

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 073**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2011** E 11382226 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016** EP 2543689

54 Título: **Método continuo para la síntesis de polioles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.01.2017

73 Titular/es:

REPSOL, S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES

72 Inventor/es:

ALMENA MUÑOZ, BEATRIZ;
RUBIO RODRÍGUEZ, CARLOS y
FERNÁNDEZ VILLAR, FÉLIX

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 599 073 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

Método continuo para la síntesis de polioles

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método para la producción continua de polioles.

10 **Antecedentes de la invención**

10 Durante muchos años se ha usado la oxialquilación catalizada por bases para preparar poliéter polioles de polioxialquilenos (también conocidos simplemente como "polioles"). En un procedimiento de este tipo, un iniciador de bajo peso molecular hidroxilado adecuado o molécula precursora, tal como propilenglicol o glicerina, se oxialquila con uno o más óxidos de alquilenos, tales como óxido de etileno u óxido de propileno, para formar un producto de poliéter poliol de polioxialquilenos. Se usan normalmente catalizadores fuertemente básicos tales como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en tales oxialquilaciones.

20 Durante la oxipropilación catalizada por bases, una reorganización competitiva de óxido de propileno a alcohol alílico genera especies monofuncionales que también se oxialquilan, produciendo una amplia gama de monoles de polioxialquilenos con pesos moleculares que oscilan entre el del propio alcohol alílico o sus oligómeros oxialquilados de bajo peso molecular y los monoles de poliéter de muy alto peso molecular. Además de ensanchar la distribución de pesos moleculares del producto, la generación continua de monoles disminuye la funcionalidad del producto. A medida que la oxipropilación avanza, la funcionalidad continúa disminuyendo y la tasa de crecimiento del peso molecular se ralentiza. Por estos motivos, el límite práctico superior para el peso equivalente del poliol de polioxipropileno catalizado por bases está justo por encima de 2.000 Da. Incluso a esos pesos equivalentes modestos, los productos se caracterizan por una funcionalidad real baja y una distribución de pesos moleculares ancha.

30 A comienzos de la década de los años 1960, se encontró que los complejos de cianuro dimetálicos ("DMC"), tales como los complejos glyme no estequiométricos de hexacianocobaltato de zinc, podían dar lugar a poliéter polioles de polioxipropileno con bajo contenido en monol, tal como refleja una insaturación en el intervalo de 0,018 a 0,020 meq/g. Esto representó una mejora considerable con respecto al contenido en monol que suele obtenerse mediante catálisis básica.

35 En la década de los años 1970, General Tire & Rubber Company, en la patente estadounidense n.º 3.829.505, describió la preparación de dioles, trioles, etc. de alto peso molecular, usando catalizadores de cianuro dimetálicos. Sin embargo, la actividad del catalizador, asociada con el coste del catalizador y la dificultad de eliminar los residuos de catalizador del producto de poliol, impidieron la comercialización de los productos.

40 En la década de los años 1980, resurgió el interés en tales catalizadores, y catalizadores mejorados con mayor actividad asociados con métodos mejorados de eliminación del catalizador permitieron la comercialización durante un corto periodo de tiempo. Sin embargo, la economía del proceso era marginal, y en muchos casos, las mejoras esperadas en los productos poliméricos debido a una funcionalidad superior y un peso molecular del poliol superior no se materializaron.

45 En la década de los años 1990, se desarrollaron catalizadores DMC con actividad mucho mayor a la hasta entonces posible. Esos catalizadores, descritos por ejemplo en las patentes estadounidenses n.ºs 5.470.813 y 5.482.908, permitieron la comercialización de poliéter polioles catalizados por DMC por parte de ARCO Chemical Company.

50 Tal como aprecian los expertos en la técnica, un inconveniente de la oxialquilación catalizada por DMC es la dificultad de usar iniciadores de bajo peso molecular en la síntesis de poliéter. La polioxialquilación de iniciadores de bajo peso molecular es generalmente lenta, y a menudo va acompañada de la desactivación del catalizador. Por tanto, en lugar de emplear moléculas iniciadoras de bajo peso molecular directamente, se preparan poliéter polioles de polioxialquilenos oligoméricos en un procedimiento separado mediante oxipropilación catalizada por bases de un precursor polihidroxilado de bajo peso molecular hasta pesos equivalentes en el intervalo de 200 Da a 700 Da o superior. A continuación tiene lugar la oxialquilación adicional hasta el peso molecular objetivo en presencia de catalizadores DMC. Sin embargo, los expertos en la técnica saben que las bases fuertes desactivan los catalizadores DMC. Por tanto, el catalizador básico usado en la preparación de poliéter poliol de polioxialquilenos oligomérico debe eliminarse mediante métodos tales como neutralización, adsorción, intercambio iónico y similares. Varios de tales métodos requieren filtración prolongada del poliol viscoso. Las etapas adicionales asociadas con la eliminación del catalizador del poliéter poliol de polioxialquilenos oligomérico pueden añadir un tiempo de procedimiento significativo, y por tanto un coste, al proceso global.

