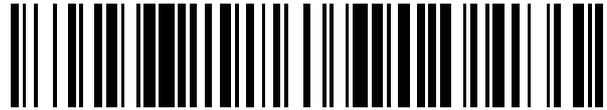


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 401**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2011 E 11706848 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2547713**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de polieterpolioles**

30 Prioridad:

13.03.2010 EP 10002671

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

LORENZ, KLAUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 471 401 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 fabricación de polieterpolioles

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de acoplamiento para la fabricación de polieterpolioles partiendo de compuestos de partida con alta funcionalidad, sólidos o muy viscosos en las condiciones de reacción y compuestos de partida monofuncionales, líquidos en las condiciones de reacción, con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff. Con un compuesto de partida con alta funcionalidad se designan, en el contexto de la invención, compuestos que presentan al menos cuatro átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff (es decir, por ejemplo, con funcionalidad hidroxilo y/o amina).

10 Los polioles a base de compuestos de partida con alta funcionalidad tales como, por ejemplo, azúcar, oligosacáridos y polisacáridos, alcoholes de azúcares (tales como, por ejemplo, manitol o sorbitol), así como pentaeritritol, se usan generalmente en aplicaciones de poliuretano, en particular para la fabricación de espumas duras de poliuretano, que se usan para el aislamiento de aparatos refrigeradores, contenedores refrigeradores o también en el aislamiento de edificios. Las formulaciones de polioles basadas en dichos polioles preparados a base de compuestos de partida con alta funcionalidad pueden procesarse con poliisocianatos para dar espumas duras, pudiendo derivarse los elementos de aislamiento fabricados a partir de las mismas (tales como, por ejemplo, carcasas de frigoríficos o paneles de aislamiento) rápidamente a partir de los cuerpos de espuma, sin que se produzcan en los elementos de aislamiento deformaciones significativas.

20 El azúcar (sacarosa), otros oligosacáridos y polisacáridos o productos de condensación tales como pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol y trimetiletano presentan, generalmente, puntos de fusión que se encuentran cerca o por encima de la temperatura de reacción para la fabricación de polieterpolioles mediante adición de óxido de alquileo o se degradan al alcanzar la temperatura de fusión. Con ello, por el estado de la técnica se conocen muchos procedimientos para someter estos compuestos de partida a reacciones de adición de óxido de alquileo. Por ejemplo, pueden usarse, tal como se describe en el documento US 4.332.936, para suspender el iniciador sólido, disolventes. Como desventaja se confirma, a este respecto, que el volumen valioso del reactor debe estar a disposición del disolvente y, por motivos de sostenibilidad e higiene del producto, no es deseable usar, en general, disolventes orgánicos.

30 Además, existe la posibilidad de hacer reaccionar los compuestos de partida muy viscosos, sólidos en las condiciones de reacción o que se degradan por debajo de la temperatura de reacción en presencia de otros compuestos de partida líquidos en las condiciones de reacción con óxidos de alquileo. Dichos modos de procedimiento se describen en los documentos US 3153002, DE-A 2241242, DD-A 146606, DD-A 147469, DD-A 219204, DD-A 216248, DE-A 3011083, DE-A 4209358, DE-A 10237918 y DEA 10237914. Estos procedimientos se sirven, sin excepción, del iniciador mixto formado por compuestos de partida muy viscosos, sólidos en las condiciones de reacción o que se degradan por debajo de o a la temperatura de reacción con otros compuestos de partida líquidos, adecuados para suspender o disolver parcialmente estos iniciadores, con funcionalidades de hidroxilo o amina de 2 a 6. Se obtienen inevitablemente productos finales con funcionalidades inferiores a los compuestos de partida puros de alto punto de fusión o muy viscosos y/o sensibles a la degradación. Dichos polioles iniciados de forma mixta son poco adecuados para la fabricación de formulaciones de espuma dura modernas, que deben cumplir las exigencias más elevadas en cuanto a deformabilidad de los elementos de aislamiento fabricados con las mismas.

40 Como agente de suspensión también pueden usarse productos de adición de óxido de alquileo de compuestos de partida polifuncionales, tales como, por ejemplo, los descritos en los documentos FRA 1285708 y US 3.190.927. A este respecto, si se usan los productos finales mismos o productos intermedios a base de compuestos de partida muy viscosos, sólidos en las condiciones de reacción o que se degradan por debajo de o a la temperatura de reacción, pueden obtenerse, en principio, polieterpolioles basados en compuestos de partida de alto punto de fusión o sensibles a la degradación. Como desventajas, se ha demostrado una fuerza disolvente insuficiente de los productos finales para los compuestos de partida con alta funcionalidad, y también el uso de disolventes, ya que debe sacrificarse volumen valioso del reactor para el agente de suspensión.

50 Si se usa agua como agente de suspensión/disolvente para los compuestos de partida muy viscosos, sólidos en las condiciones de reacción o que se degradan por debajo de la temperatura de reacción, puede interrumpirse la reacción de adición de óxido de alquileo en el sitio adecuado y retirar por destilación el agua sin reaccionar. Dichos modos de procedimiento se describen en los documentos DE-A 1443022 y US 4.430.490. Estos procedimientos, conocidos como procedimientos con agua, tienen la desventaja de que el agua usada como agente de suspensión y disolvente en la reacción de adición de óxido de alquileo reacciona en una medida determina y la funcionalidad de los productos finales, por lo tanto, por una parte, se reduce y también se puede controlar de un modo menos satisfactorio que en caso de usar coiniadores líquidos que contienen grupos hidroxilo o amina. Por otra parte, se producen aguas de desecho que contienen glicol, que deben purificarse, o debe ajustarse su contenido en glicol a un valor constante mediante recirculación al procedimiento.

Un procedimiento con el que pueden obtenerse polieterpolioles iniciados a base de sacarosa de forma pura se describe en el documento US 2902478. Se usa trimetilamina como catalizador y el monómero óxido de propileno

como agente de suspensión. Una realización de la reacción de este tipo conlleva muchos riesgos y, por lo tanto, no es recomendable por motivos de seguridad.

