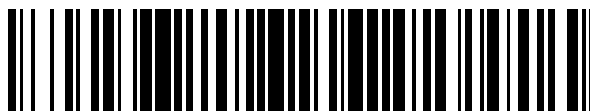


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 555**

51 Int. Cl.:

C08G 65/10 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2014 PCT/US2014/024141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14159551**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2014 E 14775387 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2970583**

54 Título: **Procedimiento continuo mejorado para la producción de poliésteres de bajo peso molecular con un catalizador de DMC**

30 Prioridad:
14.03.2013 US 201313826394

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.11.2018

73 Titular/es:
**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:
**REESE, JACK R. y
WEBB, PAUL**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 690 555 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 continuo mejorado para la producción de poliéteres de bajo peso molecular con un catalizador de DMC

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo mejorado para la producción de polioles de poliéter de bajo peso molecular. El presente procedimiento continuo polimeriza un óxido de alquileo con un compuesto de partida en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble.

10 La preparación de polioles de polioxialquileo mediante catalizadores de cianuro de metal doble (DMC, por sus siglas en inglés) es conocida y se describe, por ejemplo, en las Patentes de los EE.UU. 5.689.012, 5.777.177 y 5.919.988. Los polioles de polioxialquileo producidos mediante catálisis con DMC se caracterizan por baja insaturación y baja polidispersidad (es decir, un intervalo de peso molecular estrecho). Una ventaja de los catalizadores de cianuro de metal doble es que no promueven el reordenamiento de óxido de propileno en alcohol propenílico que actúa como iniciador monofuncional en la polimerización de óxido de propileno. La presencia de alcohol propenílico promueve la formación de monoalcoholes que son una impureza en el procedimiento.

15 Otra ventaja de los catalizadores de cianuro de metal doble incluye la capacidad de dejar el residuo del catalizador en el producto. Esto da como resultado un menor coste de producción, puesto que los residuos de catalizador no tienen que extraerse o retirarse de otro modo del poliol de polioxialquileo antes de su uso.

20 Si bien los catalizadores de cianuro de metal doble proporcionan numerosas ventajas en la preparación de polioles de polioxialquileo, existen, desafortunadamente, algunas desventajas para este tipo de catálisis. Véanse las Patentes de los EE.UU. 5.777.177, 6.077.978 y 7.919.575. Estas desventajas incluyen la tendencia del catalizador a desactivarse en presencia de altas concentraciones de grupos hidroxilo, la incapacidad de polimerizar en presencia de iniciadores de bajo peso molecular tales como glicerina y el hecho de que, además del producto deseado, los catalizadores de DMC producen una pequeña cantidad de un polímero de peso molecular muy alto (es decir, un PM de al menos 100.000 y superior). Este polímero de alto peso molecular se denomina habitualmente cola de alto peso molecular. La cola de alto peso molecular provoca dificultades con el procedimiento de formación de espuma cuando se hace reaccionar un poliol con un poliisocianato para la producción de una espuma de poliuretano.

30 A lo largo de los años se han realizado numerosos esfuerzos para mejorar y prolongar la catálisis con cianuro de metal doble para permitir la oxialquilación eficaz de compuestos de partida de bajo peso molecular tales como glicerina, y para la producción de polioles de polioxialquileo de bajo peso molecular. En particular, la Patente de los EE.UU. 6.077.978 describe la polioxialquilación directa de glicerina con un catalizador de DMC en la que la desactivación del catalizador se reduce mediante i) la acidificación del compuesto de partida de bajo peso molecular sensible al ácido antes de introducir el compuesto de partida sensible al ácido en el reactor; ii) el tratamiento del compuesto de partida de bajo peso molecular sensible al ácido con una cantidad eficaz de una sustancia reactiva a bases o absorbente de bases distinta de un ácido antes de introducir el compuesto de partida de bajo peso molecular en el reactor; y iii) la adición de una cantidad eficaz de un ácido para evitar la desactivación del catalizador en el reactor en el que el ácido no está contenido en una corriente de alimentación que contiene compuesto de partida de bajo peso molecular sensible al ácido.

40 La Patente de los EE.UU. 7.919.575 describe un procedimiento de polioxialquilación que usa un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) en el que el compuesto de partida de bajo peso molecular se acidifica con al menos uno de un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico, en el que el ácido está presente en una cantidad mayor que la necesaria para neutralizar la basicidad del compuesto de partida de bajo peso molecular. Normalmente, el ácido está presente en una cantidad superior a 100 ppm, basada en el peso del compuesto de partida. Este procedimiento permite el uso de una cantidad menor de catalizador y permite que se usen compuestos de partida de bajo peso molecular en el procedimiento sin desactivación del catalizador.