65 Es conocido que los catalizadores básicos no podían proporcionar un procedimiento continuo. La solución vino de un procedimiento continuo basado en DMC. La patente estadounidense n.º 5.777.177 y la solicitud internacional WO 98/03571 dan a conocer procedimientos mejorados caracterizados por la adición continua de iniciador ("CAOS")

5 durante la oxialquilación. En procedimientos discontinuos y semidiscontinuos, el precursor polihidroxiado de bajo peso molecular, por ejemplo, propilenglicol o dipropilenglicol, se añade de manera continua a medida que la polioxialquilación avanza en lugar de añadirse todo al inicio. Tal como los autores dan a conocer en el documento WO 98/03571, "los procedimientos discontinuos y procesos continuos son bastante distintos y no pueden equipararse". De hecho, para obtener el primer proceso industrial práctico en continuo para la síntesis de polioles usando DMC descrito en el documento WO 98/03571 habían pasado 40 años desde el descubrimiento de los primeros catalizadores DMC, y casi una década desde el primer procedimiento discontinuo viable comercialmente.

10 Aunque el procedimiento del documento WO 98/03571 fue un gran avance, aún quedaban problemas por resolver. Desafortunadamente, cuando la glicerina, un iniciador trifuncional ampliamente usado, se emplea en el procedimiento de adición continua de iniciador de tipo discontinuo, o bien en el procedimiento de adición continua de iniciador de tipo continuo, el catalizador DMC se desactiva gradualmente, y a menudo no puede obtenerse un poliéter del peso molecular deseado, a menos que se controlen de manera muy estricta los parámetros del proceso. Parece que en el intervalo de pesos moleculares bajo de aproximadamente 260 a 2500, cuando la razón de glicerina con respecto a óxido de propileno es más alta que cuando se preparan polioles de alto peso molecular, la glicerina y otros precursores polihidroxiados de bajo peso molecular pueden actuar como inhibidores y someter a tensiones al catalizador. Por tanto, se requiere un control estricto de la concentración del precursor polihidroxiado y de otras moléculas de bajo peso molecular. Además, estos procesos requieren una agitación muy alta. Se han concebido varios procedimientos para superar este problema, por ejemplo, una alternativa es acidificar el precursor polihidroxiado antes de la reacción y prevenir así la desactivación del catalizador DMC (por ejemplo, documentos US 6.077.978, EP 1 911 787 y EP 1 577 334). En estos procedimientos se sigue el proceso CAOS; tras iniciar el procedimiento se mezclan los reactivos en las proporciones apropiadas a una temperatura suficiente para que funcione un catalizador DMC, normalmente por encima de 100°C. Aunque estos procedimientos solucionan parcialmente el problema de la desactivación, aún presentan inconvenientes.

25 Otra solución alternativa al problema de la desactivación del catalizador sería usar un catalizador ácido para generar un poliéter polioliol de polioxialquilenol oligomérico. Por ejemplo, el documento US 5.391.722 (1995) describe una preparación discontinua de polioles en dos etapas, en la que la primera etapa comprende la reacción de óxido de propileno con un precursor polihidroxiado en presencia de un catalizador ácido. El poliéter polioliol de polioxialquilenol oligomérico obtenido de ese modo se hace reaccionar entonces con óxido de propileno adicional en presencia de DMC.

30 Por supuesto, el diseño de una versión continua de los procedimientos del documento US 5.391.722 sería sumamente deseable. Sin embargo, la catálisis ácida está asociada con la producción de impurezas cíclicas que disminuyen la calidad del producto final y se limita a la obtención de polioles de peso molecular bajo o medio. (Por ejemplo Chen *et al*, *Macromolecules*, 2003, 36, 5470-5481 o el documento US 2004/0010165 a nombre de Bayer Polymers LLC). Además, cuando se producen en condiciones continuas, los poliéter polioles de polioxialquilenol oligoméricos obtenidos presentan distribuciones de pesos moleculares anchas que a su vez deben dotar a los polioles de distribuciones de pesos moleculares anchas. Por tanto, desde 1995 no se ha descrito ningún procedimiento continuo usando un catalizador ácido para generar el iniciador.