En los documentos US 4.385.173 y DD-A 200427 se describen modos del procedimiento con aparatos caros con los cuales pueden obtenerse de forma pura polieterpolioles iniciados a base de compuestos de partida muy viscosos, sólidos en las condiciones de reacción o que se degradan por debajo de o a la temperatura de reacción. Los tipos de reactores usados no se pueden usar universalmente, es decir, no son adecuados para reacciones de adición de óxido de alquileo en otros compuestos de partida.

Un objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento de preparación de polieterpolioles con la funcionalidad lo más elevada posible a base de compuestos de partida con alta funcionalidad, en el que los compuestos de partida con alta funcionalidad usados se fundan a una temperatura cercana o incluso superior a la temperatura de reacción del procedimiento de adición de óxido de alquileo de aproximadamente 100 °C, o posean en el intervalo de temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C una viscosidad demasiado alta, que no presente las desventajas del procedimiento del estado de la técnica. Preferentemente, debe prepararse el polieterpoliol resultante del compuesto de partida con alta funcionalidad en una forma en la que esté contenido como máximo el 15 % en peso de un polieterpoliol resultante de otro compuesto de partida.

Sorprendentemente se ha descubierto que este objetivo se cumple mediante un procedimiento de acoplamiento para la preparación de un primer polieterpoliol A y un segundo polieterpoliol B monofuncional, caracterizado porque

(i) se prepara una solución o dispersión de uno o varios compuestos de partida (S-1), que presentan en cada caso al menos cuatro átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, en uno o varios compuestos de partida (S-2) monofuncionales, siendo la relación en peso de S-1 a S-2 de 20 : 80 a 85 : 15, preferentemente de 50 : 50 a 85 : 15, de modo particularmente preferente de 60 : 40 a 85 : 15,

(ii) se hace reaccionar la solución o dispersión resultante de la etapa (i) con uno o varios óxidos de alquileo, dado el caso después de la adición de un catalizador, siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-1) con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpoliol A y siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpoliol B monofuncional,

(iii) dado el caso se libera la mezcla resultante del catalizador y

(iv) se separa el polieterpoliol B monofuncional mediante destilación a presión reducida o mediante destilación por arrastre de vapor con gas inerte o agua, conteniendo el residuo restante polieterpoliol A y hasta el 15 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpoliol A y del polieterpoliol B monofuncional) de polieterpoliol B monofuncional.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de que pueden usarse compuestos de partida (S-1) con alta funcionalidad, aún sólidos o demasiado viscosos a la temperatura de reacción para la alcoxilación. Los poliéteres monofuncionales producidos a partir de la alcoxilación de los compuestos de partida (S-2) monofuncionales usados también en el procedimiento pueden retirarse de la mezcla de reacción mediante destilación, de modo que los productos de adición de óxido de alquileo con alta funcionalidad resultantes del al menos un compuestos de partida (S-1) pueden aislarse con una pureza elevada (es decir, al menos el 85 % en peso). Los productos de adición de óxido de alquileo con alta funcionalidad pueden procesarse como componentes de formulaciones de espuma dura con poliisocianatos, cumpliéndose las elevadas exigencias para elementos de aislamiento resultantes con respecto a la deformabilidad. También pueden someterse los productos de adición de óxido de alquileo con alta funcionalidad a otras reacciones de adición de óxido de alquileo, con lo que pueden obtenerse polieterpolioles con alta funcionalidad con masas moleculares equivalentes altas que no pueden obtenerse de forma sencilla de otras maneras. Los poliéteres monofuncionales retirados por destilación se usan, a su vez, por ejemplo, como disolventes valiosos o como compuestos de partida para poliéteres monofuncionales de alto peso molecular que, por ejemplo, pueden usarse como tensioactivos o como lubricantes.

Un hidrógeno unido a N, O o S se denomina hidrógeno con actividad de Zerewitinoff (o "hidrógeno activo"), cuando porta metano después de un procedimiento descubierto por Zerewitinoff mediante reacción con yoduro de metilmagnesio. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno con actividad de Zerewitinoff son compuestos que contienen grupos carboxi, hidroxilo, amino, imino o tiol como grupos funcionales.

Los compuestos de partida (S-1) son al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por mono-, oligo- y polisacáridos, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitol, polioles cíclicos (tales como, por ejemplo, inositol), poliaminas (tales como, por ejemplo, compuestos a base de productos de condensación con alta funcionalidad de varios núcleos de anilina/formaldehído ("polímeros MDA")) e isómeros o mezclas de isómeros de toluidiamina (en particular 2,4-TDA, 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA). Preferentemente, como compuesto de partida (S-1) se usa sacarosa y/o pentaeritritol, de modo particularmente preferente se usa sacarosa. Los compuestos de partida (S-1) se encuentran en general a 70 °C (este es habitualmente el límite inferior del intervalo de temperatura de reacción en las alcoxilaciones) en forma sólida o son muy viscosos (es decir, presentan a 70 °C una viscosidad de 100 mPas o superior).

Los compuestos de partida (S-2) monofuncionales son al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por alcoholes monofuncionales, monoalquiléteres de cadena corta de glicoles (por ejemplo etilenglicolmonometiléter o dietilenglicolmonometiléter), alcoholes grasos monofuncionales superiores (por ejemplo, alcoholes grasos monofuncionales con 8 a 30 átomos de carbono tales como, por ejemplo, 10-undecen-1-ol o 1-decanol), aminas monofuncionales (por ejemplo dimetilamina, metiletilamina, dietilamina) y alcanolaminas (tales como, por ejemplo, 2-(dimetilamino)-etanol y 1-(dimetilamino)-2-propanol). Los compuestos de partida (S-2) monofuncionales son preferentemente al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por metanol, etanol, propanol (por ejemplo 1-propanol, isopropanol), butanol (por ejemplo 1-butanol, 2-butanol), pentanol (por ejemplo 1-pentanol, 2-pentanol) y hexanol (por ejemplo 1-hexanol, 2-hexanol, 2-metil-1-pentanol), el compuesto de partida (S-2) monofuncional es de modo particularmente preferente metanol. Los compuestos de partida (S-2) se encuentran preferentemente a 100 °C, de modo particularmente preferente ya a 70 °C en forma líquida.