45 Otro procedimiento para la producción de poliéteres usando catalizadores de DMC se describe en la Solicitud de Patente Publicada de los EE.UU. 2008/0021191. Este procedimiento usa de 5 a 1000 ppm de un catalizador de cianuro de metal doble en la reacción de oxialquilación y requiere que el compuesto de partida de bajo peso molecular tenga un peso molecular promedio numérico de menos de 300 Dalton, contenga de 200 a 5000 ppm de agua y se acidifique con de 10 a 2000 ppm de al menos uno de un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico. La adición del ácido al compuesto de partida de bajo peso molecular que contiene un contenido de agua relativamente alto minimiza y/o evita la desactivación del catalizador debido al agua.

55 La Patente de los EE.UU. 6.359.101 también describe un procedimiento para la preparación de polioles de poliéter a partir de catalizadores de cianuro de metal doble. En este procedimiento, se polimeriza un epóxido en presencia de catalizador de DMC y un primer compuesto de partida añadido de forma continua. El epóxido y el primer compuesto de partida se añaden de forma continua al reactor en una primera etapa para la producción de un intermedio. El intermedio de poliol se hace reaccionar después con epóxido adicional y, opcionalmente, catalizador de DMC adicional y un segundo compuesto de partida para la producción de un poliol de poliéter. Los compuestos de partida adecuados incluyen: 1,6-hexanodiol, ciclohexano dimetanol, bis-hidroxietyl hidroquinona y bishidroxietyl resorcinol.

Además, la relación molar de epóxido a primer compuesto de partida total es de al menos 3:1 y el primer compuesto de partida añadido en la primera etapa tiene un nivel de impureza (de cantidad total de agua, propilenglicol y residuos de base neutralizada) de menos de 100 ppm en peso. El documento WO 2011/075333 A1 desvela un procedimiento para polimerizar de forma continua un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de metal doble para formar un poliol de poliéter, comprendiendo el procedimiento una etapa de reacción adicional no isotérmica del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla.

La Solicitud en trámite junto con la presente de los EE.UU. con el Número de Serie 13/528.909 presentada el 21 de junio de 2012 se refiere a un procedimiento para la preparación de polioles de polioxialquilen poliéter de bajo peso molecular en un procedimiento continuo en el que un compuesto de partida de bajo peso molecular se alcoxila en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble en el que la reacción de oxialquilación se mantiene a una temperatura suficientemente alta para evitar la desactivación del catalizador, incluso en presencia de altos niveles de compuestos de partida de bajo peso molecular.

La presente invención permite la preparación de polioles de polioxialquilen poliéter de bajo peso molecular mediante un procedimiento continuo en el que un compuesto de partida de bajo peso molecular se alcoxila en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble manteniendo cuidadosamente la presión durante la reacción de oxialquilación a 310 a 379 kPa (de 45 a 55 psia) para evitar la desactivación del catalizador, incluso en presencia de altos niveles de compuestos de partida de bajo peso molecular. Las ventajas de la presente invención incluyen la producción eficiente y sostenible de productos de bajo peso molecular útiles en aplicaciones de poliuretano. La presente invención también proporciona un medio eficiente y sostenible para la producción de productos de poliéter de bajo peso molecular que son útiles como compuestos de partida para productos de poliéter de mayor peso molecular. La presente invención hace posible la producción de poliéteres de bajo peso molecular a concentraciones optimizadas de catalizador de DMC. Un experto en la materia reconocerá que un procedimiento continuo es más eficiente que un procedimiento discontinuo o semicontinuo utilizado normalmente para fabricar productos de poliéter de bajo peso molecular y/o compuestos de partida de poliéter.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la producción de polioles de polioxialquilen poliéter. Estos polioles de polioxialquilen poliéter tienen un contenido de hidroxilos de desde el 3,4 hasta el 12,1 % en peso. En este procedimiento continuo:

- (1) se establecen condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC);
- (2) se introducen de forma continua óxido de alquileo y un compuesto de partida de bajo peso molecular (peso molecular promedio en número de 50 a 250, preferentemente de 50 a 230, más preferentemente de 50 a 200 y mucho más preferentemente de 50 a 100) en el reactor de oxialquilación continua; y
- (3) se recupera un poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua.

En este procedimiento, la presión en el reactor de oxialquilación continua durante la reacción de oxialquilación se mantiene a una presión suficientemente alta (preferentemente al menos a 310 kPa (45 psia) y más preferentemente al menos 331 kPa (48 psia)) para evitar la desactivación del catalizador de DMC. La concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene en un nivel del 1 al 3 % (preferentemente del 1 al 2 %) en peso y el contenido de hidroxilos del contenido del reactor se mantiene al 3,4 al 12,1 % en peso.

El poliol de poliéter parcialmente oxialquilado recuperado del reactor de oxialquilación continua puede hacerse reaccionar adicionalmente hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca al 0,001 % o menos (preferentemente, al 0,0005 % o menos) en peso, en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce isotérmicamente.

