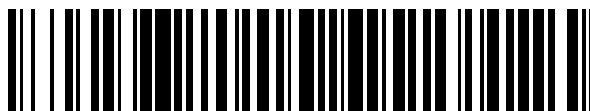


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 910**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2012** **E 12704852 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015** **EP 2678374**

54 Título: **Proceso para la preparación de poliéter polioles**

30 Prioridad:

24.02.2011 EP 11155825

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.02.2015

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR Den Haag, NL**

72 Inventor/es:

**ELEVELD, MICHEL BAREND;
HARTEVELD, WOUTER KOEN y
VAN DER HULST, CORNELIS HYACINTHUS
MARIA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 528 910 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

Proceso para la preparación de poliéter polioles

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un poliéter polioliol que comprende polimerizar un óxido de alquileo en presencia de un catalizador complejo de cianuro multimetálico y un compuesto iniciador.

Antecedentes de la invención

10 Puede usarse un poliéter polioliol en la fabricación de poliuretano por reacción con poliisocianato. Mientras se está formando el poliuretano, este puede espumarse, soplar o expandirse con un gas tal como dióxido de carbono, en una espuma de poliuretano que tiene una determinada estructura celular. En el caso de que se use agua como el agente de soplado, se produce dióxido de carbono por reacción del agua con el poliisocianato. Alternativamente, puede inyectarse dióxido de carbono en la mezcla de reacción. Cuando se inyecta dióxido de carbono líquido, ocurre expansión por vaporización del dióxido de carbono.

15 Se sabe cómo preparar poliéter polioles por reacción de un compuesto iniciador con uno o más óxidos de alquileo, en presencia de un catalizador complejo de cianuro multimetálico. Tales catalizadores son muy activos en la preparación de poliéter polioles por este método y pueden usarse en procesos continuos o discontinuos. En estos procesos, el uno o más óxidos de alquileo generalmente se añaden a una mezcla del catalizador complejo de cianuro multimetálico y el iniciador.

20 Debido a la actividad del catalizador, debe tenerse cuidado con el fin de garantizar que el uno o más óxidos de alquileo se mezclen adecuadamente con la mezcla de iniciador y catalizador durante la adición, para obtener una distribución de peso molecular relativamente estrecha del producto de polioliol.

25 El artículo titulado "Bayer makes an Impact" como se publicó en European Chemical News, 22-28 de mayo de 2000, N° 10, describe un proceso para producir poliéter polioles a partir de un iniciador, óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) en presencia de un catalizador de cianocobaltato de cinc. Dicha publicación incluye un esquema de flujo para el proceso, de acuerdo con el cual se añaden EO y PO (y el iniciador y el catalizador) mediante un tubo de circulación externo (bucle) y no directamente en el propio reactor. La mezcla de reacción se hace circular continuamente a través del reactor y el bucle.

30 De acuerdo con el esquema de flujo incluido en dicha publicación, se añaden EO y PO (y el iniciador y el catalizador) en un punto localizado detrás de un intercambiador de calor dispuesto en el bucle, según se observa en la dirección del flujo de circulación de la mezcla de reacción, dirección que, fuera del reactor, es ascendente. Además, se dispone una bomba en el bucle en una localización delante del intercambiador de calor, según se observa en la dirección del flujo de circulación de la mezcla de reacción.

35 Se describe un proceso similar en Research Disclosure 525054 (enero de 2008), que describe un proceso para la preparación de un poliéter polioliol, comprendiendo dicho proceso polimerizar un óxido de alquileo (tal como EO y/o PO) en presencia de un catalizador complejo de cianuro multimetálico y un compuesto iniciador, en el que el proceso se realiza en un reactor de bucle que es un reactor provisto de un tubo de circulación externo y al menos parte, preferiblemente todo, el óxido de alquileo se añade a través del tubo de circulación externo, en un punto entre un intercambiador de calor y una bomba, bomba que está dispuesta en el bucle en una localización delante del intercambiador de calor, según se observa en la dirección del flujo de circulación de la mezcla de reacción.