El al menos un compuesto de partida (S-1) se dispersa o se disuelve en el al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional ("coinciador"). La relación entre compuestos de partida (S-1) y compuestos de partida (S-2) monofuncionales puede variar dentro de unos límites amplios. La relación elegida en cada caso depende, por una parte, de la mezcla de producto que se desea, por otra parte, naturalmente, debe garantizarse una agitación suficiente de la dispersión o de la solución de los compuestos de partida (S-1) en los compuestos de partida (S-2) monofuncionales. Por ejemplo, se ha comprobado que relaciones del 75 % en peso de sacarosa y del 25 % de metanol son muy adecuadas para el procedimiento según la invención.

A la dispersión o la solución del al menos un compuesto de partida (S-1) en el al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional, en una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, se añade un catalizador. Por ejemplo, pueden usarse compuestos de cianuro bimetálico (compuestos de DMC) como catalizadores. Los catalizadores de DMC, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.470.813, US 6.696.383, EP-A 0 700 949, EP-A 0 743 093, EP-A 0 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649, poseen una actividad elevada en reacciones de oxidación de alquilenos en compuestos de partida con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff y posibilitan la preparación de polieterpolioles con concentraciones de catalizador muy reducidas (50 ppm o inferiores), de modo que la separación del catalizador de DMC del polieterpoliol antes de su procesamiento para dar poliuretanos, por ejemplo, espumas de poliuretano, no es ya necesaria. A este respecto, la rentabilidad de la producción técnica de polieterpolioles aumenta claramente. De forma alternativa, el procedimiento según la invención también se cataliza con ácidos de Lewis tales como, por ejemplo, trifluoruro-eterato de boro. Dichos catalizadores poseen, no obstante, una importancia inferior, debido a su tendencia a la formación de subproductos.

Preferentemente, en el procedimiento según la invención, se usan catalizadores básicos tales como, por ejemplo, hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos (por ejemplo ácidos carboxílicos monofuncionales), hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos (por ejemplo alcoholes monofuncionales) o aminas. Una visión sobre las aminas adecuadas para el procedimiento según la invención se ofrece por M. Ionescu y col. en "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, páginas 151-218. Por ejemplo, pueden usarse N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminopropanol, N-metildietanolamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, diazabicyclo[2,2,2]-octano, 1,4-dimetilpiperazina, N-metilmorfolina, imidazol no sustituido y/o derivados de imidazol sustituidos con alquilo. De modo particularmente preferente, como catalizadores básicos se usan en el procedimiento según la invención hidróxidos de metales alcalinos (tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio o hidróxido de cesio), alcóxidos de metales alcalinos de alcoholes monofuncionales (tales como, por ejemplo, alcoholatos de potasio de alcoholes monofuncionales, de modo particularmente preferente metanolato de potasio), imidazol o derivados de imidazol sustituidos con alquilo (tales como, por ejemplo N-metilimidazol). Los hidróxidos de metales alcalinos pueden usarse en forma sólida o como soluciones acuosas muy concentradas.

Los catalizadores básicos se usan, en general, en cantidades con respecto a la cantidad de producto final (es decir, a la suma de los polioles A y B resultantes) del 0,004 al 0,8 % en peso, preferentemente del 0,004 al 0,15 % en peso. En caso de usar catalizadores a base de hidróxidos de metales alcalinos o en caso de usar N-metildietanolamina debe tenerse en cuenta que durante la reacción de adición de óxido de alquileno pueden generarse pequeñas cantidades de moléculas de poliéter con funcionalidad dihidroxilo que, sin embargo, en el caso de las cantidades de catalizador que se usan habitualmente no tienen una influencia significativa en la funcionalidad del producto final. Si se usan como compuestos de partida (S-2) monofuncionales al menos una amina monofuncional y/o como compuestos de partida (S-1) al menos una poliamina o isómeros o mezclas de isómeros de toluidiamina, en una forma de realización preferente de la invención no se usa en la etapa (ii) ningún catalizador.

A la solución o dispersión resultante de la etapa (i) que contiene al menos un compuesto de partida (S-1) y al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional se dosifica al menos un óxido de alquileno, preferentemente en atmósfera de gas inerte, en continuo (etapa (ii), "alcoxilación"). El óxido de alquileno es preferentemente al menos uno seleccionado del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Son particularmente preferentes óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno. Los óxidos de alquileno pueden añadirse a la mezcla de reacción solos, en mezcla o uno después de otro. Si los óxidos de alquileno se dosifican uno después de otro, los polieterpolioles preparados contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. Los productos con bloques de óxidos de

etileno se caracterizan por una proporción aumentada de grupos finales primarios, que confieren al polieterpoliol una reactividad aumentada frente a isocianatos. La elección del óxido de alquileo que se va a usar en cada caso y su disposición dentro de las cadenas de poliéter dependen de las propiedades deseadas para los polieterpolioles A y B a los que se aspira.

5 Preferentemente, la alcoxilación se realiza a una temperatura de 70 a 170 °C, de modo particularmente preferente a una temperatura de 100 a 130 °C. La temperatura puede variar durante la fase de dosificación del óxido de alquileo (etapa (ii)) dentro de los márgenes descritos. Para lograr una coordinación óptima entre la reacción del óxido de alquileo y una formación reducida de subproductos al usar compuestos de partida sensibles (tales como, por ejemplo, sacarosa), puede realizarse la alcoxilación en primer lugar a temperaturas de reacción reducidas (por ejemplo 70 a 110 °C) y solo en caso de reacción del iniciador suficiente (es decir, cuando al menos el 50 % en peso de los compuestos de partida usados con al menos un átomo de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff ha reaccionado) se aumentan las temperaturas de reacción (por ejemplo a 110 a 130 °C). Las posreacciones también pueden llevarse a cabo a temperaturas más elevadas (es decir, después de aumentar la temperatura a 100 a 170 °C, preferentemente a 100 a 150 °C). La temperatura de la reacción de adición de óxido de alquileo exotérmica se mantiene mediante refrigeración al nivel deseado. Según el estado de la técnica, para diseñar reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen B4, página 167 y siguientes, 5ª edición, 1992) se realiza una refrigeración de este tipo, en general, sobre la pared del reactor (por ejemplo, doble camisa, serpentín semitubular), así como por medio de superficies de intercambio de calor dispuestas de forma interna en el reactor y/o de forma externa en el circuito de bombeo, por ejemplo un serpentín de refrigeración, bloques de materiales de refrigeración, intercambiadores de calor de placas, tubulares o mixtos. Estas deben disponerse ventajosamente, de modo que también al comienzo de la fase de dosificación, es decir, para un nivel de carga reducido y en presencia de un contenido del reactor heterogéneo (por ejemplo en caso de presencia de dispersiones de sólidos) se pueda enfriar eficazmente.