La presente invención también se refiere a un procedimiento continuo para la producción de un poliol de polioxialquilen poliéter que tiene un índice de OH de 112 a 400 (preferentemente de 200 a 375) en el que:

- (1) se establecen condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua mantenido a una presión de 310 a 379 kPa (45 a 55 psia) en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC);
- (2) se introducen de forma continua dentro del reactor óxido de alquileo y un compuesto de partida de bajo peso molecular que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso molecular promedio en número de 50 a 250 (preferentemente de 50 a 230, más preferentemente de 50 a 200 y mucho más preferentemente de 50 a 100);
- (3) se recupera un poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; y
- (4) se hace reaccionar adicionalmente el poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua, formando de este modo el poliol de polioxialquilen poliéter que tiene un índice de OH de 112 a 400 (preferentemente de 200 a 375), en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce isotérmicamente.

Una realización particularmente preferida de la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un poliol de polioxialquilen poliéter mediante la polimerización continua de un óxido de alquileo en presencia de

un catalizador de polimerización de cianuro de metal doble (DMC) para formar un polioli de poliéter que tiene un contenido de hidroxilos del 3,4 al 9,1 % en peso en el que:

- 5 (1) un compuesto iniciador que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115 y al menos un óxido de alquileo se alimentan a un reactor continuo mantenido a una presión de 310 a 379 kPa (de 45 a 55 psia) que contiene un catalizador de cianuro de metal doble y se extrae una mezcla parcialmente polimerizada del reactor continuo
- 10 en el que la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel del 1 al 3 % (preferentemente del 1 al 2 %) en peso y el contenido de hidroxilos del contenido del reactor se mantiene en el 3,4 al 9,1 % en peso, y
- (2) en una etapa posterior, la mezcla parcialmente polimerizada que se extrae del reactor en (1) se deja reaccionar hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca al 0,001 % o menos (preferentemente al 0,0005 % o menos) en peso, en la que dicha reacción adicional del polioli de poliéter
- 15 parcialmente oxialquilado se produce isotérmicamente.
- en el que la relación de formación en la etapa a) es de 6,1 a 16,2 y la relación de formación total de 6,1 a 16,2 y en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa b) aumenta hasta 24 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

Descripción detallada de la invención

20 La presente invención se describirá ahora con fines de ilustración. Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, índices de OH, funcionalidades, etc. en la memoria descriptiva han de entenderse como modificados por el término "".

Como se usan en el presente documento, todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número a menos que se especifique lo contrario.

25 El procedimiento continuo que se describe en el presente documento es adecuado para la producción de polioles de polioxialquilen poliéter. Estos polioles de polioxialquilen poliéter se caracterizan por tener un contenido de hidroxilos del 3,4 al 12,1 % en peso, basado en el 100 % en peso de polioles de polioxialquilen poliéter. Los polioles de polioxialquilen poliéter producidos mediante este procedimiento también pueden describirse como que normalmente tienen un índice de OH de al menos 112 y preferentemente de al menos 200. Estos polioles de polioxialquilen poliéter también tienen normalmente un índice de OH inferior o igual a 400, y preferentemente inferior o igual a 375.

30 Los polioles de polioxialquilen poliéter también pueden tener un índice de OH que oscila entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive, tal como, por ejemplo, de al menos 112 a inferior o igual a 400 y, preferentemente, de al menos 200 a inferior o igual a 375.

Como es sabido por un experto en la materia, los índices de OH de 112 a 400 corresponden a pesos equivalentes de 500 a 140, respectivamente; y los índices de OH de 200 a 375 corresponden a pesos equivalentes de 280 a 150, respectivamente.

35 Además, la conversión del índice de OH en el contenido de hidroxilos y del contenido de hidroxilos en el índice de OH se calcula fácilmente y es determinada fácilmente por un experto en la materia. Un polioli de poliéter polioxialquilado que tiene un índice de OH de 112 tendrá un contenido de hidroxilos del 3,4 % en peso y un polioli de poliéter polioxialquilado que tiene un índice de OH de 400 tendrá un contenido de hidroxilos del 12,1 % en peso.

40 Los polioles de polioxialquilen poliéter preparados mediante el procedimiento reivindicado en el presente documento tienen normalmente un contenido de hidroxilos de al menos el 3,4 %, preferentemente al menos el 6 % y más preferentemente al menos el 7 % en peso. Estos polioles de polioxialquilen poliéter también tienen normalmente un contenido de hidroxilos inferior o igual al 12,1 %, preferentemente inferior o igual al 11,4 %, más preferentemente inferior o igual al 10,6 % y mucho más preferentemente inferior o igual al 9,1 % en peso. Los polioles de polioxialquilen poliéter pueden tener un contenido de hidroxilos que oscila entre cualquier combinación de estos

45 valores superior e inferior, inclusive, por ejemplo, del 3,4 % al 12,1 %, preferentemente del 6 % al 11,4 %, más preferentemente del 7 % al 10,6 % y mucho más preferentemente del 7 % al 9,1 % en peso, basado en el 100 % en peso de los polioles de polioxialquilen.