40 El documento US 5.723.094 describe un reactor químico y un proceso para producir productos químicos en el que se usa una pluralidad de tubos de flujo en una carcasa para una reacción y se usan tubitos capilares que contienen una pluralidad de aberturas dentro y a lo largo de la longitud de cada tubo de flujo para introducir un segundo reactivo al primer reactivo, que está presente en los tubos de flujo. El reactor y el proceso se muestran como adecuados para su uso en la preparación de polioxialquileo poliéteres usando catalizadores de cianuro metálico doble.

45 Los presentes inventores han pretendido proporcionar un proceso y un sistema de reactor para la preparación de un poliéter polioliol en el que se consigue la mezcla de óxido de alquileo con un iniciador y un catalizador de una manera simple y robusta, permitiendo la producción de un producto de polioliol con una distribución de peso molecular relativamente estrecha y un producto final de baja viscosidad.

Sumario de la invención

50 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un poliéter polioliol, comprendiendo dicho proceso polimerizar uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador complejo de cianuro multimetálico y un compuesto iniciador, en el que el proceso se realiza en una vasija del reactor equipada con medios para agitar sus contenidos y el uno o más óxidos de alquileo se suministran a una mezcla agitada que comprende el catalizador complejo de cianuro multimetálico y el iniciador mediante un dispositivo de entrada de

alimentación, comprendiendo dicho dispositivo de entrada de alimentación un rociador, en el que el medio de agitación comprende uno o más impulsores o en el que el medio de agitación comprende un chorro de la mezcla de reacción.

Breve descripción de los dibujos

- 5 La Figura 1 ilustra un sistema de reactor para su uso en la presente invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un proceso para preparar un poliéter poliol a partir de uno o más óxidos de alquileo y un iniciador en presencia de un catalizador complejo de cianuro multimetálico, en el que el uno o más óxidos de alquileo se añaden a una mezcla del iniciador y el catalizador por medio de un rociador.

- 10 En la presente memoria se describe también un sistema de reactor adecuado para su uso en un proceso de este tipo.

Preferiblemente, el uno o más óxidos de alquileo se selecciona/n del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos.

- 15 Los compuestos iniciadores adecuados para su uso en el presente proceso pueden ser compuestos que tienen de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. Los átomos de hidrógeno activos típicamente están presentes en forma de grupos hidroxilo, aunque también pueden estar presentes en forma de, por ejemplo, grupos amina. Los compuestos iniciadores adecuados incluyen agua y alcoholes que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activos disponibles para reaccionar con el óxido de alquileo por molécula. Los compuestos iniciadores alifáticos adecuados incluyen alcoholes polihídricos que contienen en el intervalo de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Los compuestos aromáticos adecuados incluyen alcoholes aromáticos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activos disponibles para reaccionar con el óxido de alquileo por molécula. Los ejemplos de tales compuestos iniciadores son agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, di- y poligliceroles, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolamina, sorbitol, manitol, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2'-bis(4-hidroxiifenil)butano, (bisfenol B) y 2,2'-bis (4-hidroxiifenil)metano (bisfenol F). Son alcoholes alifáticos preferidos los que contienen al menos dos, más preferiblemente al menos 3 grupos hidrógeno activo en forma de grupos hidroxilo por molécula. Preferiblemente, los alcoholes alifáticos contienen como máximo 5, más preferiblemente como máximo 4 y, lo más preferiblemente, como máximo 3 grupos hidroxilo por molécula.

- 20 El catalizador complejo de cianuro multimetálico que se va a usar en el presente proceso comprende adecuadamente un complejo de cianuro dimetálico (DMC). Los catalizadores que comprenden complejos de DMC normalmente requieren activación por contacto de los mismos con un óxido de alquileo y, después de dicha activación, son activos como catalizadores para el presente proceso. Esta activación puede realizarse antes de o en una fase de puesta en marcha inicial del presente proceso.

- 25 Puede usarse cualquier catalizador complejo de cianuro dimetálico que sea útil para la preparación de poliéter polioles para el presente proceso, con la condición de que una vez activado el catalizador este sea suficientemente activo para catalizar la polimerización del óxido de alquileo. Los procesos mediante los cuales puede prepararse el catalizador complejo de cianuro dimetálico, para su uso en la presente invención, se han descrito en la técnica, por ejemplo en el documento JP-A-4-145.123.

