

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 035**

51 Int. Cl.:

B01J 27/26 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2010 PCT/EP2010/006002**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2011 WO11047780**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2010 E 10766243 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 2490805**

54 Título: **Acondicionamiento de catalizadores de cianuro de metal doble**

30 Prioridad:

19.10.2009 EP 09013148

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

28.01.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SHISHKOV, IGOR;
ZARBAKSH, SIRUS;
ADELMANN, RONALD;
ROHDE, WOLFGANG y
LÖFFLER, ACHIM**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 739 035 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

Acondicionamiento de catalizadores de cianuro de metal doble

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para acondicionar catalizadores de metal doble que se usan en la producción de poliéter polioles. El acondicionamiento potencia el rendimiento del catalizador, de modo que pueden usarse concentraciones inferiores del catalizador de DCM en la producción de poliéter polioles.

Antecedentes de la invención

10 Los poliéter polioles son productos intermedios importantes utilizados para fabricar una amplia gama de productos, incluyendo poliuretanos. Los poliéter polioles se producen mediante polimerización de epóxidos, por ejemplo, óxido de etileno o propileno. Se sabe que los catalizadores de metal doble (catalizadores de DCM) son catalizadores de polimerización eficaces, que producen polioles con una estrecha distribución de peso molecular, baja viscosidad y baja insaturación.

15 Los catalizadores de DCM se preparan normalmente combinando una disolución acuosa de una sal de metal y una disolución acuosa de una sal de cianuro de metal compleja. Por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 5.470.813 y 5.714.639 describen la preparación de DMC combinando una disolución acuosa de $ZnCl_2$ (exceso) con una disolución acuosa de $K_3Co(CN)_6$. El catalizador de DCM deseado, en este caso específicamente $Zn_3[Co(CN)_6]_2$, precipita de la mezcla.

20 El documento US 2002/193245 A1 describe la preparación de catalizadores de DCM de una etapa combinando la disolución acuosa de la primera sal de metal, por ejemplo $ZnCl_2$, con la disolución acuosa de la segunda sal de metal, por ejemplo $CoCl_2$, y la disolución acuosa del cianuro de metal alcalino, por ejemplo KCN, en una única etapa para sintetizar el catalizador de DCM, en este caso específicamente $Zn_3[Co(CN)_6]_2$.

25 Otros métodos para la síntesis de catalizadores de DCM se describen en los documentos en US-A 4.472.560, US-A 4.477.589, US-A 5.627.120, US-A 5.482.908, US-A 5.789.626, US 6.376.420 B1, US 6.869.905 B1, EP 1 079 926 A1, EP 1 194 231 A1, EP 1 290 060 A1, WO 2005/094989 A1, US 2002/0177523, US 2007/0203367 A1, DE 198 09 538 A1, y WO 99/56874 A1.

Se dan a conocer catalizadores de DCM cristalinos en los documentos US 6.303.833 B1, US 6.613.714 B2, US 6.689.710 B2, US 7.470.823 B2, US 2004/249221 A1, US 2005/0203274 A1 y US 2008/300376 A1.

30 Aunque los catalizadores de DCM, por ejemplo los descritos en los documentos US 6 689 710 B2 o US 2004/0249221 A1, presentan alta actividad y proporcionan poliéter polioles con un bajo nivel de insaturación, se han hecho diversos intentos para aumentar adicionalmente la actividad de los catalizadores, con el fin de poder usar concentraciones de catalizador más pequeñas en el procedimiento de producción de polioles y evitar un aumento en la viscosidad de los polioles resultantes a concentraciones de catalizador de DCM por debajo de 100 ppm.

35 Las modificaciones en el procedimiento de preparación de catalizadores incluyen la preparación continua de catalizadores de DCM cristalinos por medio de una boquilla de mezclado (documento EP 1 799 344 A1), la preparación del catalizador de DCM en líquidos iónicos (documento WO 2008/095853 A1) o el secado por pulverización del catalizador (documento WO 2004/022227 A1).

40 Con el fin de aumentar la actividad de catalizador, se han propuesto varios métodos de acondicionamiento. El documento US 2004/0242937 A1 enseña el acondicionamiento de un catalizador de DCM cristalino mediante irradiación de ultrasonidos, con el fin de efectuar la desaglomeración de las partículas de catalizador. El documento WO 03/029326 A1 describe el acondicionamiento del catalizador de DCM a 80-130°C en el reactor antes de la polimerización.

