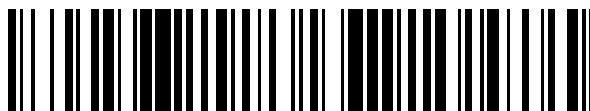


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 718**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11706279 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2545099**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de poliéter-poliolés**

30 Prioridad:

**09.03.2010 EP 10155882**

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

**02.07.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AHMADNIAN, FATEMEH;  
CHILEKAR, VINIT;  
BRODHAGEN, ANDREAS;  
LÖFFLER, ACHIM y  
GRAF, HERMANN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 472 718 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 poliéter-poliol

Introducción

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliéter-poliol (PEOLes) con uso de aporte de potencia de agitador definida para la consecución de alta consistencia lote-a-lote.

Antecedentes

La preparación de polieteralcoholes se describe por parte de M. Ionescu en "Chemistry and technology of polyols for polyurethanes", Rapra Technology, 2005.

10 Productos de partida de óxido de alquileno de uso frecuente para la preparación de polieteralcoholes son óxido de propileno (OP) y/o óxido de etileno (OE).

15 En la preparación de PEOLes, de forma particular con la preparación intermitente, se llega cada vez más a desviaciones de carga frente a carga. Las desviaciones se vuelven en los poliol para espumas blandas sobre todo reconocibles en la concentración de monoles insaturados y en la distribución de peso molecular y actúan en el procesamiento y en las propiedades mecánicas de los poliuretanos producidos a partir de estas. En poliol para espuma rígida se observan frecuentemente concentraciones de azúcar demasiado altas, que provocan en el procesamiento de poliuretanos deposiciones en las máquinas de espuma. Si se supervisa en el marco de los controles de calidad del proceso de producción con las denominadas cartas de control la dureza Shew, entonces resultan infracciones de la regla de seis Sigma así como de las reglas de tendencia, por ejemplo, la denominada Western Electric-Regel. La forma de proceder se describe, por ejemplo, en Douglas C. Montgomery, Introduction to Statistical Quality Control, 6ª edición 2008, Wiley & Sons, Nueva York, ISBN 0470169923. Desviaciones de estas reglas muestran que en el proceso dirigido no se presenta desviación accidental alguna, lo que significa que el procedimiento de producción se controla por completo.

Estos problemas se puede atribuir en muchos casos a una entremezcla insuficiente del contenido del reactor.

La entremezcla insuficiente comporta además las siguientes desventajas:

25 a) el óxido de alquileno presente en forma de gas en las condiciones de reacción habituales no entra en contacto de forma uniforme con todos los reactantes, es decir, esencialmente los iniciadores, lo que trae como consecuencia la discriminación en la construcción de cadena y con ello propiedades de producto divergentes,

b) el paso de sustancia gas/líquido se dificulta, lo que provoca tiempos de reacción y de estancia en tanque prolongados,

30 c) la transmisión de calor se dificulta; si esto no se considera en la forma de proceder, resulta un sobrecalentamiento no deseado de la mezcla de reacción, de forma particular un sobrecalentamiento local, o si se considera debe ralentizarse la velocidad de la dosificación de óxido de alquileno, lo que aumenta la duración de reacción y con ello el tiempo de estancia en el tanque,

35 d) en el caso de sobrecalentamiento por c) se puede desactivar este parcial o completamente con el uso de un catalizador de DMC; en particular con catálisis con KOH puede aumentarse el contenido en componentes insaturados, los denominados monoles;

e) con poliol de azúcar el contenido en azúcar residual puede aumentar en el poliol preparado y provocar turbidez del producto,

40 f) por último el sobrecalentamiento puede dar lugar a un estado de operación inestable, lo que puede dar lugar en caso extremo a una reacción cruzada.

En la bibliografía disponible, por ejemplo, en M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, Shawbury / RU, 2005, página 336 y siguientes, así como en M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Nueva York, 5ª ed., vol. A21, página 665, no se consiguió resolver con suficiencia hasta ahora los problemas citados.

45 Se estableció por tanto el objetivo de proporcionar un procedimiento para la preparación de poliéter-poliol que evitara en tanto fuera posible las desventajas anteriormente citadas.

**Descripción de la invención**

El objetivo establecido se consigue con el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de poliéter-poliol, usándose aportes de potencia por agitador definidas, como se indica en la reivindicación 1.