En general, en todas las fases de la reacción, se debe garantizar mediante la disposición y el uso de medios de agitación habituales en el comercio un buen mezclado del contenido del reactor, siendo adecuados a este respecto, en particular, agitadores dispuestos en una o varias etapas o tipos de agitadores que operan en gran superficie sobre la altura del relleno (véase, por ejemplo, Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1ª edición (1990), páginas 188 - 208). A este respecto, es particularmente relevante técnicamente una potencia de mezclado específica del volumen aplicada, en promedio, sobre la totalidad del contenido del reactor, en general en el intervalo de 0,2 a 5 W/l con aplicaciones de potencia locales específicas del volumen correspondientemente más elevadas en la región de los medios de agitación mismos y, dado el caso, en niveles de carga más reducidos. Para lograr una agitación óptima, pueden disponerse en el reactor según el estado de la técnica general combinaciones de placas de desviación (por ejemplo placas de desviación planas o tubulares) y serpentines de refrigeración (o bloques de materiales de refrigeración), que también pueden extenderse por el suelo del recipiente. La potencia de agitación de la unidad de mezclado puede variarse durante la fase de dosificación también de modo dependiente del nivel de carga para garantizar en fases críticas de la reacción un aporte de energía particularmente alto. Por ejemplo, puede ser ventajoso mezclar dispersiones que contengan sólidos, que pueden estar presentes al comienzo de la reacción si se usa sacarosa, de forma particularmente intensa. Además, al usar iniciadores sólidos debe asegurarse con la elección de la unidad de agitación que se garantice una dispersión suficiente del sólido en la mezcla de reacción. Preferentemente se usan a este respecto se usan agitadores que operan desde el suelo y medios de agitación adecuados, particularmente, para la suspensión. Además, la geometría del agitador debe contribuir a la disminución de formación de espuma de productos de reacción, tal como, por ejemplo, después de finalizar la fase de dosificación y de posreacción en la separación de epóxidos residuales al vacío. A este respecto, se ha comprobado que los medios de agitación son adecuados para lograr un mezclado en continuo de la superficie de los líquidos. Según las exigencias, el eje del agitador presenta un soporte en el suelo y, dado el caso, otros soportes de apoyo en el recipiente. El accionamiento del eje del agitador puede realizarse, a este respecto, desde arriba o desde abajo (con disposición céntrica o excéntrica del eje). De forma alternativa, es posible también, naturalmente, lograr el mezclado deseado exclusivamente mediante un circuito de bombeo que conduce a través de un intercambiador de calor, o realizar este adicionalmente a la unidad de agitación como otro componente de mezclado, bombeándose el contenido del reactor según se requiera (normalmente 1 – 50 veces por hora).

La dosificación en continuo del al menos un óxido de alquileo se realiza de modo que no se sobrepasen los límites de presión de seguridad técnica. Estos dependen, naturalmente, de las circunstancias de los aparatos presentes en cada caso particular, llevándose a cabo el procedimiento, en general, en un intervalo de presiones de 1 hPa a 10 hPa, de modo particularmente preferente de 1 hPa a 4 hPa. En particular, en la dosificación de mezclas de óxidos de alquileo que contienen óxido de etileno u óxido de etileno puro debe tenerse en cuenta ventajosamente que se mantenga una presión parcial de gas inerte suficiente en el reactor durante la fase de arranque y la de dosificación. Esta puede ajustarse, por ejemplo, mediante gases nobles o nitrógeno.

El al menos un óxido de alquileo puede añadirse al reactor de distintos modos: Es posible una dosificación en la fase gaseosa o directamente en la fase líquida, por ejemplo mediante un tubo sumergido o un anillo de distribución que se encuentre en una zona bien mezclada cerca del suelo del reactor. Si se dosifica una mezcla de óxidos de alquileo, pueden añadirse los óxidos de alquileo correspondientes al reactor por separado o en forma de mezcla. Puede lograrse una premezcla de los óxidos de alquileo, por ejemplo, mediante una unidad de mezclado que se encuentra en el recorrido de la dosificación general ("mezclado en línea"). Se ha demostrado que también es eficaz

dosificar en el lado de la presión de bombeo en el circuito de bombeo de forma individual o en forma de premezcla. Para lograr un buen mezclado con el medio de reacción es ventajoso integrar una unidad de mezclado de alto cizallamiento en la corriente de óxido de alquileno/medio de reacción. Tras finalizar la dosificación del óxido de alquileno se realiza preferentemente una posreacción cuyo final se logra cuando ya no se observa ninguna caída de la presión en el recipiente de reacción. Dado el caso, pueden retirarse contenidos residuales de óxido de alquileno también mediante una etapa de destilación por arrastre de vapor al vacío, con gas inerte o con vapor. También es posible retirar contenidos residuales de óxido de alquileno ya en la realización de la etapa iv), es decir, la separación destilativa del polieterpoliol B monofuncional. El índice de OH de la mezcla bruta resultante de la etapa ii) (que contiene polieterpoliol A y polieterpoliol B monofuncional) es, en general, de 150 a 1200 mg de KOH / g, preferentemente de 200 a 1200 mg de KOH / g y de modo particularmente preferente de 270 a 1200 mg de KOH / g.

En general, son adecuados para la realización del procedimiento según la invención diferentes tipos de reactores. En general se usan recipientes cilíndricos que poseen una relación entre la altura y el diámetro de 1:1 a 10:1. Como suelos del reactor se consideran, por ejemplo, suelos esféricos, abovedados, planos o con forma de cono.