- 30 En general, un catalizador complejo de cianuro dimetálico útil para el presente proceso comprende un complejo de cianuro bimetálico coordinado con un ligando orgánico. Tal complejo de cianuro bimetálico normalmente se prepara mezclando juntas disoluciones acuosas, o disoluciones en agua y un disolvente orgánico de una sal metálica, preferiblemente una sal de Zn(II) o Fe(II), y un complejo policianometálico, que preferiblemente contiene Fe(III) o Co(III), y poniendo en contacto el ligando orgánico, por ejemplo butanol terciario, con el complejo de cianuro bimetálico obtenido de esta manera y retirando el exceso de ligando disolvente. El catalizador complejo de cianuro dimetálico puede secarse después hasta un polvo, lo que permite su almacenamiento estable.

- 35 Preferiblemente, debido a su alta actividad probada y su sencillo manejo, el catalizador se prepara de acuerdo con el documento WO-A-01/72418 como una dispersión en una combinación de telómero de poliol de bajo peso molecular y catalizador.

La cantidad de catalizador que se va a usar depende en gran medida de la funcionalidad del iniciador y la funcionalidad y peso molecular deseados del poliéter poliol.

- 40 En general, la cantidad de catalizador usada está en el intervalo de 2 ppmp a 250 ppmp, calculada respecto al peso del producto obtenido, preferiblemente en el intervalo de 5 ppmp a 150 ppmp, más preferiblemente en el intervalo de 7 a 95 ppmp y, lo más preferiblemente, en el intervalo de 8 a 40 ppmp.

Se prevé que el catalizador puede ser un catalizador fijo o un catalizador suspendido (o dispersado). En el caso de un catalizador suspendido, el catalizador puede haberse aplicado sobre un soporte catalítico inerte.

El proceso de la presente invención puede realizarse a cualquier temperatura adecuada, por ejemplo en un intervalo de 60 a 180°C, preferiblemente a una temperatura de al menos 80°C, más preferiblemente al menos 95°C y, lo más preferiblemente, al menos 100°C. La temperatura es preferiblemente como máximo 150°C, más preferiblemente como máximo 140°C y, lo más preferiblemente, como máximo 130°C.

- 5 El proceso de la presente invención se realiza típicamente a presión atmosférica. Pueden aplicarse también presiones mayores, pero la presión normalmente no superará los 2000 kPa y preferiblemente es de 100 a 500 kPa.

El presente proceso puede funcionar en un modo discontinuo, semi-continuo (o semi-discontinuo) o continuo.

- 10 En el modo semi-continuo (o semi-discontinuo), el catalizador y el compuesto iniciador se añaden en primer lugar al reactor. Después se inicia la adición del óxido de alquileo. Una vez completada la adición del óxido de alquileo, existe un tiempo post-reacción.

En el modo continuo, el compuesto iniciador, el óxido de alquileo y el catalizador se alimentan continuamente, y el poliéter poliol obtenido se retira continuamente de la vasija del reactor.

La vasija del reactor puede ser cualquier vasija adecuada conocida en la técnica. Típicamente, comprenderá un reactor de tipo tanque.

- 15 La vasija del reactor estará equipada adecuadamente con un tubo de entrada, típicamente hacia la parte superior del reactor. Dicho tubo de entrada será adecuado para la adición de iniciador y catalizador a la vasija del reactor. La vasija del reactor estará equipada también con un tubo de salida para retirar material del sistema de reactor. Dicho tubo de salida típicamente estará situado hacia el fondo de la vasija del reactor.

- 20 En una realización preferida, el sistema de reactor comprenderá también un bucle de reciclado del que se retirará el material, preferiblemente del fondo del reactor, opcionalmente sometido a calentamiento o enfriamiento, y se devuelve a la vasija del reactor a través de un segundo dispositivo de entrada, preferiblemente situado cerca de la parte superior de la vasija del reactor. Puede separarse una corriente del bucle del reactor para procesamiento y/o purificación adicional del material en su interior. Si está presente un bucle de reciclado, el tubo de salida puede formar parte de o estar separado del bucle de reciclado.