Los problemas descritos anteriormente que se dan con procedimientos convencionales se evitan mediante el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de poliéter-polioles (PEOLes) con uso de aporte de potencia por agitador definida. Por tanto se puede asegurar una alta consistencia lote-a-lote, es decir, las características importantes para poliéter-polioles de índice de OH y de viscosidad varían de lote a lote solo mínimamente.

El objeto de la invención es por tanto un procedimiento para la preparación catalítica de polieteroles según la reivindicación 1.

Según el procedimiento dado a conocer en este documento se asegura con el proceso de preparación una entremezcla suficiente de la mezcla de reacción. La entremezcla se puede conseguir mediante agitación o bombeo, o mediante combinación de agitación y bombeo. Como criterios para una buena entremezcla sirven el aporte de potencia referido al volumen del reactor y la tasa de bombeo, pudiendo expresarse esto último también como aporte de potencia equivalente.

A) Materiales de uso:

Para el proceso se tienen en cuenta, por ejemplo, los siguientes iniciadores:

a) alcoholes mono- y polihidroxílicos con funcionalidad  $F = 1-8$ , por ejemplo MEG (monoetilenglicol), DEG (dietilenglicol), TEG (trietilenglicol), PEG (polietilenglicol); MPG (monopropilenglicol), DPG (dipropilenglicol), TPG (tripropilenglicol), PPG (polipropilenglicol); PTHF (politetrahidrofurano), glicerina, alcoxilato de glicerina con pesos moleculares  $< 10000$ , TMP (trimetilolpropano), TME, (trimetiloletano), NPG (neopentilglicol), alcoxilato de alilalcohol con peso molecular  $< 1000$ , azúcares y derivados de azúcar como sacarosa o sorbitol, bisfenol A, bisfenol F, pentaeritritol, almidón degradado, agua, mezclas de los mismos,

b) aminas mono- y polifuncionales, como etilendiamina, trietanolamina o tolulendiamina,

c) ácidos hidroxicarboxílicos, hidroxialdehídos, hidroxicetonas; tridecanol N y polimerizados de los mismos; ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con alcoholes difuncionales como HEA (acrilato de hidroxietilo), HPA (acrilato de hidroxipropilo), HEMA (acrilato de hidroxietilmetilo), HPMA (acrilato de hidroxipropilmetilo), viniléteres como HBVE (hidroxibutilviniléter); isoprenol; poliesteroles; alcoxilatos inferiores de iniciadores citados anteriormente, de forma particular de sacarosa, sorbitol: poliesteroles,

d) aceites vegetales con grupos hidroxilo, como aceite de ricino, o aceites vegetales en los que se hayan incorporado por modificación química grupos hidroxilo, como aceite de soja.

Los iniciadores pueden disponerse al comienzo de la reacción o dado el caso dosificarse también durante el proceso, pudiendo realizarse esto total o parcialmente.

Como óxido de alquileo se usan preferiblemente óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno, óxido de isobutileno, óxido de estireno o mezclas de al menos dos de los óxidos de alquileo citados. Preferiblemente se usa como óxido de alquileo óxido de propileno, óxido de etileno o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno. Es especialmente preferido como óxido de alquileo óxido de propileno.

El procedimiento se puede llevar a cabo como copolimerización aleatoria o en bloques con uso de distintos óxidos de alquileo.

Como catalizadores se usan normalmente compuestos básicos. A este respecto se trata normalmente de aminas terciarias y/o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Ejemplos de catalizadores amínicos son trimetilamina (TMA), tributilamina, trietilamina (TEA), dimetiletanolamina (DMEOA) y dimetilciclo-hexilamina (DMCHA), imidazol y derivados de imidazol sustituidos, preferiblemente dimetiletanolamina. Ejemplo de hidróxidos son hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de estroncio, hidróxido de cesio e hidróxido de calcio. Se prefiere en una forma de realización KOH como catalizador.

Se puede usar también un catalizador del grupo de catalizadores de cianuro multimetálico; se prefieren a este respecto catalizadores del grupo de catalizadores de cianuro dimetálico (catalizadores de DMC).

Los catalizadores citados se pueden usar individualmente o en mezcla unos con otros. Es posible en el reactor con remezcla en continuo y en el otro reactor usar los mismos catalizadores o diferentes.