Sumario de la invención

45 Tras una extensa investigación, los inventores han desarrollado un procedimiento continuo para la preparación de polioles que comienza con la producción en continuo de un poliéter polioliol de polioxialquilenol oligomérico mediante catálisis ácida. El procedimiento de la invención proporciona polioles finales que tienen características fisicoquímicas comparables (por ejemplo viscosidad o insaturación) a los obtenidos mediante proceso discontinuo, a pesar de la ancha distribución de pesos moleculares del poliéter polioliol de polioxialquilenol oligomérico intermedio. Sorprendentemente, el procedimiento continuo de la invención carece de los problemas que resultan de la presencia de impurezas cíclicas descritos en la bibliografía. Los inventores han encontrado también que el procedimiento es más robusto que otros procedimientos continuos conocidos y que la desactivación del catalizador DMC se reduce significativamente.

50 Por tanto, es un aspecto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de poliéter polioles de polioxialquilenol que comprende:

55 (i) hacer reaccionar de manera continua al menos un precursor polihidroxiado y al menos un óxido de alquilenol en presencia de al menos un catalizador ácido y, opcionalmente en presencia de un catalizador de complejo de cianuro dimetálico, a una temperatura inferior a la necesaria para activar dicho catalizador de complejo de cianuro dimetálico;

60 (ii) retirar de manera continua la mezcla que comprende el poliéter polioliol de polioxialquilenol oligomérico formado en la etapa anterior, añadir catalizador de complejo de cianuro dimetálico si se requiere y elevar la temperatura hasta la necesaria para activar el catalizador de complejo de cianuro dimetálico mientras se añade adicionalmente óxido de alquilenol o mezclas de óxidos de alquilenol; y

(iii) retirar de manera continua el poliéter polioliol de polioxialquileno final formado.

Los polioles son los materiales de partida para la síntesis de poliuretanos. Por tanto, un aspecto adicional de la invención es un método para la síntesis de poliuretanos que comprende la reacción entre un polioliol y un isocianato en el que dicho polioliol se ha preparado mediante el procedimiento continuo de la invención, y los poliuretanos obtenidos. Dicho método puede obtenerse siguiendo las condiciones generalmente conocidas en la técnica, tal como los documentos EP2256141, WO10020367A2, WO1001660, EP0010842, EP0035615 o EP0273099.

Un aspecto adicional aquí descrito es un poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico que puede obtenerse tras la etapa (i) del procedimiento de la invención. Este producto intermedio no muestra los problemas del poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico generado mediante catálisis ácida conocidos en la técnica anterior.

Un aspecto adicional de la invención es un poliéter polioliol de polioxialquileno que puede obtenerse tras la etapa (ii) del procedimiento de la invención. La generación de este poliéter polioliol de polioxialquileno final a partir de los oligómeros intermedios únicos generados mediante catálisis ácida proporciona un producto que difiere de los conocidos en la técnica.

Descripción detallada de la invención

Tras establecer las condiciones necesarias para iniciar el procedimiento continuo, el procedimiento de la invención comienza preparando un poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico con catálisis ácida. Las condiciones, concretamente la temperatura, en esta etapa son tales que el DMC, aunque pueda estar presente, se mantiene inactivo. En una realización preferida, la temperatura en la etapa (i) es inferior a 80°C. Normalmente, la temperatura en esta etapa es de entre 0 y 70°C, preferiblemente entre 30 y 60°C. En una realización adicional de la invención, la temperatura es de entre 45 y 55°C, más particularmente entre 45 y 50°C. Dichas temperaturas impiden la activación del DMC, pero también la descomposición del catalizador ácido.

Las condiciones en la segunda etapa son tales que el DMC se activa y por tanto la temperatura en la etapa (ii) se eleva normalmente por encima de 80°C, aunque cualquier temperatura suficiente para activar el catalizador está dentro del alcance de la invención. En una realización de la invención, la temperatura en la etapa (ii) es de entre 100 y 200°C, preferiblemente entre 100 y 160°C. En una realización adicional, la temperatura es de entre 120 y 150°C, más particularmente entre 130 y 145°C.