El documento EP 1 288 244 A1 da a conocer un procedimiento en el que un catalizador de cianuro de metal doble sustancialmente cristalino se somete a un tratamiento de contacto calentando el catalizador con una disolución acuosa que contiene un ligando orgánico y una sal de metal a temperaturas de desde 45 hasta 125°C, y luego separando el sólido resultante de la suspensión obtenida.

45 El documento WO 01/10933 A1 da a conocer un método para preparar poliéter polioles por medio de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC), en el que el catalizador de DCM se activa en un procedimiento en el que un suministro de un óxido de alquileo se dosifica de manera continua a la mezcla de iniciador-catalizador.

50 El documento EP 1 859 863 A2 da a conocer un procedimiento para acondicionar catalizadores de cianuro de metal doble, en el que los catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) se dispersan en medios de partida que tienen un índice de OH de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 500 mg de KOH/g a una temperatura de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 80°C a lo largo de un periodo de desde aproximadamente 5 minutos hasta aproximadamente 4 horas a presiones de desde aproximadamente 1 mbar hasta aproximadamente 10 bar.

Sumario

Se ha encontrado ahora que se obtienen catalizadores de DCM que tienen actividad aumentada en la producción de poliéter polioles mediante polimerización por apertura de anillo de epóxidos cuando los catalizadores de DCM se someten a tratamiento hidrotérmico antes de usarse en el procedimiento de polimerización.

Descripción detallada

- 5 La presente invención proporciona un método para acondicionar un catalizador de DCM, que comprende calentar una suspensión del catalizador de DCM en un medio de dispersión bajo una atmósfera de gas, seleccionándose el gas de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y gases nobles, a una temperatura en el intervalo de desde 140 hasta 270°C, y una presión de 1 a 300 bar, durante un periodo de tiempo en el intervalo de desde 1 min hasta 24 horas.
- 10 El catalizador de cianuro de metal doble tiene la fórmula:

$$M^1_a[M^2(CN)_b(A)_c]_d fM^1_g X_n h(H_2O) eL kP (I)$$
 en la que
 M¹ es un ión de metal seleccionado del grupo que consiste en Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Mg²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh¹⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺;
- 15 M² es un ión de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺;
- y M1 y M2 son diferentes;
- A es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
- 20 X es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
- L es un ligando miscible con agua seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliésteres, ésteres, polímeros, policarbonato, ureas, amidas, nitrilos y sulfuros y mezclas de los mismos;
- P es un aditivo orgánico seleccionado del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitano de polialquilenglicol, glicidil éteres de polialquilenglicol, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinil metil éter, polivinil etil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos activos de superficie de contacto y tensioactivos iónicos, ácidos biliares y sus sales, ésteres y amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polihidroxilados y glicósidos;
- 30 a, b, d, g y n son números enteros o fracciones mayores de cero, c, f, e, h y k son números enteros o fracciones mayores de o iguales a cero, siendo al menos un número diferente de cero; con la condición de que a, b, c y d, y también g y n se elijan de modo que el compuesto sea eléctricamente neutro.
- 35 En una realización preferida, f y k sólo son iguales a cero cuando c no es cero y A es carboxilato, oxalato o nitrato.
 El catalizador puede ser cristalino o amorfo. Cuando k es cero, se prefieren compuestos de cianuro de metal doble cristalinos. Cuando k es mayor de cero, se prefieren catalizadores tanto cristalinos, parcialmente cristalinos como sustancialmente amorfos.
- 40 En una realización, el catalizador de fórmula (I) tiene un de k que es mayor de cero. El catalizador comprende entonces al menos un compuesto de cianuro de multimetal; al menos un ligando orgánico L; y al menos un aditivo orgánico P.
 En otra realización, k es cero o tiene un valor de modo que el contenido del componente P no es de más del 4% en peso, basándose en el compuesto de fórmula (I). Si se desea, e es también cero y X es exclusivamente carboxilato, preferiblemente formiato, acetato o propionato.
- 45 En otra realización, f es mayor de cero, preferiblemente en el intervalo de desde cero hasta 6. En esta realización, en la que está presente una sal de metal en el catalizador de DCM, el catalizador tiene una estructura que presenta una actividad catalítica particularmente alta. En esta realización, el catalizador de DCM tiene preferiblemente una estructura cristalina.
 En otra realización del catalizador de DCM, f, e y k son diferentes de cero. En este caso, los catalizadores de DCM contienen un ligando orgánico miscible con agua, generalmente en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 30% en peso,

y un aditivo orgánico, por ejemplo un poliéter alcohol, generalmente en una cantidad de desde el 5 hasta el 80% en peso, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 98/16310 A1.

En una realización, el catalizador de cianuro de metal doble es cristalino y tiene una morfología de tipo laminilla. Tales catalizadores se describen en el documento WO 00/74845.