- 25 La vasija del reactor está equipada con medios para agitar sus contenidos, en la que el medio de agitación comprende uno o más impulsores o en la que el medio de agitación comprende un chorro de la mezcla de reacción. En una realización de la invención, el medio de agitación comprende uno o más, preferiblemente dos o más, impulsores. Preferiblemente, dos o más impulsores verticalmente dentro de la vasija del reactor. Tales impulsores preferiblemente girarán alrededor de un único eje en el centro de la vasija del reactor.

- 30 En otra realización de la presente invención, el medio de agitación comprende una corriente de movimiento rápido o un chorro de la mezcla de reacción. Preferiblemente, dicho chorro se formará mediante una boquilla inyectora que comprende el segundo dispositivo de entrada del bucle de reciclado y el material que se va a devolver al reactor se hará pasar a través de la boquilla inyectora y, de esta manera, se devolverá a la vasija del reactor como un chorro de alta velocidad. En esta realización, el segundo dispositivo de entrada o boquilla inyectora está situado, 35 preferiblemente, en la parte superior de la vasija del reactor y está alineado para proporcionar un chorro orientado directamente hacia abajo.

- Puede estar presente cualquier medio de agitación adecuado, tabiques deflectores, placas de ruptura, y otros dispositivos relacionados, en el interior de la vasija del reactor para degradar adicionalmente el flujo de la mezcla de reacción y mejorar su mezclado. Preferiblemente, cuando se usa un chorro como medio de agitación, está presente 40 una placa de rotura en un punto en la vasija directamente en la trayectoria del flujo desde el chorro. Adecuadamente, dicha placa de rotura está en el fondo del reactor.

- 45 En la presente invención, el uno o más óxidos de alquileo se suministran a una mezcla que comprende el catalizador complejo de cianuro multimetálico y el compuesto iniciador a través de un dispositivo de entrada de alimentación que comprende un rociador. Adecuadamente, el rociador es un dispositivo que comprende aberturas u orificios de salida separados sustancialmente equitativamente a lo largo de su superficie.

El rociador está equipado con un conducto o tubería de entrada que suministra el uno o más óxidos de alquileo al rociador en un punto dentro del reactor.

- 50 El rociador puede tener cualquier forma o configuración y la elección de la forma o configuración dependerá de la forma o configuración de la vasija del reactor en el que está situado. Típicamente, para una vasija del reactor con una sección transversal sustancialmente circular, el rociador también será sustancialmente circular. Preferiblemente, el rociador tendrá forma de anillo. Más preferiblemente, el rociador comprenderá una pluralidad de pasajes anulares concéntricos.

El rociador está situado preferiblemente en la vasija del reactor en un punto de flujo considerablemente turbulento de los contenidos del reactor. Por ejemplo, el rociador puede estar situado ventajosamente de manera que un flujo de

entrada desde uno o más (preferiblemente todos) los orificios del rociador se cruza o se encuentra con un flujo del reactor producido por el medio de agitación. Tal intersección entre un flujo de entrada y un flujo del reactor producido por el medio de agitación (por ejemplo, uno o más impulsores y/o un chorro) conduce a una mezcla potenciada a cuenta de una mayor cizalla. Los flujos pueden cruzarse a cualquier ángulo adecuado; preferiblemente los flujos pueden cruzarse sustancialmente de forma ortogonal.

En la realización en la que el medio de agitación es uno o más impulsores, el rociador está situado adecuadamente directamente encima de un impulsor. Preferiblemente, el rociador está situado directamente por encima del fondo de los dos o más impulsores. En esta realización, se prefiere que los orificios en el rociador estén todos en el lado descendente del rociador, estando dirigido el flujo desde los orificios hacia el impulsor sobre el que está situado el rociador.

En otras realizaciones de la invención, los orificios pueden estar presentes en cualquier lado del rociador. Cuando el medio de agitación es un chorro, se prefiere que los orificios estén distribuidos uniformemente a lo largo del fondo y los laterales del rociador.

En una realización preferida de la presente invención, los orificios en el rociador son circulares y tienen un diámetro en el intervalo de al menos 1,5 mm, preferiblemente al menos 2,0 mm. Preferiblemente, el diámetro de los orificios es como máximo 5,0 mm, más preferiblemente, el diámetro de los orificios es como máximo 4,0 mm, aún más preferiblemente como máximo 3,0 mm.