Por tanto, puede añadirse el DMC a la mezcla de reacción en la primera etapa. En la etapa (ii) se necesita el catalizador DMC para avanzar con la reacción y aumentar adicionalmente el peso molecular del poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico para obtener el poliéter polioliol de polioxialquileno final. Por tanto, en esta segunda etapa (ii) se añade el catalizador DMC si es necesario. Si se ha añadido el catalizador DMC en la primera etapa (i), puede ser necesario añadir catalizador DMC adicional en la segunda etapa (ii). Por otro lado, la cantidad de catalizador DMC añadida, si hay alguna, en la primera etapa (i) puede ser suficiente para avanzar con la segunda etapa (ii) sin añadir DMC adicional. El único requisito es que esté presente suficiente cantidad de catalizador DMC en la mezcla para la segunda etapa, independientemente de si se ha añadido en la etapa (i), etapa (ii) o ambas. En una realización de la invención, se añade el catalizador DMC en la etapa (i).

El precursor polihidroxiado puede ser cualquier molécula orgánica de bajo peso molecular que tenga dos o más hidrógenos reactivos. Precursores polihidroxiados típicos son etilenglicol; dietilenglicol; trietilenglicol; propilenglicol; dipropilenglicol; tripropilenglicol; 1,2-, 1,3- y 1,4-butilenglicoles; neopentilglicol; glicerina, trimetilolpropano; trietilolpropano; pentaeritritol, alfa-metilglucósido; hidroximetil-, hidroxietil- e hidroxipropilglucósidos; sorbitol, manitol; sacarosa; tetrakis[2-hidroxietil y 2-hidroxipropil]etilendiaminas; y otros iniciadores usados comúnmente. También son adecuados iniciadores monofuncionales tales como metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, 2-butanol, 2-etilhexanol y similares, así como fenol, catecol, 4,4'-dihidroxibifenilo o 4,4'-dihidroxi-difenilmetano. Según una realización de la invención, dicho precursor polihidroxiado es glicerina. Y una de las ventajas de la invención es que el procedimiento no requiere deshidratar la glicerina antes de su uso.

Aunque puede usarse prácticamente cualquier ácido orgánico o inorgánico en el procedimiento de la presente invención, los ácidos útiles incluyen, pero no se limitan a, los ácidos de Lewis. Ejemplos de ácidos de Lewis son los seleccionados del grupo que consiste en pentafluoruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, ácido trifluorometanosulfónico, éterato de trifluoruro de boro, ácido tetrafluorobórico y combinaciones de los mismos. En una realización particular, el ácido es ácido tetrafluorobórico.

La cantidad de ácido añadida en el procedimiento continuo de la invención es suficiente para permitir la catálisis ácida en la etapa (i), y no tanta como para interferir en la catálisis DMC de la etapa (ii). Cantidades a modo de ejemplo son de 100 ppm a 5.000 ppm, de 500 a 4.000 ppm o de 1.000 a 3.000 ppm. En una realización de la invención, se añade el ácido en disolución acuosa.

El proceso continuo de la invención permite la generación de polioles con una amplia gama de pesos moleculares que tienen distribuciones de pesos moleculares de buenas a aceptables. En una realización de la invención el poliéter polioliol de polioxialquileno final formado es superior a 1.500 Da.

En una realización de la invención, el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico formado en la etapa (i) tiene un peso molecular superior a 300. En una realización adicional entre 350 y 1.000 Da, preferiblemente entre 400 y 800 Da.

Los óxidos de alquileno útiles en el procedimiento de la invención incluyen, pero no se limitan a, óxido de etileno, óxido de propileno, oxetano, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclohidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y los óxidos de alquileno superior tales como los óxidos de alfa-alquileno C₅ - C₃₀. Se prefieren óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno u otro óxido de alquileno. Pueden usarse también otros monómeros polimerizables, por ejemplo, anhídridos y otros monómeros tal como se da a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 3.404.109, 3.538.043 y 5.145.883, cuyo contenido se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia a las mismas.

El procedimiento de la presente invención puede emplear cualquier catalizador de cianuro dimetálico (DMC). Los catalizadores de complejo de cianuro dimetálico son complejos no estequiométricos de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular y opcionalmente otros agentes complejantes con una sal de cianuro dimetálico, por ejemplo hexacianocobaltato de zinc. Los expertos en la técnica conocen catalizadores DMC adecuados. Los catalizadores DMC a modo de ejemplo incluyen los adecuados para la preparación de poliéter polioles de polioxialquileno de insaturación baja, tal como se da a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 3.427.256; 3.427.334; 3.427.335; 3.829.505; 4.472.560; 4.477.589; y 5.158.922, cuyo contenido se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia a las mismas. Los catalizadores DMC más preferidos en el procedimiento de la presente invención son los que pueden preparar poliéter polioles de insaturación "ultrabaja". Tales catalizadores se dan a conocer en las patentes estadounidenses n.ºs 5.470.813 y 5.482.908, 5.545.601, 6.689.710 y la solicitud de patente publicada estadounidense n.º 2004-0044240-A1, cuyo contenido se incorpora en el presente documento en su totalidad como referencia a las mismas. Se prefieren particularmente en el procedimiento de la invención los catalizadores de hexacianocobaltato de zinc preparados mediante los métodos descritos en la patente estadounidense n.º 5.482.908.