50 Los catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) adecuados que se han de usar en el procedimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, cualquier catalizador de DMC conocido. Estos incluyen los catalizadores de DMC tanto cristalinos como sustancialmente no cristalinos (es decir, sustancialmente amorfos). Se conocen catalizadores de DMC cristalinos y se describen en, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. 5.158.922, 4.477.589, 3.427.334, 3.941.849 y 5.470.813. Se conocen catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) que presentan un carácter sustancialmente no cristalino (es decir, son sustancialmente amorfos) y se describen en, por ejemplo, las Patentes de los EE.UU. 5.482.908 y 5.783.513.

55 Los catalizadores desvelados en las Patentes de los EE.UU. 5.482.908 y 5.783.513 difieren de otros catalizadores de DMC debido a que estos catalizadores presentan una morfología sustancialmente no cristalina. Además, estos catalizadores se basan en una combinación de ligandos, tales como alcohol t-butílico y un ligando polidentado (polioli

de óxido de polipropileno). Los hexacianocobaltatos de cinc son catalizadores de DMC preferidos. Los catalizadores de DMC preferidos son los catalizadores sustancialmente amorfos.

La concentración de catalizador de DMC en el procedimiento de la invención se elige para garantizar un buen control de la reacción de polioxialquilación en las condiciones de reacción dadas. La concentración de catalizador está preferentemente en el intervalo de 15 ppm a 200 ppm, más preferentemente en el intervalo de 20 ppm a 150 ppm, mucho más preferentemente en el intervalo de 30 a 120 ppm, basada en el peso del polioli de poliéter producido. Los catalizadores de DMC cristalinos y sustancialmente no cristalinos pueden estar presentes en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, inclusive los valores citados.

Los compuestos de partida de bajo peso molecular adecuados incluyen compuestos que tienen una funcionalidad de al menos 2 hasta 8 y, preferentemente, de 2 a 6, y que tienen un peso equivalente de hasta 115 y preferentemente de hasta 100. Los compuestos de partida adecuados incluyen, pero no se limitan a, monoles C₃-C₅, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, agua, glicerina, sorbitol, etc. También pueden utilizarse mezclas de iniciadores monoméricos o sus oligómeros oxialquilados.

Son compuestos de partida preferidos propilenglicol y glicerina. La glicerina es el compuesto iniciador más preferido.

Los compuestos de partida también pueden denominarse iniciadores.

Los compuestos de partida de bajo peso molecular adecuados también pueden describirse como compuestos que tienen la funcionalidad descrita anteriormente y un peso molecular promedio en número inferior o igual a 250, preferentemente inferior o igual a 230, más preferentemente inferior o igual a 200 y mucho más preferentemente inferior o igual a 100. Normalmente, el compuesto de partida tiene un peso molecular promedio en número de al menos 50.

Los óxidos de alquileo útiles la presente invención incluyen, pero sin limitación, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorohidrina, óxido de ciclohexeno y óxido de estireno. Se prefieren el óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno, preferentemente a una relación de 85:15 y más preferentemente a una relación de 90:10, para su uso en la presente invención. Otros óxidos de alquileo mezclados con óxido de propileno también pueden ser útiles en los procedimientos de la invención. El óxido de propileno solo es el óxido de alquileo más preferido.

En el procedimiento de la invención, las condiciones de oxialquilación se establecen en el reactor continuo cargando un polioli de poliéter que contiene un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) en el reactor continuo, preferentemente un reactor de tanque agitado continuo. El polioli de poliéter debe contener de 30 a 120 ppm de catalizador de DMC. Una vez que el polioli de poliéter que contiene catalizador de DMC se ha cargado en el reactor, el contenido del reactor se calienta lentamente a una temperatura de 135 °C y preferentemente al menos 140 °C. Una vez que el reactor y el contenido se calientan, se carga una carga inicial de un óxido de alquileo, preferentemente óxido de propileno, en el reactor durante un período de tiempo de 5 a 10 minutos. Dentro de un corto período de tiempo, es decir, de 5 a 10 minutos, la presión en el reactor disminuirá, lo que indica que el catalizador de DMC se ha activado.

Una vez que se activa el catalizador de DMC, se inicia una corriente de alimentación de al menos un óxido de alquileo (preferentemente óxido de propileno) y se alimenta de forma continua al reactor. Además, se inicia una corriente de alimentación separada de un compuesto de partida de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 50 a 250 (o uno de los posibles intervalos descritos en el presente documento) y se alimenta de forma continua al reactor. La corriente de alimentación del compuesto de partida de bajo peso molecular también contiene normalmente catalizador de DMC en una cantidad de 130 a 2000 ppm, dependiendo del índice de hidroxilos del producto final y la concentración de catalizador final deseada. Un procedimiento alternativo para la adición del catalizador es tener una 3ª corriente que contiene una carga de catalizador del 1 al 2 % en peso, ya sea el compuesto de partida de bajo peso molecular o un poliéter de bajo peso molecular. En este procedimiento alternativo, la 2ª corriente contiene un compuesto de partida de bajo peso molecular y está libre de catalizador de DMC; y la 1ª corriente comprende el óxido de alquileo.