La mezcla bruta resultante de la etapa ii) puede someterse opcionalmente a etapas de procesamiento para retirar posibles restos de catalizador (etapa iii)). En caso de reacciones de adición de óxido de alquileno catalizadas con minas o compuestos de DMC muy activos, no son necesarias, en general, dichas etapas de postratamiento. La retirada opcional del catalizador de la mezcla bruta resultante de la etapa ii) puede realizarse de distintas formas: Por ejemplo, pueden neutralizarse el catalizador básico con ácidos minerales diluidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Las sales producidas en la neutralización se separan, por ejemplo por filtración. Constituyen excepciones los procedimientos de preparación de polieterpolioles descritos en los documentos EP-A 2028211 y WO-A 2009106244. De forma alternativa, la neutralización puede realizarse con ácidos hidroxicarboxílicos (por ejemplo, ácido láctico, tal como se describe en los documentos WO-A 9820061 y US-A 2004167316). También son adecuados para la neutralización ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo ácido fórmico (véase el documento US 4.521.548). Los carboxilatos metálicos producidos después de la neutralización con ácidos carboxílicos (tales como, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos o ácido fórmico) son claramente solubles en los polieterpolioles, de modo que puede prescindirse de la separación de las sales. También es posible, para la retirada del catalizador, el uso de intercambiadores de cationes ácidos, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 100 24 313. Además, los catalizadores pueden separarse por medio de adsorbentes tales como, por ejemplo, silicatos estratificados (bentonita, atapulgita), tierra de diatomeas o también silicatos de magnesio sintéticos (tales como AMBOSOL[®] o BriteSorb[®]). Dichos procedimientos de purificación se describen en los documentos RO 118433, US 4.507.475, EP-A 0693513 y EP-A 1751213. Los procedimientos de separación de fases son, en principio, también posibles, pero en general la solubilidad en agua de los componentes con alta funcionalidad y monofuncionales de la mezcla de reacción para una realización eficaz de procedimientos de separación de fases es demasiado alta. Se describen procedimientos de separación de fases, por ejemplo, en los documentos WO-A 0114456, JP-A 6-157743, WO-A 9620972 y US-A 3823145.

En la etapa iv) del procedimiento según la invención, se retira de la mezcla de polieterpolioles resultante de la alcoxilación (etapa ii) y dado el caso, después de retirar el catalizador (etapa iii) mediante destilación a presión reducida o mediante evaporación por arrastre de vapor con gas inerte o agua, el polieterpoliol B monofuncional, conteniendo el residuo de destilación remanente el polieterpoliol A y hasta el 15 % en peso de polieterpoliol B monofuncional. La separación del polieterpoliol B monofuncional puede realizarse también usando evaporadores de capa fina, evaporadores moleculares por gravedad o evaporadores de serpentín, pudiendo favorecerse también, a este respecto, el proceso de separación introduciendo corrientes de gas inerte. Dichos procedimientos y aparatos se describen, por ejemplo, en "Perry's Chemical Engineers' Handbook"; 6ª edición internacional; 1984; editores: R. H. Perry, D. W. Green, J. O. Maloney; Mc Graw-Hill Book Company, páginas 11-34 o en el capítulo 18, además en los documentos DE 2755089 y WO-A 2010003734. Las temperaturas de destilación o destilación por arrastre de vapor pueden elegirse dentro de un intervalo amplio. Dependen de la estabilidad térmica de la mezcla bruta de poliéteres, en particular se determinan según la estabilidad térmica del polieterpoliol A. En general, se encuentran entre 100 y 200 °C. Si se usan aparatos de evaporación de corto recorrido, también pueden elegirse temperaturas más altas, debido a que, a este respecto, en general, se pueden realizar tiempos de permanencia reducidos de los productos en los recipientes calentados.

De forma alternativa, también es posible, realizar en primer lugar la separación según la etapa iv) y a continuación retirar el catalizador de los polieterpolioles B monofuncionales o del residuo que contiene polieterpoliol A y hasta el 15 % en peso de polieterpoliol B monofuncional.

El residuo remanente según la etapa iv) contiene preferentemente del 85 al 100 % en peso, de modo particularmente preferente del 95 al 100 % en peso de polieterpoliol A y preferentemente del 0 al 15 % en peso, de modo particularmente preferente del 0 al 5 % en peso (en cada caso con respecto a la suma de los % en peso del polieterpoliol A y del polieterpoliol B monofuncional) de polieterpoliol B monofuncional.

Los componentes separados obtenibles según el procedimiento según la invención a partir de polieterpoliol A y polieterpoliol B monofuncional pueden someterse, en cada caso, a otras reacciones de adición de óxido de alquileno, es decir, se hacen reaccionar con uno o varios de los óxidos de alquileno mencionados anteriormente. En general, se consideran para ello los catalizadores mencionados anteriormente. Puede usarse en las reacciones de

5 adición de óxidos de alquileo adicionales el mismo catalizador que en la etapa ii) o un catalizador distinto del catalizador usado en la etapa ii). La adición de catalizador se realiza, en general, cuando según la etapa iii) el catalizador ya se ha separado antes de la separación de la mezcla de polieterpolioles (etapa iv). La adición de catalizador al polioliol B se realiza preferentemente también cuando en la etapa ii) se ha usado un catalizador muy volátil, que ya no está a disposición para una adición de óxido de alquileo adicional al polioliol B. Es posible un cambio de catalizador en caso de reacciones de adición de óxido de alquileo adicionales, por ejemplo de tipos de catalizadores básicos a tipos de catalizadores ácidos o a catalizadores de DMC. Si el procedimiento según la invención se lleva a cabo sin separación del catalizador según la etapa iii), pueden servir como catalizadores las cantidades de catalizador remanentes en el polieterpolioliol A y el polieterpolioliol B monofuncional también directamente en la etapa de adición de óxido de alquileo adicional. Dado el caso, pueden aumentar las cantidades de catalizador remanentes en el polieterpolioliol A y/o el polioliol B antes de la realización de otras reacciones de adición de óxido de alquileo. Una forma de realización preferente de la invención es, por lo tanto, un procedimiento de acoplamiento para fabricar un segundo polieterpolioliol C y un segundo polieterpolioliol D monofuncional, caracterizado porque

15 (i) se prepara una solución o dispersión de uno o varios compuestos de partida (S-1), que presentan en cada caso al menos cuatro átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, en uno o varios compuestos de partida (S-2) monofuncionales, siendo la relación en peso de S-1 a S-2 de 20 : 80 a 85 : 15, preferentemente de 50 : 50 a 85 : 15, de modo particularmente preferente de 60 : 40 a 85 : 15,

20 (ii) se hace reaccionar la solución o dispersión resultante de la etapa (i) con uno o varios óxidos de alquileo con la adición de un catalizador seleccionado del grupo constituido por catalizadores básicos, siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-1) con uno o varios óxidos de alquileo en el polieterpolioliol A y siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpolioliol B monofuncional,