El número de orificios presentes en el rociador dependerá del tamaño del reactor y de la presión del suministro de óxidos de alquileno. Para un reactor típico (por ejemplo, con un contenido del reactor en el intervalo de 25 a 75 toneladas), es adecuado que esté en el intervalo de 30 a 200 orificios en el rociador, más preferiblemente al menos 50, lo más preferiblemente al menos 65, más preferiblemente como máximo 150, lo más preferiblemente como máximo 125.

La caída de presión a través de los orificios debe ser suficientemente alta para proporcionar una alta velocidad al material que sale del rociador y asegurar un mezclado adecuado con la mezcla que comprende el compuesto iniciador y el catalizador.

Descripción detallada de los dibujos

La Figura 1 ilustra una realización de un sistema de reactor adecuado para la presente invención.

Una vasija (1) del reactor está equipada con dos o más impulsores (2). Se añaden el iniciador y el catalizador a la vasija del reactor a través de un tubo (3) de entrada. El material de reacción se retira de la vasija del reactor a través de un tubo (4) de salida. Se separa una corriente (5) de este material para procesamiento y/o purificación adicional. El resto del material retirado se recicla a través de un bucle (6) de reciclado y se devuelve a la vasija del reactor a través de un segundo dispositivo (7) de entrada. Se suministra(n) óxido(s) de alquileno (8) a la vasija del reactor a través de un conducto (9) de entrada conectado a un rociador (10), que está situado directamente por encima del impulsor inferior.

Ejemplos

Se realizaron cálculos teóricos para modelar los tiempos de mezclado de Lagrangian para diferentes métodos de inyección de óxido de alquileno.

Como ejemplos comparativos, se calcularon los tiempos de Lagrangian para el mezclado de óxido de propileno en una mezcla de reacción que comprende principalmente polioles usando una única o tres boquillas (con una presión diferencial de 3 bar). Los tiempos requeridos calculados para un 95% de mezclado fueron de 0,12 segundos (3 boquillas, 8,9 mm) y 0,2 segundos (1 boquilla, 15 mm).

Como un ejemplo de la invención, se realizaron los mismos cálculos usando un rociador (100 orificios de 2,5 mm, presión diferencial de 0,4 bar o menor). El tiempo calculado que se requería para un 95% de mezclado para este ejemplo fue de 0,03 segundos.

El tiempo de mezclado reducido requerido cuando se usaba un rociador daba como resultado un grado de mezclado más rápido y más completo. Tal mezclado mejorado puede conducir a un material con una distribución más estrecha del peso molecular y, por lo tanto, de menor viscosidad.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un poliéter poliol, comprendiendo dicho proceso polimerizar uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador complejo de cianuro multimetálico y un compuesto iniciador, en el que el proceso se lleva a cabo en una vasija del reactor equipada con medios para agitar sus contenidos, y el uno o más
5 óxidos de alquileo se suministran a una mezcla agitada que comprende el catalizador complejo de cianuro multimetálico y el iniciador a través de un dispositivo de entrada de alimentación, comprendiendo dicho dispositivo de entrada de alimentación un rociador, en el que el medio de agitación comprende uno o más impulsores o en el que el medio de agitación comprende un chorro de la mezcla de reacción.
2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el uno o más óxidos de alquileo se seleccionan entre el grupo
10 que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno y mezclas de los mismos.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el compuesto iniciador es un compuesto que tiene de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos.
4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el rociador está en forma de un anillo.
5. Un proceso según la reivindicación 4, en el que el rociador comprende una pluralidad de pasajes anulares
15 concéntricos.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los medios de agitación comprenden un impulsor para conferir energía de mezclado a los contenidos del reactor.
7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el rociador está situado de tal manera que un flujo de entrada desde uno o más orificios del rociador se cruza o se encuentra con un flujo del reactor
20 producido por los medios de agitación.
8. Un proceso según la reivindicación 1, en el que el medio de agitación comprende uno o más impulsores y en el que el rociador está situado directamente encima del uno o más impulsores más inferior/es.