La oxialquilación se realiza en el reactor que se mantiene a una presión suficiente para evitar la desactivación del catalizador de DMC. Preferentemente, esta presión es de al menos 310 kPa (45 psia) y más preferentemente de al menos 331 kPa (48 psia). La presión máxima en el reactor es preferentemente de 379 kPa (55 psia), pero más preferentemente de 359 kPa (52 psia) y mucho más preferentemente de 345 kPa (50 psia). La oxialquilación en el reactor puede realizarse a una presión entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive. La reacción de oxialquilación continúa durante 4 tiempos de residencia o más y, preferentemente, 6 tiempos de residencia o más, manteniendo al mismo tiempo un diferencial de temperatura positivo entre la temperatura de reacción y la temperatura del bucle de enfriamiento/calentamiento indicando de este modo una reacción exotérmica que requiere enfriamiento. Durante la oxialquilación, la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene en un nivel del 1 al 3 %, preferentemente del 1 al 2 %, en peso, basada en el peso total del contenido del reactor, y el contenido de hidroxilos del contenido del reactor se mantiene en el intervalo del 3,4 al 12,1 % en peso (o cualquiera de los otros intervalos adecuados de contenido de hidroxilos),

basado en el 100 % en peso del contenido del reactor.

La temperatura a la que se realiza la reacción de oxialquilación es generalmente de 120 a 160 °C, preferentemente de 125 a 150 °C, mucho más preferentemente de 130 a 140 °C.

5 La recuperación del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua es preferentemente continua, pero puede ser intermitente en algunas realizaciones. La temperatura y la presión a la que reacciona adicionalmente el poliol de poliéter parcialmente oxialquilado pueden aumentar durante esta etapa debido a la reacción exotérmica del óxido de alquileo residual en el extremo de las cadenas de polímero. En este punto del procedimiento, se aplica un enfriamiento externo mínimo o nulo. Además, normalmente no es necesario calentar esta parte del procedimiento debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización que se produce en ella. En general, la temperatura de la mezcla de reacción que entra en esta etapa del procedimiento es de al menos 140 °C o superior y, preferentemente, de al menos 160 °C o superior. La temperatura de la mezcla de reacción que entra en esta etapa también es normalmente inferior o igual a 220 °C.

15 Además, la mezcla de reacción en esta etapa o parte del procedimiento puede aumentar la temperatura en hasta 35 °C como resultado de la polimerización exotérmica. Generalmente, sin embargo, el aumento de temperatura de esta mezcla de reacción es más normalmente de 10 °C a 25 °C. En una realización preferida, el aumento de temperatura de la mezcla de reacción aumenta hasta 24 °C debido a la polimerización exotérmica.

20 El poliol de poliéter parcialmente completado (es decir, oxialquilado) se retira de forma continua del reactor líquido completo a través de un regulador de contrapresión. Se deja reaccionar adicionalmente al poliol de poliéter parcialmente oxialquilado hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla de reacción se reduce al 0,001 % o menos, preferentemente al 0,0005 % o menos, en peso. El producto final normalmente contiene pequeñas cantidades de residuos de catalizador, es decir, inferiores o iguales a 100 ppm, más preferentemente inferiores o iguales a 50 ppm; pequeñas cantidades del compuesto iniciador o alcoxilatos de bajo peso molecular del mismo; y pequeñas cantidades de otras impurezas orgánicas y agua. Como se sabe en la producción de polioles de poliéter polioxialquilados, los compuestos volátiles pueden retirarse por evaporación instantánea o pueden extraerse de los polioles, y los residuos de catalizador pueden permanecer en el producto o pueden retirarse. La humedad puede retirarse mediante la extracción de los polioles.

25 Se prefiere que los polioles de poliéter parcialmente oxialquilados reaccionen adicionalmente en un reactor tubular. Esto se produce normalmente haciendo pasar el poliol de poliéter parcialmente oxialquilado a través de un reactor tubular que se calienta con vapor de agua para mantener una temperatura alta de 145 °C para la reacción del óxido de alquileo restante.

30 Las relaciones de formación mínimas para el reactor de oxialquilación continua son normalmente de al menos 4,6, preferentemente al menos 4,9, más preferentemente al menos 5,2 y mucho más preferentemente al menos 6,1. Las relaciones de formación máximas para el reactor de oxialquilación continua son normalmente inferiores o iguales a 16,2, preferentemente inferiores o iguales a 9,1 y más preferentemente inferiores o iguales a 7,9. Las relaciones de formación para el reactor de oxialquilación continua pueden oscilar entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive, tal como, por ejemplo, de al menos 4,6 a inferior o igual a 16,2, preferentemente de al menos 4,9 a inferior o igual a 9,1, y más preferentemente de al menos 5,2 a inferior o igual a 7,9. Estas mismas relaciones de formación también son adecuadas para el procedimiento general. Se prefiere en particular usar una relación de formación de 5,2 a 7,9 cuando la glicerina es el compuesto de partida de bajo peso molecular. Otra relación de formación preferida para la invención oscila de al menos 6,1 a inferior o igual a 16,2.