(iii) la mezcla resultante no se libera del catalizador y

25 (iv) se separa el polieterpolioliol B monofuncional mediante destilación a presión reducida o mediante destilación por arrastre de vapor con gas inerte o agua, conteniendo el residuo restante polieterpolioliol A y hasta el 15 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpolioliol A y del polieterpolioliol B monofuncional) de polieterpolioliol B monofuncional, y

(V)

30 (1) el residuo remanente que contiene polieterpolioliol A y hasta el 15 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpolioliol A y del polieterpolioliol B monofuncional) de polieterpolioliol B monofuncional, se hace reaccionar dado el caso después de la adición de otro catalizador con uno o varios óxidos de alquileo, obteniéndose el polieterpolioliol C y/o

(2) el polieterpolioliol B monofuncional, se hace reaccionar, dado el caso después de la adición de otro catalizador, con uno o varios óxidos de alquileo, obteniéndose el polieterpolioliol D.

35 Al polieterpolioliol A y/o al polieterpolioliol B monofuncional, así como al polieterpolioliol C y al polieterpolioliol D pueden añadirse antioxidantes (por ejemplo, a base de derivados de fenol y/o a base de aminas). Dichos antioxidantes se añaden, en general, ya después de la separación de restos de catalizador básico, en particular ya después de la separación de restos de catalizador que contienen metales alcalinos, ya que de este modo se pueden evitar descoloraciones del polieterpolioliol correspondiente.

40 Los polioles que pueden obtenerse con el procedimiento según la invención A, B, C y/o D pueden usarse como componentes de partida para la fabricación de materiales de poliuretano masivos o espumados, así como de elastómeros de poliuretano. Los materiales y elastómeros de poliuretano pueden contener también unidades estructurales de isocianurato, alofanato y biuret. También es posible la fabricación de los denominados prepolímeros de isocianato, en cuya fabricación se usa al menos un (poli)isocianato y al menos un polieterpolioliol A, B, C y/o D, siendo la relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo superior a 1, de modo que el prepolímero resultante contiene grupos isocianato. Estos grupos isocianato del prepolímero pueden hacerse reaccionar en una o varias etapas con compuestos que contienen átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff para la fabricación del producto final propiamente dicho como materiales de poliuretano masivos o espumados, así como de elastómeros de poliuretano.

50 Para la preparación de materiales de poliuretano masivos o espumados, así como de elastómeros de poliuretano, se mezclan los polioles según la invención A, B, C y/o D, dado el caso, con otros componentes reactivos con isocianatos y se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos, dado el caso en presencia de diluyentes, en presencia de catalizadores, dado el caso en presencia de otros aditivos tales como estabilizantes celulares.

Ejemplos

55 **Ambosol® :**

Silicato de magnesio fabricado sintéticamente, coloidal, precipitado (composición: 2,7 SiO₂, MgO, 1,5 H₂O)

Catalizador:

Solución al 25 % en peso de metóxido de potasio (metanolato de potasio) en metanol

Procedimientos:

5 La determinación de los índices de OH se realizó según las instrucciones de la norma DIN 53240.

La distribución de masa molecular se determinó por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se usó el aparato Agilent 1100 Series de la empresa Agilent. La polidispersidad (PD) se indica para la distribución de peso molecular M_w/M_n , representando M_w la masa molecular promedio en peso y M_n la masa molecular promedio en número. Otros datos:

- 10 - combinación de columnas: 1 columna previa PSS, 5 ml, 8 x 50 mm; 2 PSS SVD, 5 ml, 100 A°, 8 x 300 mm; 2 PSS SVD, 5 ml, 1000 A°, 8 x 300 mm, PSS es el fabricante de las columnas (Polymer Standard Solutions, Mainz, Alemania)
- programa informático de evaluación: WIN GPC de la empresa PSS
- disolvente: THF (Merck LiChrosolv)
- 15 - caudal: 1 ml/min.
- tipo de detector: Detector RI (índice de rotura), Shodex RI 74
- patrón de calibración usado: Patron de calibración de la empresa PSS a base de poliestireno.

Ejemplo 1:

20 En un autoclave de laboratorio de 2 l se añadieron con atmósfera de nitrógeno 52,46 g de metanol, 140,9 g de sacarosa y 10,3 g de una solución al 25 % de metóxido de potasio en metanol. El oxígeno residual se eliminó después de cerrar la boquilla de llenado cargando en cada caso el aparato con una presión de 300 kPa de nitrógeno tres veces y evacuando a continuación la sobrepresión hasta la presión atmosférica. El contenido del autoclave se calentó con agitación (800 rpm) a 110 °C. Se dosificaron 486 g de óxido de propileno con una frecuencia de giro del agitador de 800 rpm durante un periodo de 3,0 h en el autoclave. La dosificación del óxido de propileno se inició con

25 una presión de 500 kPa y el máximo de la presión durante la fase de dosificación alcanzó 600 kPa. Después de finalizar la dosificación del óxido de propileno se siguió con un periodo de posreacción de 8 h. Después de una fase de calentamiento de 30 min de duración al vacío (10 hPa) la mezcla resultante se enfrió con agitación a 80 °C y se añadieron 20 g de Ambosol[®] como adsorbente. Se agitó durante 2 h y después se filtró a través de un filtro de aspiración (T 750) para retirar el adsorbente.