La adición de la cantidad total del catalizador puede distribuirse al comienzo de la reacción o distribuirse en partes durante la duración de la reacción.

La realización del procedimiento de acuerdo con la invención es posible como proceso en lotes, semilotes o en continuo.

B) Equipos:

Se encuentran indicaciones para ello, por ejemplo, en M. Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology Limited, Shawbury/RU, 2005, página 336 y siguientes, así como en M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Nueva York, 5ª ed., vol. A21, página 665.

- 5 A modo de ejemplo se puede llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención en un tanque agitado, estando equipado el tanque agitado con al menos un intercambiador de calor situado en el interior y/o con al menos uno situado en el exterior.

C) Aporte de potencia:

- 10 El aporte de potencia específica, en kW/m<sup>3</sup>, referida al volumen del reactor, se calcula en función del tipo de agitador, dimensiones del agitador, dimensiones del reactor, viscosidad de la masa de reacción y número de revoluciones en presencia de deflectores de corriente según M. Zlokarnik, Rührtechnik, Theorie und Praxis, editorial Springer Berlin 1999, mediante:

$$P = Ne * n^3 * d^5 * \rho \text{ (fórmula 1),}$$

- 15 en donde Ne es el número de Newton, n la velocidad de giro (en rpm), d el diámetro del agitador y  $\rho$  la densidad del contenido de la reacción. El número de Newton se puede tomar del libro de Zlokarnik (páginas 75-78).

De forma alternativa se puede determinar como sigue el aporte de potencia a partir de la tasa de bombeo (en m<sup>3</sup>/h), referido al volumen del reactor (en m<sup>3</sup>), por consiguiente en m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>:

$$P = \Delta p * m \text{ (fórmula 2),}$$

- 20 en donde  $\Delta p$  es la caída de presión entre la salida de la bomba y entrada en el reactor (en Pa) y m es el caudal (en m<sup>3</sup>/s).

- 25 Por tanto la tasa de bombeo también se especifica con una entrada de potencia; si por ejemplo la tasa de bombeo, referida al volumen del reactor, dentro de la zona de acuerdo con la invención se encuentra entre 3 y 150 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>, preferiblemente entre 4 y 100 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>, muy preferiblemente entre 5 y 80 m<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>, entonces se encuentra el aporte de potencia por el bombeo dado, referido al volumen del reactor, en el intervalo entre 0,001 y 1 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente entre 0,002 y 0,5 kW/m<sup>3</sup>, muy preferiblemente entre 0,003 y 0,25 kW/m<sup>3</sup>.

El aporte de potencia de agitación puede realizarse mediante el agitador, o tanto mediante agitación como también bombeo, y durante el transcurso de la reacción según una u otra forma, dado el caso alternativamente, según requiera la realización de la reacción.

- 30 De forma particular con bajo grado de llenado del reactor, es decir, para el comienzo de la reacción de alcoxilación, puede requerirse mezclar solo con una de las formas citadas, y ajustar posteriormente el número de revoluciones del agitador o la tasa de bombeo.

En el procedimiento reivindicado se usa adicionalmente un deflector de corriente. Los deflectores de corriente son componentes de deflexión en el tanque agitado. Estos impiden la rotación del fluido movido por el agitador céntrico en el tanque agitado y se incorporan por lo general en la pared del recipiente.

- 35 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación catalítica de polieteroles se puede llevar a cabo con al menos un deflector de corriente.

- 40 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación catalítica de polieteroles se puede llevar a cabo usando al menos un deflector de corriente y ninguna bomba y en el que el aporte de potencia por al menos un agitador se encuentra, relativo al volumen del reactor, en el intervalo de 1 a 4 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 1,2 a 3,5 kW/m<sup>3</sup>.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación catalítica de polieteroles se puede llevar a cabo usando al menos un deflector de corriente y en el que el aporte de potencia combinada por al menos un agitador y al menos una bomba se encuentra, relativo al volumen del reactor, en el intervalo de 0,3001 a 7 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 1,002 a 4,5 kW/m<sup>3</sup>, con especial preferencia de 1,203 a 3,75 kW/m<sup>3</sup>.