35 De acuerdo con la presente invención, se prefiere que el compuesto de partida de bajo peso molecular se acidifique con una pequeña cantidad de un ácido adecuado como se describe, por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. 6.077.978 y en la Patente de los EE.UU. 7.919.575. El ácido puede ser cualquier ácido mineral prótico inorgánico o ácido orgánico que se sepa que es adecuado como se describe en la técnica. Normalmente, la cantidad de ácido que se ha de añadir al compuesto de partida de bajo peso molecular oscila de 30 a 200 ppm, a basada en el peso del compuesto de partida de bajo peso molecular. Preferentemente, el compuesto de partida contiene de 30 a 40 100 ppm de ácido. El ácido fosfórico es el ácido preferido.

45 También es posible, aunque no se prefiere, que cuando se usa propilenglicol como vehículo para el catalizador de DMC, pueda añadirse un ácido tal como ácido fosfórico al propilenglicol en una cantidad suficiente para disminuir el pH del propilenglicol, por ejemplo, en una cantidad de 60 a 75 ppm sin afectar negativamente a la actividad del catalizador de DMC.

50 Cuando se usa una 3ª corriente que contiene un compuesto de partida de bajo peso molecular o poliol acidificado como vehículo de catalizador (véase la realización alternativa descrita anteriormente), el nivel de ácido en la mezcla de vehículo y catalizador es inferior a 1500 ppm. Preferentemente, la mezcla de un compuesto de partida de bajo peso molecular o vehículo de catalizador de poliol y catalizador contiene menos de 1250 ppm de ácido.

55 El término "parcialmente" con respecto a los polioles de poliéter oxialquilados formados en los procedimientos de la presente invención puede entenderse que significa que la oxialquilación del compuesto de partida para formar el poliol de poliéter se completa sustancialmente. En otras palabras, después de que el poliol de poliéter oxialquilado

se recupera o retira del reactor de oxialquilación continua, se produce una cantidad menor de reacción fuera del reactor. Más específicamente, en el punto en el que se recupera el poliéter de poliéter oxialquilado del reactor de oxialquilación continua, la reacción está completa preferentemente en al menos un 98 %, más preferentemente está completa preferentemente en al menos un 98,5 completa y mucho más preferentemente está completa preferentemente en al menos un 99 %.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Comparativo)

Se cargó un poliéter todo de PO a base de glicerina con un índice de hidroxilos de 270 (1779 gramos) que contenía 60 ppm de catalizador de DMC que se preparó de acuerdo con el procedimiento de la Patente de los EE.UU. 5.482.908 en un reactor de acero inoxidable de 1 galón (3,78 l) equipado con un agitador mecánico y calentado lentamente. Durante el calentamiento, se hizo un vacío continuo en la cámara de aire y se introdujo nitrógeno en la fase líquida a través de un tubo de inmersión. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 140 °C, el vacío y el nitrógeno continuaron durante diez minutos adicionales, el nitrógeno se detuvo y el reactor se bloqueó a una presión de 10 kPa (1,5 psia). Se cargó una carga inicial de PO en el reactor durante varios minutos. Después de 10 minutos, la presión en el reactor disminuyó indicando que el catalizador de DMC estaba activo. La alimentación de PO se reinició y se ajustó a una velocidad de 20,2 g/min (equivalente a un tiempo de residencia de 2,5 horas). Después de establecer la alimentación de óxido, se inició una alimentación que contenía glicerina con 406 ppm de catalizador de DMC y 75 ppm de ácido fosfórico a una velocidad de 3,50 g/min. El catalizador de DMC se añadió a la glicerina mediante agitación constante del vaso de alimentación de glicerina/catalizador de DMC. El conducto de alimentación de glicerina/catalizador puede tener recirculación constante entre el punto de alimentación del reactor y el vaso de alimentación de glicerina/catalizador de DMC para eliminar el sedimento del catalizador en el conducto de alimentación, aunque no se usó recirculación constante en los ejemplos presentes a menos que se indique lo contrario. La concentración de DMC en la glicerina es suficiente para proporcionar 60 ppm de catalizador de DMC en el producto final. Cuando la presión en el reactor alcanzó 283 kPa (41 psia), se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión y el contenido líquido del reactor de tanque lleno agitado de forma continua se dejó fluir fuera del reactor. El poliéter pasó a través de una sección de conducto calentado por vapor de agua antes de recogerse en un vaso encamisado calentado y agitado. Después de aproximadamente 1 hora de alimentación de óxido al vaso encamisado agitado, el sistema de enfriamiento del reactor cambió a calentamiento indicando una pérdida de reacción. Después de 30 minutos adicionales de calentamiento sin señales de reacción, las alimentaciones de óxido y las alimentaciones de glicerina/DMC se detuvieron.