5 En una realización, M^1 es Zn^{2+} y M^2 es Co^{3+} , es decir el compuesto de cianuro de multimetal es un hexacianocobaltato de zinc. Se da preferencia particular a compuestos de cianuros de multimetal cristalinos en los que el anión X es formiato, acetato o propionato y f es mayor de 0, y que presentan patrones de difracción de rayos X tal como se describe en el documento DE 197 42 978 A1, incorporado en el presente documento como referencia. Entre estos compuestos, se da preferencia a su vez a aquellos en los que el anión X es acetato y en particular a aquellos que
10 cristalizan en un sistema de cristal monoclinico.

Entre estos compuestos de cianuros de multimetal en los que M^1 es Zn^{2+} , M^2 es Co^{3+} y X es acetato y que tienen un sistema de cristal monoclinico, hay realizaciones adicionales preferidas con respecto a la morfología de los cristales primarios. Se da preferencia a compuestos de cianuros de multimetal con forma de laminilla, es decir compuestos de cianuros de multimetal en los que la longitud y la anchura de las unidades cristalinas primarias son al menos tres veces
15 tan grandes como el grosor de las unidades cristalinas primarias.

También se dan a conocer catalizadores de DCM cristalinos que pueden usarse en el procedimiento de la invención en los documentos US 6,303,833 B1, US 6,613,714 B2, US 6,689,710 B2, US 7,470,823 B2, US 2004/249221 A1, US 2005/0203274 A1 y US 2008/0300376 A1.

20 En una realización, los catalizadores de DCM se preparan combinando una disolución de sal de metal con una disolución de cianometalato, conteniendo las disoluciones opcionalmente un ligando orgánico L y un aditivo orgánico P. El ligando orgánico y opcionalmente el aditivo orgánico se añaden posteriormente.

En una realización de la preparación del catalizador de DCM, se prepara en primer lugar una fase de cianuro de multimetal inactiva y posteriormente se convierte en una fase de cianuro de multimetal activa mediante recristalización, por ejemplo por medio de un cambio en el pH de la disolución de precipitación, por medio de un aumento de temperatura o mediante la adición de la disolución de partida adicional, tal como se describe en el documento WO
25 01/64772 A1.

El catalizador precipitado puede aislarse mediante filtración o centrifugación y secarse a presión reducida. El catalizador secado se muele entonces, por ejemplo tal como se describe en la patente estadounidense n.º 3.829.505 y la patente estadounidense n.º 5.714.639. Sin embargo, el catalizador también puede secarse mediante secado por pulverización o secado por congelación, tal como se describe, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.998.672 o el documento
30 WO 2004/22227 A1.

Con el fin de controlar el área de superficie del catalizador de DCM preparado, es ventajoso llevar a cabo la preparación de los catalizadores en presencia de al menos un compuesto tensioactivo, además de las medidas descritas anteriormente. En particular, se hace uso de tensioactivos no iónicos y/o poliméricos. Entre este grupo, se da preferencia particular a alcoxilatos de alcohol graso, copolímeros de bloque de diversos epóxidos que tienen diferente hidrofili-
35 dad, alcoxilatos de aceite de ricino o copolímeros de bloque de epóxidos y otros monómeros, por ejemplo ácido acrílico o ácido metacrílico. Compuestos tensioactivos adecuados son, por ejemplo, polímeros de bloque de óxido de alquileno, en particular copolímeros de óxido de etileno-óxido de propileno bifuncionales. Las sustancias usadas deben tener una solubilidad en agua de moderada a buena.

40 Pueden prepararse alcoxilatos de alcohol graso adecuados haciendo reaccionar un alcohol graso, preferiblemente uno que tiene 8-36 átomos de carbono, en particular 10-18 átomos de carbono, con óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. La parte de poliéter del alcoxilato de alcohol graso usado según la presente invención puede consistir en poliéteres de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno puros. También son posibles copolímeros de dos o tres óxidos de alquileno diferentes o copolímeros de bloque de dos o tres óxidos de alquileno diferentes.
45 Alcoxilatos de alcohol graso que tienen cadenas de poliéter puros son, por ejemplo, los productos Lutensol® AO de BASF SE. Ejemplos de alcoxilatos de alcohol graso que tienen copolímeros de bloque como parte de poliéter son los productos Plurafac® LF de BASF SE. Las cadenas de poliéter particularmente consisten preferiblemente en desde 2 hasta 50, en particular 3-15, unidades de óxido de alquileno.

