 kg del poliol II en condiciones inertes a la columna de burbujeo inertizada con nitrógeno. A continuación se calentó el polioléter a la temperatura de arrastre y al mismo tiempo se ajustó la presión en la columna de burbujeo. Se alimentó nitrógeno a través del distribuidor anular, controlándose la cantidad mediante un rotámetro.

- 10 Después de 2 horas de arrastre con una corriente de nitrógeno de 13 NI/min el contenido de OP libre ascendió a 6 ppm. La relación de poliol II/ nitrógeno ascendió por consiguiente a 16,5 mol de poliol II/mol de nitrógeno.

Ejemplo comparativo 3

- 15 Para el proceso de arrastre se usó una columna de burbujeo (DI = 10 cm) que para el acondicionamiento térmico poseía una camisa doble y en el fondo para la introducción de gas un distribuidor anular (d = 4 cm) con numerosas perforaciones. La temperatura de la columna de burbujeo se mantuvo constante mediante un termostato comercial. La presión en la columna de burbujeo se mantuvo constante a 300 hPa mediante una bomba de vacío.

Para el arrastre se bombearon 6 kg del poliol II en condiciones inertes a la columna de burbujeo inertizada con nitrógeno. A continuación se calentó el polioléter 2 a la temperatura de arrastre y al mismo tiempo se ajustó la presión en la columna de burbujeo. Se alimentó vapor de agua a través del distribuidor anular, controlándose la cantidad mediante un medidor de vapor de agua.

- 20 Después de 2 horas de arrastre con una corriente de vapor de 20 g/h el contenido de OP libre ascendió a 12 ppm. La relación de poliol II/vapor ascendió por consiguiente a 4,3 mol de poliol II/mol de vapor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioléteres que comprende los siguientes pasos:
- a) hacer reaccionar al menos un compuesto iniciador con al menos un óxido de alquileo y un catalizador de amina o DMC para obtener un polioléter bruto y
 - b) eliminar subproductos de bajo peso molecular del polioléter bruto del paso a),
- 5 **caracterizado porque** el polioléter bruto en el paso b) se trata en una columna con elementos incorporados con un gas de arrastre, realizándose el procedimiento en continuo.
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, en el que como óxido de alquileo se utiliza óxido de etileno y/o óxido de propileno.
- 10 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el que el tratamiento en el paso b) se realiza en una columna rellena.
4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la columna rellena presenta un relleno de tejido.
- 15 5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que como gas de arrastre se utiliza una mezcla de gases que contiene vapor de agua y después del paso b) no se realiza ningún paso de secado.
6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el paso b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 100 a 160°C.
7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el paso b) se lleva a cabo con una densidad de rociado de 0,5 a 20 m³/m² * h.
- 20 8. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el paso b) el gas de arrastre se utiliza en cantidades de 1 a 30 Nm³ por tonelada de polioléter.
9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el paso b) se lleva a cabo a una presión de 2 a 300 hPa (absoluta).
- 25 10. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el paso b) se lleva a cabo a una presión de 5 a 80 hPa (absoluta).
11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el paso b) se lleva a cabo a una presión de 8 a 60 hPa (absoluta).