En una realización de la invención, el catalizador DMC es el preparado según el procedimiento descrito en la solicitud de patente europea EP11382156.5 presentada el 17 de mayo de 2011 con el título PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR CATALIZADORES DE CIANURO DIMETÁLICOS SUMAMENTE ACTIVOS Y SU USO EN LA SÍNTESIS DE POLIÉTER POLIOLES.

Se elige la concentración del catalizador DMC de modo que se asegure un buen control de la reacción de polioxialquilación en las condiciones de reacción dadas. La concentración de catalizador está preferiblemente en el intervalo de desde el 0,0005% en peso hasta el 0,1% en peso, más preferiblemente en el intervalo de desde el 0,001% en peso hasta el 0,1% en peso, lo más preferiblemente en el intervalo de desde el 0,001 hasta el 0,01% en peso, basándose en la cantidad de polioliol que va a producirse. El catalizador DMC puede estar presente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores citados.

El procedimiento de la invención puede tener lugar usando cualquier instalación adecuada para procedimientos continuos. En las diferentes etapas de la invención pueden usarse uno o más reactores. Dichos reactores pueden ser por ejemplo reactores de tanque agitado continuo (CSTR) o tubulares.

En una realización de la invención, el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico se produce en un primer CSTR, del que la mezcla que contiene el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico, el catalizador ácido y el catalizador DMC, se transfiere de manera continua a un segundo CSTR en el que el óxido de alquileno se añade de manera continua, de modo que se produce el poliéter polioliol de polioxialquileno final del peso molecular objetivo. Según una realización preferida, el tamaño del primer reactor en el que se genera el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico en condiciones ácidas es más pequeño que el del segundo reactor. Según esta realización, el reactor es de 1,5 a 10 veces más pequeño, preferiblemente entre 1,5 y 5.

Puede añadirse óxido de alquileno junto con un iniciador o un producto de oxialquilación de bajo peso molecular a diversos puntos a lo largo del reactor. En una realización de la invención, se mezcla previamente una alimentación de corriente que comprende el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico, el catalizador ácido y el catalizador DMC con la corriente de alimentación que comprende el óxido de alquileno anterior, y entonces se añade la mezcla de los cuatro materiales al reactor.

El procedimiento de la invención es mucho más productivo que el descrito en la patente estadounidense 5.391.722. Según una realización de la invención, la productividad es de 1,5 a 5 veces superior a la productividad en un procedimiento semidiscontinuo, más particularmente entre 2 y 4 veces superior, medido en kg/h en las mismas condiciones (tal como se mide en los ejemplos a continuación).

El procedimiento de la invención puede completarse adicionalmente mediante la "post-reacción" ("cooking-out") del poliéter polioliol de polioxialquileno final sin añadir óxido de alquileno adicional. Esta post-reacción puede efectuarse en

un reactor adicional. El poliéter polioliol de polioxialquileno final resultante puede filtrarse y/o purificarse según procedimientos conocidos por el experto en la técnica.

5 Tal como se usa en el presente documento, el término "continuo" significa un modo de adición de un reactivo relevante de tal manera que se mantiene una concentración eficaz del reactivo sustancialmente de manera continua. La adición continua del iniciador, por ejemplo, puede ser verdaderamente continua, o puede ser en incrementos muy próximos entre sí. No se apartaría del presente procedimiento añadir de forma incremental un reactivo, de tal manera que la concentración del material añadido disminuya hasta esencialmente cero durante algún tiempo antes de la siguiente adición incremental. La adición incremental del reactivo que no afecta sustancialmente a la naturaleza del producto es todavía "continua" tal como se usa ese término en el presente documento.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

Procedimiento semidiscontinuo (ejemplo comparativo)

20 Se dispone de un reactor Büchi de 2 litros de capacidad cargado con 200 g de glicerina. Se calienta hasta 50°C y se inicia la agitación, y una vez estabilizada la temperatura, se añaden 3 g de catalizador ácido (HBF₄, disolución acuosa al 50% en peso). Entonces, se alimenta un caudal de óxido de propileno al reactor (velocidad de caudal media = 6,4 g/min.), hasta que se cargan 1300 g de tal óxido. Tras la descarga del reactor, se obtiene un poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico de 700 Da.