Los copolímeros de bloque adecuados pueden comprender óxido de etileno y óxido de propileno (productos Pluronic®, BASF SE). La solubilidad en agua se controla por medio de las longitudes de los diversos bloques. Las masas molares de estos compuestos están habitualmente en el intervalo de desde 500 Da hasta 20.000 Da, preferiblemente desde 1000 Da hasta 6000 Da y en particular 1500-4000 Da. En el caso de copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno, el contenido en óxido de etileno es de desde el 5 hasta el 50% en peso y el contenido en óxido de propileno es de desde el 50 hasta el 95% en peso.

55 Los copolímeros de óxido de alquileno adecuados con otros monómeros tienen preferiblemente bloques de óxido de etileno. Otros monómeros pueden ser, por ejemplo, metacrilato de butilo, metacrilato de metilo o ácido metacrílico

Los compuesto tensioactivos generalmente no se incorporan en la estructura de los compuestos de cianuros de multimetal ni se unen en forma de un complejo y pueden eliminarse por lavado tras haberse preparado los compuestos de cianuros de multimetal.

5 En otra realización de la preparación del catalizador de DCM, se usa un ácido cianometálico como compuesto de cianometalato. Esto hace posible llevar a cabo la preparación sin la formación de una sal que puede tener un efecto desfavorable sobre el área de superficie de los catalizadores de DCM obtenidos.

10 En todavía otra realización, el catalizador de DCM se prepara en una única etapa combinando una disolución acuosa de una primera sal de metal, por ejemplo, $ZnCl_2$, con una disolución acuosa de una segunda sal de metal, por ejemplo, $CoCl_2$, y una disolución acuosa de un cianuro de metal alcalino, por ejemplo, KCN, tal como se enseña mediante el documento US 2002/193245 A1.

En el método de la presente invención, se usa una suspensión del catalizador de DCM en un medio de dispersión. Como medio de dispersión, pueden usarse agua, alcoholes, ésteres, éteres, ligandos orgánicos que contienen heteroátomos, por ejemplo Pluronic® 6200, poliéteres, poliésteres, polialcoholes, polieteroles, copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno, y/o sus mezclas.

15 En una realización del procedimiento, la concentración del catalizador de DCM en la suspensión es del 0,05 al 90% en peso, por ejemplo del 1 al 80% en peso, del 5 al 70% en peso, del 5 al 60% en peso o incluso del 10 a 60% en peso.

En una realización, la suspensión del catalizador de DCM se agita durante el procedimiento de acondicionamiento a de 0 a 3.000 rpm, por ejemplo de 100 a 2.000 rpm, de 200 a 1.000 rpm o incluso de 300 a 700 rpm.

20 En una realización, la suspensión de catalizador de DCM se agita durante el procedimiento de acondicionamiento usando una potencia de agitación de 0 a 5 W/1, por ejemplo, de 0 a 1 W/1, de 0 a 0,5 W/1, o incluso de 0 a 0,1 W/1.

25 El procedimiento de acondicionamiento se realiza bajo una atmósfera de gas, seleccionándose el gas de nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y gases nobles como helio, neón, argón o xenón. Cuando se usa agua como medio de dispersión, se genera algo de vapor cuando la mezcla se calienta. El procedimiento de acondicionamiento puede llevarse a cabo bajo la presión inherente resultante, o puede generarse presión adicional presurizando el recipiente de reacción con un gas adecuado. En una realización particular, se usa nitrógeno para presurizar el recipiente de reacción. En otra realización, la atmósfera de gas es una mezcla de nitrógeno y vapor de agua.

El catalizador de DCM se acondiciona a una presión de desde 1 hasta 300 bar, por ejemplo de 1 a 200 bar, de 3 a 180 bar, de 3 a 160 bar o incluso de 10 a 160 bar.

30 El catalizador de DCM se acondiciona a una temperatura en el intervalo de desde 140 hasta 270°C, por ejemplo de 140 a 210°C, de 140 a 180°C o incluso de 150 a 180°C.

El catalizador de DCM se acondiciona durante un periodo de tiempo en el intervalo de desde 1 min hasta 24 horas, por ejemplo en el intervalo de desde 1 hora hasta 24 horas o incluso en el intervalo de desde 2 horas hasta 18 horas.

35 En una realización de la invención, el catalizador de DCM se acondiciona sin aislarse en primer lugar de la mezcla de reacción. El procedimiento de acondicionamiento puede tener lugar inmediatamente después de la síntesis del catalizador. En el caso de que la etapa de síntesis se realice en un reactor que puede presurizarse, el acondicionamiento puede realizarse incluso *in situ*, sin la necesidad de transferir la mezcla de reacción a otro recipiente en primer lugar.