Ejemplo 2 (Comparativo)

Usando el mismo contenido del reactor que se describe al final del Ejemplo 1 y un procedimiento de puesta en marcha similar al establecido en el Ejemplo 1, la presión de reacción se ajustó a 103 kPa (15 psia) y la temperatura se ajustó a 140 °C antes de comenzar las alimentaciones de PO y glicerina/DMC. El PO se alimentó a una velocidad constante de 20,2 g/min (equivalente a un tiempo de residencia de 2,5 horas). La alimentación de glicerina/DMC contenía 406 ppm de catalizador de DMC y 75 ppm de ácido fosfórico, y se alimentó a una velocidad constante de 3,50 g/min. Cuando la presión en el reactor alcanzó 296 kPa (43 psia), se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión y se dejó fluir el contenido líquido del reactor de tanque lleno agitado de forma continua fuera del reactor. El poliéter pasó a través de una sección de conducto calentado con vapor de agua antes de recogerse en un vaso encamisado calentado y agitado. Después de aproximadamente 1 hora de alimentación de óxido al vaso encamisado agitado, el sistema de enfriamiento del reactor cambió a calentamiento indicando una pérdida de reacción. Después de 30 minutos adicionales de calentamiento sin signos de reacción, las alimentaciones de óxido y las alimentaciones de glicerina/DMC se detuvieron. La mezcla de reacción se coció a 138 kPa (20 psia).

Ejemplo 3

Usando el contenido del reactor final que se describe en el Ejemplo 2 como compuesto de partida, la temperatura se mantuvo a 140 °C, la alimentación de PO se reinició a 20,2 g/min y la alimentación de glicerina/DMC contenía 406 ppm de catalizador de DMC y 75 ppm de ácido fosfórico se reinició a una velocidad de 3,50 g/min. Cuando la presión de reacción alcanzó 331 kPa (48 psia), se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión y se dejó fluir el contenido líquido del reactor de tanque lleno agitado de forma continua fuera del reactor. El poliéter pasó a través de una sección de conducto calentado con vapor de agua antes de recogerse en un vaso encamisado calentado y agitado. La reacción continuó durante 21 horas (8 tiempos de residencia) con un buen calor de reacción (enfriamiento constante del reactor). El producto recogido tenía un índice de hidroxilos medido de 271 mg de KOH/g y una viscosidad de 292 mm²/s (cSt) a 25 °C y una polidispersidad de 1,088 (Pm/Pn).

Ejemplo 4 (Comparativo)

Usando el contenido del reactor final que se describe en el Ejemplo 3 y continuando con las mismas velocidades de alimentación que se usaron en el Ejemplo 3 y la misma concentración de DMC que se usó en el Ejemplo 3, la presión sobre el regulador de contrapresión se redujo a 276 kPa (40 psia). Después de aproximadamente 30

minutos de alimentación de óxido al vaso encamisado agitado, el sistema de enfriamiento del reactor cambió a calentamiento indicando una pérdida de reacción. Después de 30 minutos adicionales de calentamiento sin signos de reacción, las alimentaciones de óxido y las alimentaciones de glicerina/DMC se detuvieron y se dejó cocer la mezcla de reacción.

5 Ejemplo 5

Se cargó un poliéter todo de PO a base de glicerina con un índice de hidroxilos de 240 (1779 gramos) que contenía 60 ppm de catalizador de DMC que se preparó de acuerdo con el procedimiento de la Patente de los EE.UU. 5.482.908 en un reactor de acero inoxidable de 1 galón (3,78 l) equipado con un agitador mecánico y calentado lentamente. Durante el calentamiento, se hizo un vacío continuo en la cámara de aire y se introdujo nitrógeno en la fase líquida a través de un tubo de inmersión. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 140 °C, el vacío y el nitrógeno continuaron durante diez minutos adicionales, el nitrógeno se detuvo y el reactor se bloqueó a una presión de 10 kPa (1,5 psia). Se cargó una carga inicial de PO en el reactor durante varios minutos. Después de 10 minutos, la presión en el reactor disminuyó indicando que el catalizador de DMC estaba activo. La alimentación de PO se reinició y se ajustó a una velocidad de 20,61 g/min (equivalente a un tiempo de residencia de 2,5 horas). Después de establecer la alimentación de óxido, se inició una alimentación que contenía glicerina con 457 ppm de catalizador de DMC y 75 ppm de ácido fosfórico a una velocidad de 3,12 g/min. El catalizador de DMC se añadió a la glicerina mediante agitación constante del vaso de alimentación de glicerina/catalizador de DMC. El conducto de alimentación de glicerina/catalizador puede tener recirculación constante entre el punto de alimentación del reactor y el vaso de alimentación de glicerina/catalizador de DMC para eliminar el sedimento del catalizador en el conducto de alimentación, aunque no se usó recirculación constante en los ejemplos presentes a menos que se indique lo contrario. La concentración de DMC en la glicerina es suficiente para proporcionar 60 ppm de catalizador de DMC en el producto final. Cuando la presión en el reactor alcanzó 345 kPa (50 psia), se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión y el contenido líquido del reactor de tanque lleno agitado de forma continua se dejó fluir fuera del reactor. El poliéter pasó a través de una sección de conducto calentado por vapor de agua antes de recogerse en un vaso encamisado calentado y agitado. La reacción continuó durante 21 horas (8 tiempos de residencia) con un buen calor de reacción (enfriamiento constante del reactor). El producto recogido tenía un índice de hidroxilos medido de 230 mg de KOH/g y una viscosidad de 287 mm²/s (cSt) a 25 °C y una polidispersidad de 1,089 (Pm/Pn).