25 Se usa el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico sintetizado en esta primera fase como material de partida para producir un polioliol con un peso molecular de 3.500 Da. Se describe el procedimiento seguido a continuación:

30 Se añaden 300 g del poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico ácido con un peso molecular de 700, sintetizado anteriormente con catálisis ácida, en un reactor Büchi de 2 litros. Se agita y se calienta a 140°C en atmósfera inerte. Se genera un vacío con borboteo de N₂ para eliminar la humedad del poliéter durante el tiempo necesario para lograr una humedad inferior a 100 ppm. Se añaden entonces 30 ppm de catalizador DMC, y se agita durante otros 10 minutos a vacío sin la necesidad de borboteo de N₂.

35 Se añaden entonces 45 g (15%) de óxido de propileno para activar el catalizador. Tras un periodo de tiempo, la presión baja abruptamente hasta el valor inicial, lo que será señal de que el catalizador ya se ha activado. Se realiza entonces la carga continua de la mezcla óxido de propileno/óxido de etileno hasta alcanzar el peso molecular deseado. Se alimenta el óxido de propileno a 140°C y sin que la presión absoluta supere 1,5 kg/cm². Una vez añadido todo el OP/OE, se deja que post-reaccione hasta que se alcance una presión constante. Finalmente, se retiran los monómeros residuales a vacío con borboteo de N₂ durante 30 minutos. El polioliol final obtenido (3.500 Da) tiene las siguientes propiedades: índice de hidroxilo = 48 mg de KOH/g, viscosidad = 782 cP, polidispersidad = 1,22, insaturación = 0,008 meq/g.

45 El tiempo total invertido en la preparación del polioliol en las fases descritas fue de 3,6 horas para obtener 1 kg de polioliol. Por tanto, la productividad del procedimiento es de 0,3 kg/h. Para proporcionar una comparación apropiada, se ha supuesto para obtener este valor que la cantidad total de poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico sintetizado en la primera fase (1500 g) se ha usado para producir 5 lotes (7500 g) de polioliol, con los tiempos de ciclo de la instalación de laboratorio.

Ejemplo 2

Arranque de la instalación para el procedimiento continuo

55 Se arranca el procedimiento continuo siguiendo técnicas conocidas por el experto en la técnica. En este caso, se parte de una instalación con tres reactores CSTR, el primero de ellos con una capacidad de 0,5 litros, y los otros dos con una capacidad de 1 litro cada uno.

60 Se cargan en el reactor 1, para iniciar el procedimiento, 67 g de glicerina y 2 g de catalizador ácido (HBF₄, disolución acuosa al 50% en peso). Se inicia la agitación y se calienta hasta 50°C. Una vez que se alcanza esta temperatura, comienza la adición continua de un óxido de propileno con una velocidad de caudal de 4 g/min. hasta alcanzar un peso molecular de 700 Da.

65 Se transfieren 200 g del poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico producido en el reactor 1 al reactor 2; se calienta a 140°C con agitación y un tiempo de vacío de 1 hora a 15 mbar y se mantiene con borboteo de nitrógeno. Se añade entonces el catalizador DMC (0,03 g) y se realiza la activación con una carga de óxido de propileno de 30 g. Una disminución abrupta de la presión indica que el catalizador DMC se ha activado adecuadamente. En este momento, se alimenta una mezcla de óxidos (óxido de propileno/óxido de etileno, 7:1) a una velocidad de caudal

continuo de 8 g/min. hasta alcanzar un peso molecular de producto de 3.500 Da. Se lleva a cabo el mismo procedimiento en el reactor 3 para activar el sistema.

Una vez realizadas estas etapas, la instalación está preparada para iniciar el funcionamiento en modo continuo. El procedimiento usado para la fabricación continua de un polioliol de 3.500 Da usando un poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico ácido como precursor, que se sintetiza también de manera continua, se indica en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 3

Procedimiento continuo de la invención

Se usan dos líneas de alimentación diferentes en el reactor 1, una para el óxido de propileno y otra línea adicional para la mezcla de glicerina/catalizador ácido (HBF₄)/catalizador DMC. Se elimina el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a una temperatura de 50°C y a una presión de 4 barg. Una vez fijadas estas condiciones, se hacen funcionar simultáneamente las bombas de los dos caudales de entrada. Se fijan las velocidades de caudal de suministro para proporcionar un tiempo de residencia de 225 minutos en el reactor 1. Se ajusta la razón del iniciador (glicerina) y óxido de propileno para producir un poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico de 700 Da. Las concentraciones de catalizador usadas son: 2.000 ppm de HBF₄ y 150 ppm de catalizador DMC con respecto al poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico producido.