40 En otra realización, el catalizador de DCM se aísla de la mezcla de reacción antes del procedimiento de acondicionamiento. Tal como se mencionó anteriormente, el catalizador de DCM puede aislarse mediante filtración o centrifugación. El acondicionamiento puede realizarse directamente sobre el catalizador húmedo. Alternativamente, el catalizador puede secarse antes del procedimiento de acondicionamiento, por ejemplo usando los métodos de secado mencionados anteriormente.

45 Después del procedimiento de acondicionamiento, el catalizador de DCM puede separarse de la mezcla de reacción. Métodos adecuados son centrifugación, extracción con un disolvente orgánico que es inmisible con agua, decantación o filtración. En una realización, el catalizador se separa mediante filtración. El catalizador puede lavarse posteriormente con agua o ligandos orgánicos como isopropanol.

50 El catalizador de DCM puede usarse en reacciones de polimerización en forma de una torta de filtro húmeda o en forma seca. El secado puede efectuarse en un horno y/o a vacío a una temperatura en el intervalo de desde 30 hasta 120°C, por ejemplo de 40 a 80°C. El catalizador también puede resuspenderse en un compuesto iniciador orgánico o agua. La concentración del catalizador en una suspensión de este tipo es normalmente del 0,01 al 90% en peso, por ejemplo del 0,01 al 50% en peso, del 0,1 al 20% en peso o incluso del 1 al 10% en peso.

Se han observado dos efectos del procedimiento de la invención sobre la estructura y la morfología del catalizador de DCM: la formación de una nueva fase cristalina, evidenciada por la aparición de reflexiones adicionales en el diagrama

de XRD del catalizador de DCM, entre otras reflexiones correspondientes a valores de d de $9,00\pm 0,04$ Å, $6,52\pm 0,04$ Å, $5,41\pm 0,04$ Å, $4,51\pm 0,04$ Å. Las reflexiones pueden indexarse según un sistema de cristal ortorrómbico, siendo el patrón similar al de $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ortorrómbico. La presente invención proporciona también por tanto un catalizador de DCM que comprende zinc y cobalto y que cristaliza en el sistema de cristal ortorrómbico. El diagrama de XRD de la fase de catalizador de DCM monoclinico muestra, entre otras, reflexiones correspondientes a valores de d de $5,20\pm 0,04$ Å, $4,80\pm 0,04$ Å, $3,75\pm 0,04$ Å, $3,60\pm 0,04$ Å, $3,46\pm 0,04$ Å, $2,82\pm 0,04$ Å, $2,77\pm 0,04$ Å, $2,61\pm 0,04$ Å, $2,40\pm 0,04$ Å. El material obtenido tras el procedimiento de acondicionamiento es esencialmente cristalino (cristalinidad $>70\%$, por ejemplo $>90\%$, o incluso $>99\%$, tal como se determina mediante XRD).

En una realización, el contenido en zinc del catalizador condicionado es del 20 al 35% en peso, o incluso del 27 al 30% en peso. En una realización la razón molar de zinc/cobalto está en el intervalo de desde 1,7 hasta 2,3, por ejemplo de 1,9 a 2,1.

El tamaño de cristal promedio de las partículas de catalizador de DCM aumenta mediante el tratamiento, tal como se ha establecido mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En un ejemplo ilustrativo, el tamaño de cristal en la muestra tratada, determinada a partir de fotografías de SEM, variaba entre 0,5 y 8 micrómetros de longitud, teniendo la mayoría de los cristales una longitud de desde 3 hasta 6 micrómetros, y de 0,5 a 4 micrómetros de anchura, teniendo la mayoría de los cristales una anchura de desde 1 hasta 3 micrómetros. Antes del tratamiento, el tamaño de cristal en la muestra variaba entre 0,1 y 8 micrómetros de longitud, teniendo la mayoría de los cristales una longitud de desde 1 hasta 4 micrómetros, y de 0,1 a 2 micrómetros de anchura, teniendo la mayoría de los cristales una anchura de desde 0,5 hasta 2 micrómetros.

El catalizador de DCM de la presente invención puede usarse en la polimerización de epóxidos. Puede usarse también en la copolimerización de epóxidos y lactonas, anhídridos o dióxido de carbono.