30 En primer lugar se agitaron 251,6 g del filtrado obtenido a 120 °C y 1 hPa durante 9,5 h, separándose por medio de destilación 42,87 g de destilado (polieterpoliol B-1 monofuncional, a base de metanol como compuesto de partida). Después se sometió a destilación por arrastre de vapor con nitrógeno durante 10 h a 150 °C, es decir, con aplicación de vacío (generado mediante una bomba de aceite) se introdujo con agitación una corriente de nitrógeno mediante un tubo de vidrio en la fase líquida. A este respecto pueden recogerse otros 2,6 g de material volátil (polieterpoliol B-

35 1 monofuncional) en un recipiente y trampa de refrigeración. Ambas fracciones de destilado se purificaron y se analizaron mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) (figura 2, polieterpoliol B-1 monofuncional). El residuo presentaba una polidispersidad (PD) de 1,09, su índice de OH era de 370 mg de KOH / g. A partir de las integrales de las señales del espectro de GPC del residuo (figura 1) se determinó una proporción del polieterpoliol A-1 (a base de sacarosa como compuesto de partida) del 98 % en peso en este residuo. La valoración del espectro de

40 GPC se basa, a este respecto, en que la intensidad de señal es proporcional a la masa de la especie correspondiente. Además, se asignaron señales por debajo de 500 Da al polieterpoliol B-1 monofuncional y señales por encima de 500 Da se asignaron al polieterpoliol A-1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un primer polieterpoliol A y de un segundo polieterpoliol B monofuncional, caracterizado porque

5 (i) se prepara una solución o una dispersión de uno o varios compuestos de partida (S-1), que presentan en cada caso al menos cuatro átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, en uno o varios compuestos de partida monofuncionales (S-2), siendo la relación en peso de S- 1 a S-2 de 20 : 80 a 85 : 15,

10 (ii) se hacen reaccionar la solución o la dispersión resultantes de la etapa (i) con uno o varios óxidos de alquileo, dado el caso después de la adición de un catalizador, siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-1) con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpoliol A y siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpoliol B monofuncional,

(iii) dado el caso se libera del catalizador la mezcla resultante y

15 (iv) se separa el polieterpoliol B monofuncional mediante destilación a presión reducida o mediante destilación por arrastre de vapor con gas inerte o agua, conteniendo el residuo restante polieterpoliol A y hasta el 15 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpoliol A y del polieterpoliol B monofuncional) de polieterpoliol B monofuncional.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, siendo la relación en peso de S-1 a S-2 en la etapa (i) de 60 : 40 a 85 : 15.

20 **3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como compuestos de partida (S-1) se usa al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por mono-, oligo- y polisacáridos, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, sorbitol, polioles cíclicos, poliaminas e isómeros o mezclas de isómeros de tolulendiamina y como compuestos de partida (S-2) monofuncionales al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por alcoholes monofuncionales, monoalquiléteres monofuncionales de cadena corta de glicoles, alcoholes grasos monofuncionales superiores, aminas monofuncionales y alcanolaminas monofuncionales.**

25 **4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como compuestos de partida (S-1) se usan sacarosa y/o pentaeritritol y como compuestos de partida (S-2) monofuncionales al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol y hexanol.**

30 **5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (ii) se usa un catalizador seleccionado del grupo constituido por compuestos de cianuro bimetálico (compuestos de DMC), hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos y aminas.**

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que en la etapa (ii) se usa un catalizador seleccionado del grupo constituido por hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos de un alcohol monofuncional, imidazol y derivado de imidazol sustituido con alquilo.

35 **7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que en la etapa (ii) se usa metanolato de potasio como catalizador.**

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el residuo de destilación remanente en la etapa (iv) contiene del 95 al 100 % en peso de polieterpoliol A y del 0 al 5 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpoliol A y del polieterpoliol B monofuncional) del polieterpoliol B.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que

40 (i) se prepara una solución o una dispersión de uno o varios compuestos de partida (S-1), que presentan en cada caso al menos cuatro átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, en uno o varios compuestos de partida (S-2) monofuncionales, siendo la relación en peso de S- 1 a S-2 de 20 : 80 a 85 : 15,

45 (ii) se hace reaccionar la solución o la dispersión resultantes de la etapa (i) con uno o varios óxidos de alquileo con la adición de un catalizador seleccionado del grupo constituido por catalizadores básicos, siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-1) con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpoliol A y siendo el producto de reacción del al menos un compuesto de partida (S-2) monofuncional con uno o varios óxidos de alquileo el polieterpoliol B monofuncional,

(iii) la mezcla resultante no se libera del catalizador y

50 (iv) se separa el polieterpoliol B monofuncional mediante destilación a presión reducida o mediante destilación por arrastre de vapor con gas inerte o agua, conteniendo el residuo restante polieterpoliol A y hasta el 15 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpoliol A y del polieterpoliol B monofuncional) de polieterpoliol B monofuncional, y

(V)

5 (1) el residuo remanente que contiene polieterpoliol A y hasta el 15 % en peso (en cada caso con respecto a la suma del % en peso del polieterpoliol A y del polieterpoliol B monofuncional) de polieterpoliol B monofuncional, se hace reaccionar dado el caso después de la adición de otro catalizador con uno o varios óxidos de alquileo, obteniéndose el polieterpoliol C y/o

(2) el polieterpoliol B monofuncional, se hace reaccionar, dado el caso después de la adición de más catalizador, con uno o varios óxidos de alquileo, obteniéndose el polieterpoliol D.