El caudal de salida del reactor 1 se dirige de manera continua al reactor 2 que a su vez se alimenta con otra corriente con la mezcla de óxidos de alquileno (óxido de propileno/óxido de etileno, 7:1). En este reactor, se elimina también el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a 140°C y 4 barg. Se hace funcionar la bomba del caudal de suministro de óxido de alquileno al mismo tiempo que se inicia el funcionamiento en el reactor 1. Se fijan las velocidades de caudal para proporcionar un tiempo de residencia de 90 minutos en el reactor 2. Se ajusta la razón entre el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico y los óxidos de alquileno para producir un poliéter polioliol de polioxialquileno final de 3.500 Da.

Tras mantener el sistema funcionando durante 12 horas, se obtiene un poliéter polioliol de polioxialquileno final de 3.500 Da que tiene propiedades fisicoquímicas similares a las de la técnica anterior.

Teniendo en cuenta las velocidades de caudal de funcionamiento, se obtiene una velocidad de generación de poliéter polioliol de polioxialquileno final de 0,7 kg/h en la corriente de salida. Por tanto, la productividad asociada con este procedimiento es al menos 2 veces mayor que la obtenida en el ejemplo comparativo 1.

Ejemplo 4

Procedimiento continuo de la invención

Se produce de manera continua un poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico de 700 Da usando el reactor 1 del ejemplo 3 en las mismas condiciones (temperatura, presión, agitación, tiempo de residencia y adición de catalizador).

El caudal de salida del reactor 1 se dirige de manera continua al reactor 2 que a su vez se alimenta con otra corriente con la mezcla de óxidos de alquileno (óxido de propileno/óxido de etileno, 7:1). En este reactor, se elimina también el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a 140°C y 4 barg. Se hace funcionar la bomba del caudal de suministro de óxido de alquileno al mismo tiempo que se inicia el funcionamiento en el reactor 1. Se fijan las velocidades de caudal para proporcionar un tiempo de residencia de 120 minutos en el reactor 2. Se ajusta la razón entre el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico y los óxidos de alquileno para producir un polioliol de 2.660 Da.

El caudal de salida del reactor 2 se dirige de manera continua al reactor 3 que a su vez se alimenta con otro caudal con la mezcla de óxidos de alquileno (óxido de propileno/óxido de etileno, 7:1). En este reactor, se elimina también el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a 140°C y 4 barg. Se hace funcionar la bomba del caudal de suministro de óxido de alquileno al mismo tiempo que se inicia el funcionamiento en los reactores 1 y 2. Se fijan las velocidades de caudal para proporcionar un tiempo de residencia de 90 minutos en el reactor 3. Se ajusta la razón entre el poliéter polioliol de polioxialquileno de 2.660 Da y los óxidos de alquileno para producir un poliéter polioliol de polioxialquileno final de 3.500 Da.

Tras mantener el sistema funcionando durante 12 horas, se obtiene un polioliol de 3.500 Da que tiene propiedades fisicoquímicas similares a las de la técnica anterior.

Teniendo en cuenta las velocidades de caudal de funcionamiento, se obtiene una velocidad de generación de poliéter poliol de polioxialquileno final de 0,7 kg/h en la corriente de salida. Por tanto, la productividad asociada con este procedimiento es al menos 2 veces mayor que la obtenida en el ejemplo 1 y las propiedades del producto final son equivalentes.

5

Ejemplo 5

Procedimiento continuo de la invención

10 Se usan dos líneas de alimentación diferentes en el reactor 1, una para el óxido de propileno y otra línea adicional para la mezcla de glicerina/catalizador ácido (HBF₄). Se elimina el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a una temperatura de 50°C y a una presión de 4 barg. Una vez fijadas estas condiciones, se hacen funcionar simultáneamente las bombas de los dos caudales de entrada. Se fijan las velocidades de suministro de caudal para proporcionar un tiempo de residencia de 225 minutos en el reactor 1. Se ajusta la razón de glicerina y óxido de propileno para producir un poliéter poliol de polioxialquileno oligomérico de 700 Da. La concentración de catalizador usada es de 2.000 ppm de HBF₄ con respecto a este producto.