Ejemplos de lactonas adecuadas para la copolimerización con epóxidos son lactonas sustituidas o no sustituidas que tienen anillos de 4-miembros o mayores, tales como β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, metil- ϵ -caprolactona, β,β -dimetil- β -propiolactona, β -metil- β -propiolactona, α -metil- β -propiolactona, α,α -bis(clorometil)propiolactona, metoxi- ϵ -caprolactona, etoxi- ϵ -caprolactona, ciclohexil- ϵ -caprolactona, fenil- ϵ -caprolactona, bencil- ϵ -caprolactona, ζ -enantolactona, η -caprilolactona, α,β,γ -trimetoxi- δ -valerolactona o β -butirolactona, y mezclas de las mismas. En una realización particular, se usa ϵ -caprolactona.

Ejemplos de anhídridos adecuados para la copolimerización con epóxidos son anhídridos cíclicos, sustituidos o no sustituidos, que tienen anillos de 5 miembros o más grandes, tales como anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido itacónico, anhídrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico. En una realización, se usan anhídrido maleico, anhídrido succínico o anhídrido ftálico. En una realización particular, se usan anhídridos succínicos sustituidos como anhídridos alquenilsuccínicos que tienen cadenas de carbono que comprenden desde 6 hasta 20 átomos de carbono.

Cuando el catalizador de DCM de la presente invención se utiliza en la producción de poliéter polioles mediante polimerización por apertura de anillo de epóxidos, puede usarse a concentraciones de menos de 100 ppm, por ejemplo menos de 75 ppm o incluso 50 ppm o menos, basándose en la cantidad total de polioli producido. En comparación con catalizadores similares que no se han tratado hidrotérmicamente, los catalizadores de DCM de la invención producen productos de polioli que tienen menor viscosidad.

La presente invención se describirá ahora en más detalle en los ejemplos a continuación. Ha de entenderse que los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y son meramente una ilustración de una realización preferida de la invención.

Ejemplos

Preparación de catalizadores y acondicionamiento

Preparación de ácido hexacianocobáltico:

(según el documento US 6.689.710 B2)

Se colocaron 7 l de resina de intercambio iónico fuertemente ácida en forma de sodio (Amberlite® 252 Na, Rohm and Haas) en una columna de intercambio iónico (longitud 1 m, volumen 7,7 l). La resina de intercambio iónico se convirtió posteriormente en la forma de H haciendo pasar ácido clorhídrico al 10% a través de la columna de intercambio iónico a una velocidad de 2 volúmenes de lecho por hora durante 9 horas, hasta que el contenido en sodio en el eluato era menor de 1 ppm. La resina de intercambio iónico se lavó posteriormente con agua hasta que era neutra.

La resina de intercambio iónico regenerada se usó entonces para preparar un ácido hexacianocobáltico esencialmente libre de álcali. Para este fin, se hizo pasar una disolución 0,24 de hexacianocobaltato de potasio en agua a través de la resina de intercambio iónico a una velocidad de 1 volumen de lecho por hora. Tras 2,5 volúmenes de lecho, la disolución de cianocobaltato de potasio se reemplazó por agua. Los 2,5 volúmenes de lecho obtenidos tenían un contenido en ácido hexacianocobáltico medio del 4,5% en peso y contenidos en metales alcalinos de menos de 1 ppm.

Las disoluciones de ácido hexacianocobáltico usadas para los ejemplos adicionales se diluyeron apropiadamente con agua.

Catalizador A (comparativo):

(según el documento US 6.689.710 B2)

5 Se colocaron 16,000 g de ácido hexacianocobáltico acuoso (contenido en cobalto: 9 g/l) en un recipiente agitado de 30 l equipado con un agitador de hélice, un tubo sumergido para la introducción de la disolución de sal de metal, una sonda de pH y una sonda de dispersión de luz y se calentaron hasta 50°C mientras se agitaba. Posteriormente, mientras se agitaba a una potencia de agitación de 0,4 W/1, se dosificaron 9,224 g de disolución acuosa de acetato de zinc dihidratado (contenido en zinc: 2,6% en peso) que asimismo se había calentado hasta 50°C a lo largo de un periodo de 15 minutos.

La razón molar de zinc:cobalto alcanzada al final de la precipitación era de 1,5:1. El sólido presente en la suspensión de precipitación mostró un patrón de difracción de rayos X que podía indexarse según el sistema de cristal cúbico.

Se añadieron 351 g de Pluronic® PE 6200 (BASF SE) a esta suspensión y se agitó la mezcla durante otros 10 minutos.

15 Posteriormente se dosificaron 3,690 g adicionales de disolución acuosa de acetato de zinc dihidratado (contenido en zinc: 2,6% en peso) a lo largo de un periodo de 5 minutos mientras se agitaba a una potencia de agitación de 0,4 W/1.