- 45 La reacción de la sustancia de partida con los óxidos de alquileo se lleva a cabo por lo general a las presiones habituales a tal efecto, en el intervalo de 0,1 y 1,0 MPa y a las temperaturas habituales en el intervalo de 80 y 140° C. A la dosificación de los óxidos de alquileo le sigue en la mayoría de los casos una fase de post-reacción para la reacción completa de los óxidos de alquileo. El polieteralcohol bruto así obtenido se libera mediante destilación, preferiblemente a vacío, del óxido de alquileo que no haya reaccionado y de compuestos fácilmente volátiles, se deshidrata y así mismo se procesa por neutralización con ácido y separación de las sales correspondientes.
- 50

Si se usan aminas como catalizadores estas pueden permanecer en el poliol. Esto es también válido para catalizadores de DMC.

Aquí también se describen polieteroles que se pueden preparar según el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación catalítica de polieteroles.

Los polieteroles que se pueden preparar según el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción catalítica de polieteroles se usan preferiblemente para la producción de poliuretanos, preferiblemente mediante reacción con poliisocianatos.

### Ejemplos

A continuación se expondrán algunos ejemplos para la aclaración de la invención. En ningún caso estos ejemplos limitarán el alcance de protección de la presente invención; se tienen que entender solo a título ilustrativo.

1) Síntesis de un polioliol de espuma blanda [L 2090, BSW]

En un autoclave de acero inoxidable de 300 ml esmaltado, que presentaba como dispositivo de agitación dos agitadores de cuatro palas instalados en el sistema agitador en niveles así como un deflector de corriente, se dispusieron 2,4 g de glicerina, se añadieron 1,33 g de solución de hidróxido de potasio acuosa al 45 por ciento, se cerró el recipiente y se calentó con agitación a 110° C. Durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 h se dosificaron a 110-115° C 169,4 g de óxido de propileno puro por un conducto de presión. A continuación se dejó reaccionar 2 h. Luego se descomprimió, se lavó 5 minutos con nitrógeno y se ajustó con nitrógeno una presión de 100 kPa (1 bar). Finalmente se introdujeron 28,2 g de óxido de etileno puro a 110-115° C en el periodo de 0,5 horas y se esperó el mismo tiempo de post-reacción. Luego se neutralizó el hidróxido de potasio usado con ácido clorhídrico. A continuación se aplicó vacío y se introdujo al mismo tiempo una corriente de nitrógeno suave. Después de esto se bombeó el preparado a través de un filtro de placas. Del producto acabado se determinó el índice de OH, la viscosidad y el índice de yodo.

a) Ensayo con bajo aporte de potencia de agitación: (no de acuerdo con la invención) la alcoxilación anteriormente descrita se llevó a cabo con un número de revoluciones del agitador de 547 revoluciones por minuto (rpm), lo que corresponde a una potencia de agitación específica de 0,3 kW/m<sup>3</sup> con una viscosidad de la masa de reacción de 50 mPa s.

b) Ensayo con alto aporte de potencia: se realizó el ensayo a) con 1400 rpm, que corresponde a una potencia de agitación específica de 3,5 kW/m<sup>3</sup> con una viscosidad de la masa de reacción de 50 mPa s.

Valores de análisis:

	Ensayo 1a)	Ensayo 1b)
Índice de OH [mg de KOH/g]	29,7	28
Viscosidad [mPa*s, 25° C]	1020	1130
Índice de yodo [g de I <sub>2</sub> /100 g]	2,5	1,8

Los análisis se llevaron a cabo a este respecto según los siguientes procedimientos:

- Índice de OH: norma DIN 53240-2 (DIN = norma industrial alemana)
- Índice de yodo: norma DIN 53241-1, o DGF-V1 1/B (DGF = deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft)
- Viscosidad: norma DIN 53019-1

2) Síntesis de un polioliol para espuma rígida [análogo al ejemplo 1 del documento DE 10322784, página 8]

En un autoclave de acero inoxidable de 300 ml esmaltado, que presentaba como dispositivo de agitación dos agitadores de cuatro palas instalados en el sistema agitador en niveles así como un deflector de corriente, se dispusieron 35,3 g de glicerina, se calentó a 90° C, se dispusieron 1,33 g de N,N-dimetil-ciclohexil-amina, 0,240 g de solución de hidróxido de potasio al 48 por ciento y 53,8 g de polvo de sacarosa y se mezclaron con agitador. A continuación se introdujeron 200 g de óxido de propileno de modo que no aumentase la presión a más de 700 kPa (7 bar). Se dejó subir la temperatura a este respecto a 115° C. Prosiguió una fase de post-reacción de 5 horas a 115° C. Luego se aplicó vacío durante 30 minutos, se neutralizó y se filtró.