15

20 El caudal de salida del reactor 1 se dirige de manera continua al reactor 2, en el que se usan dos líneas más de alimentación, una para la mezcla de óxidos de alquileno (óxido de propileno/óxido de etileno, 7:1), y otra línea de recirculación para añadir el catalizador DMC (30 ppm con respecto al poliéter poliol de polioxialquileno final). En este reactor, se elimina también el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a 140°C y 4 barg. Se hace funcionar la bomba de suministro del caudal de óxido de alquileno al mismo tiempo que se inicia el funcionamiento en el reactor 1. Se fijan las velocidades de caudal para proporcionar un tiempo de residencia de 120 minutos en el reactor 2. Se ajusta la razón entre el poliéter poliol de polioxialquileno oligomérico y los óxidos de alquileno para producir un poliéter poliol de polioxialquileno de 2.660 Da.

25

30 El caudal de salida del reactor 2 se dirige de manera continua al reactor 3 que a su vez se alimenta con otra corriente con la mezcla de óxidos de alquileno (óxido de propileno/óxido de etileno, 7:1). En este reactor, se elimina también el calor de reacción generado durante la polioxialquilación por medio de un circuito de refrigeración interno. La operación se lleva a cabo con agitación, a 140°C y 4 barg. Se hace funcionar la bomba del caudal de suministro de óxido de alquileno al mismo tiempo que se inicia el funcionamiento en los reactores 1 y 2. Se fijan las velocidades de caudal para proporcionar un tiempo de residencia de 90 minutos en el reactor 3. Se ajusta la razón entre el poliéter poliol de polioxialquileno de 2.660 Da y los óxidos de alquileno para producir un poliéter poliol de polioxialquileno final de 3.500 Da.

35

40 Tras mantener el sistema funcionando durante 12 horas, se obtiene un poliéter poliol de polioxialquileno final de 3.500 Da que tiene propiedades fisicoquímicas similares a las de la técnica anterior.

40

Teniendo en cuenta las velocidades de caudal de funcionamiento, se obtiene una velocidad de generación de poliéter poliol de polioxialquileno final de 0,7 kg/h en la corriente de salida. Por tanto, la productividad asociada con este procedimiento es al menos 2 veces mayor que la obtenida en el ejemplo 1 y las propiedades del producto final son equivalentes.

45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para la preparación de poliéter polioles de polioxialquileno que comprende:
5 (i) hacer reaccionar de manera continua al menos un precursor polihidroxiado y al menos un óxido de alquileno en presencia de al menos un catalizador ácido y, opcionalmente en presencia de un catalizador de complejo de cianurodimetálico, a una temperatura inferior a la necesaria para activar dicho catalizador de complejo de cianurodimetálico;
10 (ii) retirar de manera continua la mezcla que comprende el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico formado en la etapa anterior, añadir a dicha mezcla catalizador de complejo de cianuro dimetálico si se requiere, y elevar la temperatura hasta la necesaria para activar el catalizador de complejo de cianuro dimetálico mientras se añade óxido de alquileno adicional o mezclas de óxidos de alquileno; y
15 (iii) retirar de manera continua el poliéter polioliol de polioxialquileno final formado, con la condición de que, si se añade un catalizador de complejo de cianuro dimetálico en la etapa (i), la etapa (ii) o ambas, haya cantidad suficiente de catalizador de complejo de cianuro dimetálico para obtener el poliéter polioliol de polioxialquileno final a partir del poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura en la etapa (i) es inferior a 80°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la temperatura en la etapa (i) es de entre 0 y 70°C.
- 20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura en la etapa (i) es de entre 30 y 60°C.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la temperatura en la etapa (ii) es superior a 80°C.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la temperatura en la etapa (ii) es de entre 100 y 200°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la temperatura en la etapa (ii) es de entre 100 y 160°C.
- 30 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho precursor polihidroxiado es glicerina.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en pentafluoruro de antimonio, pentacloruro de antimonio, ácido trifluorometanosulfónico, eterato de trifluoruro de boro, ácido tetrafluorobórico y combinaciones de los mismos.
- 35 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico formado en la etapa (i) tiene un peso molecular superior a 300.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico formado en la etapa (i) tiene un peso molecular comprendido entre 350 y 1.000 Da.
- 45 12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el poliéter polioliol de polioxialquileno oligomérico formado en la etapa (i) tiene un peso molecular comprendido entre 400 y 800 Da.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el peso molecular del poliéter polioliol de polioxialquileno final formado es superior a 1.500 Da.
- 50 14. Poliéter polioliol de polioxialquileno obtenible tras la etapa (ii) del procedimiento definido en la reivindicación 1.
15. Método para la síntesis de poliuretanos que comprende la reacción entre un poliéter polioliol de polioxialquileno obtenible mediante el procedimiento continuo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 y un isocianato.
- 55 16. Poliuretano obtenible mediante el método definido en la reivindicación 15.