La razón molar de zinc:cobalto en este punto de tiempo era de 2,1:1, y el pH era de 4,02. Se agitó la suspensión durante otras dos horas. El pH cayó desde 4,02 hasta 3,27 durante este tiempo y permaneció entonces constante. La suspensión de precipitación obtenida de este modo se filtró posteriormente y el sólido se lavó sobre el filtro con 6 veces el volumen de torta de agua.

20 El patrón de XRD del catalizador obtenido presentaba reflexiones a valores de d de 8,45 Å (4%), 6,40 Å (2%), 6,16 Å (7%), 5,60 Å (5%), 5,20 Å (100%), 5,01 Å (3%), 4,80 Å (45%), 4,72 Å (7%), 4,23 Å (7%), 4,11 Å (5%), 4,05 Å (4%), 3,91 Å (9%), 3,75 Å (25%), 3,60 Å (44%), 3,46 Å (42%), 3,34 Å (5%), 3,23 Å (6%), 3,08 Å (5%), 2,82 Å (13%), 2,77 Å (15%), 2,70 Å (5%), 2,61 Å (40%), 2,40 Å (16%), 2,25 Å (16%) 2,04 Å (14%), 1,88 Å (13%), en donde los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

25 Catalizador B:

Se suspendieron 15 g de catalizador A preparado como anteriormente en 150 ml de agua destilada y se transfirió la suspensión obtenida a un autoclave de acero inoxidable. Se purgó el autoclave con gas nitrógeno. Se agitó la mezcla de reacción 700 rpm y se calentó hasta 160°C en el plazo de 30 min para generar una presión interna de aproximadamente 6,2 bar. Se ajustó la presión a 13,6 bar añadiendo nitrógeno presurizado. Se agitó la mezcla a 160°C y 13,6 bar durante 30 15 h y entonces se permitió que se enfriara hasta temperatura ambiente. Se liberó la presión, y se aisló el catalizador mediante filtración.

El análisis elemental del catalizador secado mediante AAS mostró un contenido en Zn del 30% en peso. El patrón de XRD del catalizador mostró reflexiones adicionales correspondientes a valores de d de 9,00 Å, 6,52 Å, 5,41 Å y 4,51 Å. El tamaño de partícula del catalizador, tal como se determinó a partir de fotografías de SEM, era de 0,5 a 8 micrómetros, con un máximo entre 3 y 6 micrómetros.

Catalizador C:

Se suspendieron 15 g de catalizador A preparado como anteriormente en 150 ml de agua destilada y se transfirió la suspensión obtenida a un autoclave de acero inoxidable. Se purgó el autoclave con nitrógeno gas. Se agitó la mezcla de reacción a 700 rpm y se calentó hasta 160°C en el plazo de 30 min para generar una presión interna de aproximadamente 6,2 bar. Se ajustó la presión a 158 bar añadiendo nitrógeno presurizado. Se agitó la mezcla a 160°C y 158 bar durante 15 h y entonces se permitió que se enfriara hasta temperatura ambiente. Se liberó la presión, y se aisló el catalizador mediante filtración.

El análisis elemental del catalizador secado mediante AAS mostró un contenido en Zn del 27% en peso. El patrón de XRD del catalizador mostró reflexiones adicionales correspondientes a valores de d de 9,00 Å, 6,52 Å, 5,41 Å y 4,51 Å.

45 Ejemplos de polimerización:

Ejemplo 1 (comparativo)

Catalizador A a una concentración de catalizador de 70 ppm:

Se cargó un autoclave de 300 ml con 40 g de PPG (índice de OH = 100, F = 1,98) y 70 ppm, en relación con la cantidad total de producto de polioliol, de catalizador A. Se calentó el reactor hasta 130°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se añadieron 4,8 ml de óxido de propileno. El tiempo de activación del catalizador fue de 3 minutos. Tras alcanzar presión constante, se disminuyó la temperatura

hasta 100°C y se añadieron otros 145,8 ml de PO. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 182 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 22,9 mg de KOH/g

5 viscosidad a 25°C = 3,541 mPas.