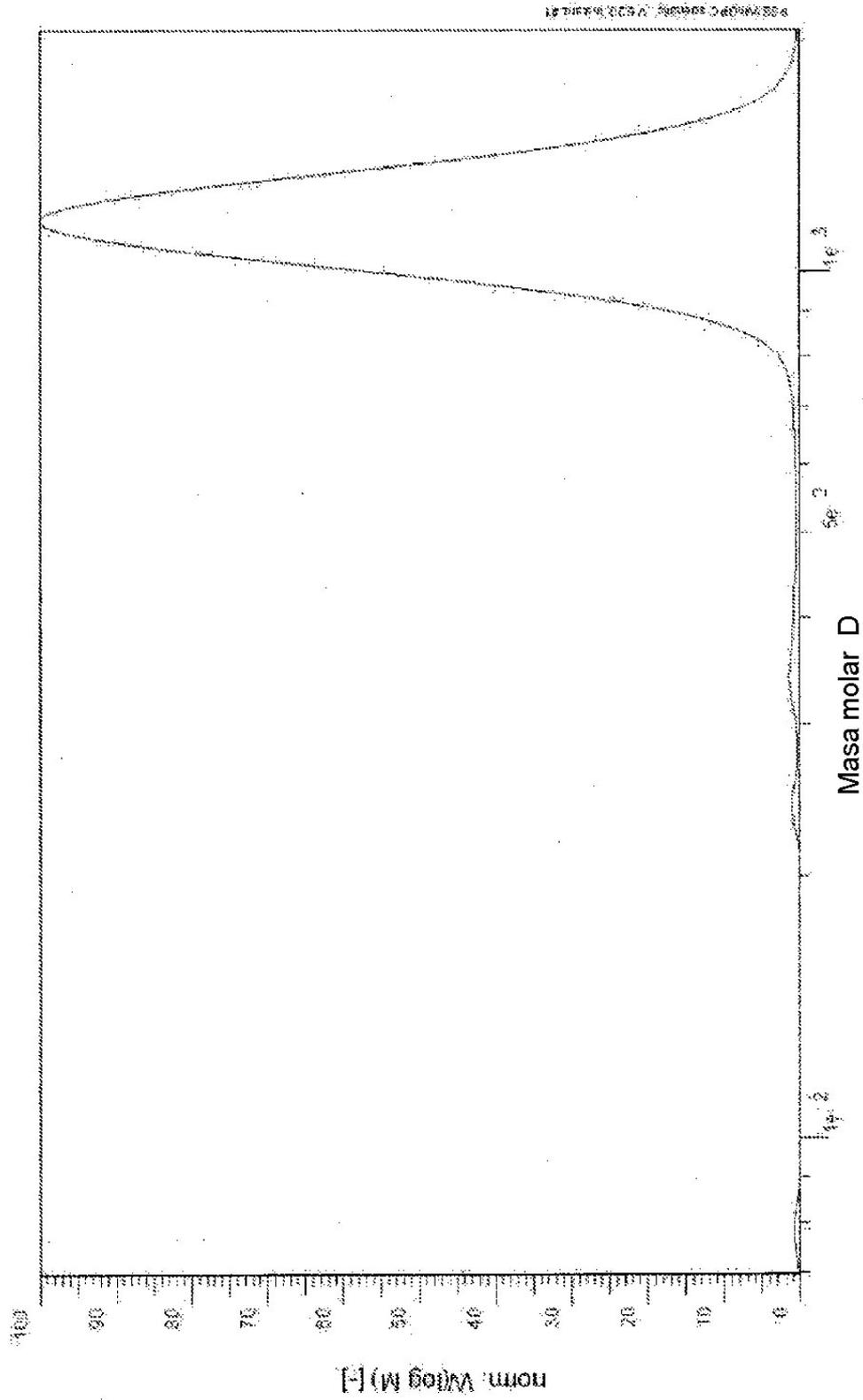


Figura 1
Espectro de GPC de residuo (polieterpoliol A-1, al 98 % en peso)

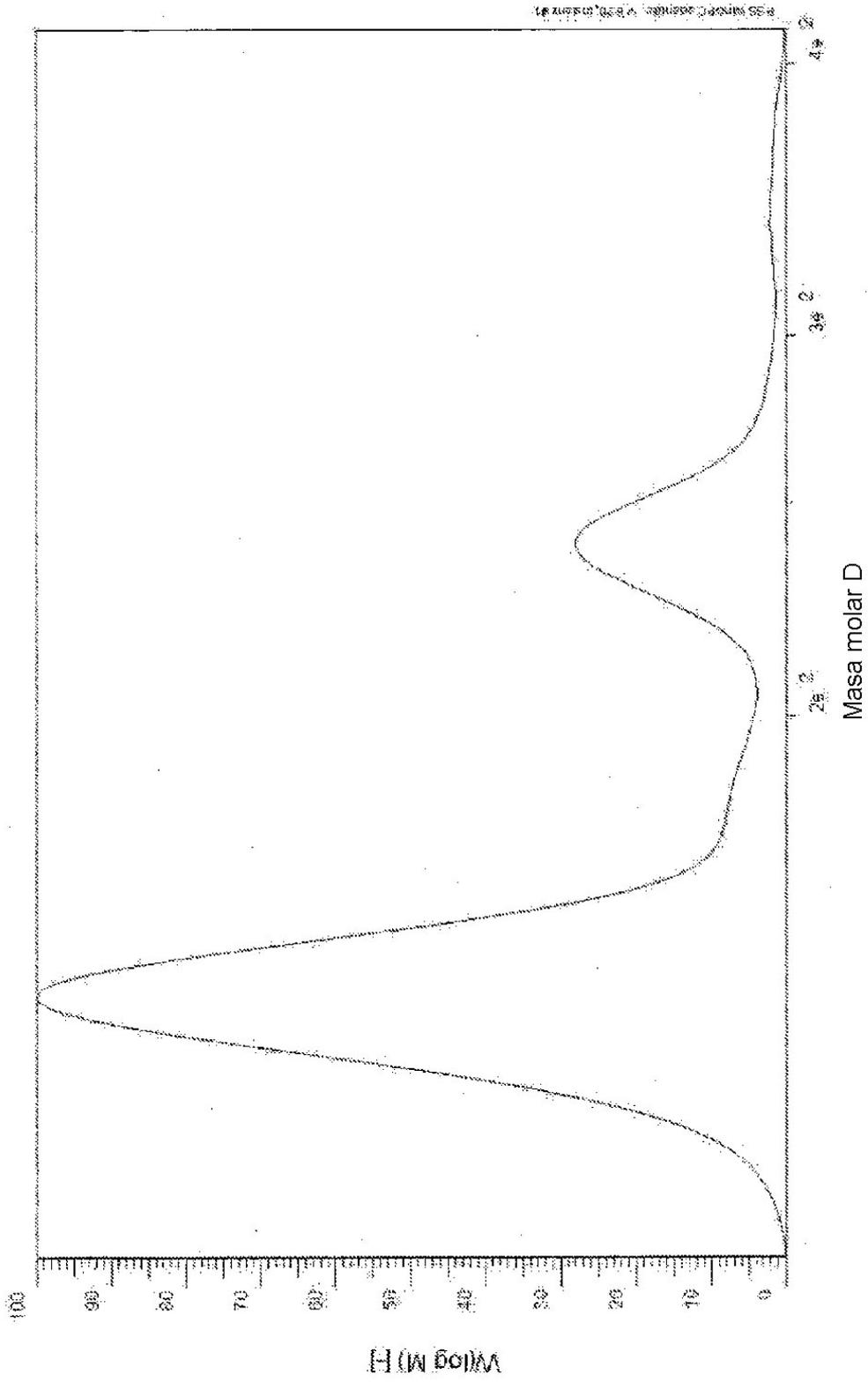


Figura 2
Espectro de GPC del destilado (polieterpoliol B-1 monofuncional)