Ejemplo 6 (Comparativo)

Usando el contenido del reactor final que se describe en el Ejemplo 5 y continuando con las mismas velocidades de alimentación que se usaron en el Ejemplo 5 y con la concentración de DMC que se usó en el Ejemplo 5, la presión sobre el regulador de contrapresión se redujo lentamente a 262 kPa (38 psia) durante 2 horas. Después de aproximadamente 30 minutos de alimentación de óxido al vaso encamisado agitado, el sistema de enfriamiento del reactor cambió a calentamiento indicando una pérdida de reacción. Después de 30 minutos adicionales de calentamiento sin signos de reacción, las alimentaciones de óxido y las alimentaciones de glicerina/DMC se detuvieron y se dejó cocer la mezcla de reacción.

Los Ejemplos 3 y 5 demostraron que el uso de una presión de reacción ligeramente más alta que la que se usó en los Ejemplos 1, 2, 4 y 6 mantuvo la reacción y proporcionó un procedimiento en estado estacionario.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para la producción de un poliol de polioxialquilen poliéter que tiene un contenido de hidroxilo del 3,4 al 12,1 % en peso que comprende:
- 5 (a) establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble;
- (b) introducir de forma continua óxido de alquileo y un compuesto de partida de bajo peso molecular en el reactor de oxialquilación continua, en el que el compuesto de partida tiene un peso molecular promedio en número de 50 a 250;
- 10 (c) recuperar un poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; en el que (i) la oxialquilación en el reactor de oxialquilación continua se produce a una presión suficientemente alta para evitar la desactivación del catalizador de DMC; es decir, al menos a 310 kPa, (ii) la concentración de óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel del 1 al 3 % en peso; y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene entre el 3,4 y el 12,1 % en peso;
- 15 y
- (d) permitir la reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca al 0,001 % en peso o menos, en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce isotérmicamente.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de formación en el reactor de oxialquilación continua es de 4,6 a 16,2.
- 20 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de formación global es de 4,6 a 16,2.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo es óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene al menos el 85 % en peso de óxido de propileno.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene entre el 6 y el 11,4 % en peso.
- 25 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor de oxialquilación continua se mantiene a un nivel del 1 al 2 % en peso.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de partida de bajo peso molecular comprende glicerina.
- 30 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el reactor de oxialquilación continua es un reactor de tanque agitado de forma continua y la reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se realiza en un reactor tubular.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la concentración del catalizador de cianuro de metal doble en el reactor de oxialquilación continua es de 30 a 120 ppm, basada en el peso del producto.
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión en el reactor de oxialquilación continua es de 310 a 379 kPa.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de cianuro de metal doble es un complejo catalítico de hexacianocobaltato de cinc.
- 40 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol de polioxialquilen poliéter resultante tiene un contenido de hidroxilo del 7 al 10,6 % en peso.
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto de partida de bajo peso molecular comprende glicerina y la relación de formación global es de 5,2 a 7,9.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua pasa a través de un reactor tubular que se calienta por vapor para mantener una temperatura alta de 145 °C para la reacción del óxido restante hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca al 0,0005 % en peso o menos.
- 45 15. Un procedimiento continuo para la producción de un poliol de polioxialquilen poliéter que tiene un índice OH de 112 a 400 que comprende:
- 50 (1) establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble;
- (2) introducir de forma continua óxido de alquileo y un compuesto de partida de bajo peso molecular en el reactor, teniendo el compuesto de partida un peso molecular promedio en número de 50 a 250;

y

(3) recuperar un polirol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; en el que (i) la oxialquilación se realiza en el reactor continuo a una presión suficientemente alta para evitar la desactivación del catalizador de DMC, es decir, al menos a 310 kPa, y

5 (4) hacer reaccionar adicionalmente el polirol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua formando de este modo el polirol de polioxialquilen poliéter que tiene un índice OH de 112 a 400, en el que dicha reacción adicional del polirol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce isotérmicamente.

10 16. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el polirol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua se hace reaccionar hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca al 0,001 % en peso o menos.