a) Ensayo con bajo aporte de potencia de agitación: (no de acuerdo con la invención) la alcoxilación anteriormente descrita se llevó a cabo con un número de revoluciones del agitador de 116 revoluciones por minuto (rpm), lo que corresponde a una potencia de agitación específica de 0,3 kW/m<sup>3</sup> con una viscosidad de la masa de reacción de 2000 mPa s.

b) Ensayo con alto aporte de potencia: se realizó el ensayo b) con 397 rpm, que corresponde a una potencia de agitación específica de 3,5 kW/m<sup>3</sup> con una viscosidad de la masa de reacción de 2000 mPa s.

Valores de análisis:

	Ensayo 2a)	Ensayo 2b)
Índice de OH [mg de KOH/g]	480	492
Viscosidad [mPa*s, 25° C]	9250	9830
Sacarosa restante [g/100 g]	0,12	< 0,05

3) Síntesis de un polioli para espuma rígida con distintas tasas de bombeo [análoga al ejemplo 1 del documento DE 10322784, página 8]

5 Se repitió la síntesis del polioli para espuma rígida descrita en 2), sin embargo se mezcló por bombeo, no por agitación.

a) Ensayo con baja tasa de bombeo (no de acuerdo con la invención).

La alcoxilación anteriormente descrita se llevó a cabo con una tasa de bombeo de  $5 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^3$ , que corresponde a un aporte de potencia de  $0,003 \text{ kW}/\text{m}^3$ .

b) Ensayo con alta tasa de bombeo (no de acuerdo con la invención).

10 El ensayo se realizó como en a), pero con una tasa de bombeo de  $80 \text{ m}^3/\text{h}/\text{m}^3$ , lo que equivale a un aporte de potencia de  $0,25 \text{ kW}/\text{m}^3$ .

Valores del análisis:

	Ensayo 3a)	Ensayo 3b)
Índice de OH [mg de KOH/g]	475	492
Viscosidad [mPa*s, 25° C]	9180	9830
Sacarosa residual [g/100 g]	0,14	< 0,05

15 A partir de los resultados del ensayo se puede desprender, entre otras cosas, que es menor el contenido en componentes insaturados, lo que se puede apreciar por el índice de yodo, o bien el contenido en azúcares residuales con aportes de potencia de agitación definidos, particularmente altos. Además se puede conseguir con uso del procedimiento de acuerdo con la invención una distribución de pesos moleculares más estrecha, lo que se evidencia con las menores viscosidades.

Los ejemplos muestran por tanto la superioridad del presente procedimiento frente a los procedimientos convencionales.

20

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación catalítica de polieteroles, caracterizado porque el aporte de potencia (1) por al menos un agitador o (11) por al menos un agitador y una bomba, referido al volumen de reactor, se encuentra en el intervalo (1) de 1 a 4 kW/m<sup>3</sup> o (11) de 1,002 a 4,5 kW/m<sup>3</sup>, en donde en ambos casos se usa al menos un deflector de corriente, y en donde (I) no se usa bomba alguna y en donde el aporte de potencia por al menos un agitador, referida al volumen del reactor, se encuentra en el intervalo de 1 a 4 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 1,2 a 3,5 kW/m<sup>3</sup>, o (II) en donde el aporte de potencia combinado por al menos un agitador y al menos una bomba, referido al volumen del reactor, se encuentra en el intervalo de 1,002 a 4,5 kW/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 1,203 a 3,75 kW/m<sup>3</sup>, en donde el
- 10 aporte de potencia P específica, con uso de un agitador, referido al volumen del reactor, se calculado según la fórmula  $P = Ne * n^3 * d^5 * \rho$ , en donde Ne es el número de Newton, n la velocidad del agitador en rpm, d el diámetro del agitador y  $\rho$  la densidad del aporte de reacción, y en donde el aporte de potencia P específica, referido al volumen del reactor, con uso de una bomba, se calcula según la fórmula  $P = \Delta p * m$ , en donde  $\Delta p$  es la caída de presión entre la salida de la bomba y la entrada en el reactor (en Pa) y m el caudal (en m<sup>3</sup>/s).

15