Ejemplo 2

Catalizador B a una concentración de catalizador de 70 ppm

10 Se cargó un autoclave de 300 ml con 40 g de PPG (índice de OH = 100, F = 1,98) y 50 ppm de catalizador B. Se calentó el reactor hasta 130°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se añadieron 4,8 ml de óxido de propileno. El tiempo de activación del catalizador fue de 3 minutos. Tras alcanzar presión constante, se disminuyó la temperatura hasta 100°C y se añadieron otros 145,8 ml de PO. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 181 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 22,8 mg de KOH/g

15 viscosidad a 25°C = 1,673 mPas

Ejemplo 3

Catalizador B a una concentración de catalizador de 50 ppm

20 Se cargó un autoclave de 300 ml con 40 g de PPG (índice de OH = 100, F = 1,98) y 50 ppm de catalizador B. Se calentó el reactor hasta 130°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se añadieron 4,8 ml de óxido de propileno. El tiempo de activación del catalizador fue de 3 minutos. Tras alcanzar presión constante, se disminuyó la temperatura hasta 100°C y se añadieron otros 145,8 ml de PO. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 180 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 22,7 mg de KOH/g

25 viscosidad a 25°C = 2,059 mPas

Ejemplo 4

Catalizador C a una concentración de catalizador de 70 ppm

30 Se cargó un autoclave de 300 ml con 40 g de PPG (índice de OH = 100, F = 1,98) y 70 ppm de catalizador C. Se calentó el reactor hasta 130°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se añadieron 4,8 ml de óxido de propileno. El tiempo de activación del catalizador fue de 2 minutos. Tras alcanzar presión constante, se disminuyó la temperatura hasta 100°C y se añadieron otros 145,8 ml de PO. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 179 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 22,9 mg de KOH/g

35 viscosidad a 25°C = 1,486 mPas

Ejemplo 5

Catalizador C a una concentración de catalizador de 50 ppm

40 Se cargó un autoclave de 300 ml con 40 g de PPG (índice de OH = 100, F = 1,98) y 50 ppm de catalizador de DCM. Se calentó el reactor hasta 130°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se añadieron 4,8 ml de óxido de propileno. El tiempo de activación del catalizador fue de 3 minutos. Tras alcanzar presión constante, se disminuyó la temperatura hasta 100°C y se añadieron otros 145,8 ml de PO. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 30 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 180 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 23,2 mg de KOH/g

45 viscosidad a 25°C = 1,755 mPas

Tabla 1 (resumen de los ejemplos de polimerización 1-5).

Catalizador / ejemplo	Carga de catalizador [ppm]	Rendimiento [g]	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad [mPas]
A / 1	70	182	22,9	3,541
B / 2	70	181	22,8	1,673
B / 3	50	180	22,7	2,059
C / 4	70	179	22,9	1,486
C / 5	50	180	23,2	1,755

Tal como puede observarse a partir de la tabla 1, los catalizadores de DCM según la invención proporcionaron productos de poliéter polioliol con valores de viscosidad inferiores a incluso <100 ppm de carga de catalizador, en comparación con catalizadores que no se habían tratado hidrotérmicamente.

Ejemplo 6

5 Preparación de un diol de 12k usando el catalizador C

Se cargó un autoclave de 6 l autoclave con 855,0 g de PPG (índice de OH = 27,8; F = 1,98) y 160 ppm (en relación con la cantidad total de producto de polioliol) de catalizador C. Se calentó el reactor hasta 125°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 60 minutos. Se añadieron 4.233,4 g de óxido de propileno y 16,5 g de monopropilenglicol (1,2-propanodiol) (velocidad de alimentación de monopropilenglicol: 20,7 g/h; velocidad de alimentación de óxido de propileno: 1,800 g/h). Tras la adición de la cantidad completa de monopropilenglicol, la velocidad de alimentación de óxido de propileno se redujo hasta 900 g/h. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 45 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 5,085 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 9,4 mg de KOH/g

15 viscosidad a 25°C = 6,481 mPas

Ejemplo 7

Preparación de un diol de 8k usando el catalizador C

Se cargó un autoclave de 6 l con 1.130,3 g de PPG (índice de OH = 27,8; F = 1,98) y 95 ppm (en relación con la cantidad total de producto de polioliol) de catalizador C. Se calentó el reactor hasta 125°C y se lavó dos veces con nitrógeno. Entonces se secó a vacío la mezcla de reacción durante 60 minutos. Se añadieron 3.348,3 g de óxido de propileno y 21,4 g de monopropilenglicol (1,2-propanodiol) (velocidad de alimentación de monopropilenglicol: 20,7 g/h; velocidad de alimentación de óxido de propileno: 1,800 g/h). Tras la adición de la cantidad completa de monopropilenglicol, la velocidad de alimentación de óxido de propileno se redujo hasta 900 g/h. Tras la finalización de la polimerización, se separó a vacío la mezcla de reacción durante 45 minutos y se drenó el reactor. Se obtuvieron 4,487 g de producto con las siguientes especificaciones:

índice de OH = 15,4 mg de KOH/g

25 viscosidad a 25°C = 1,247 mPas

REIVINDICACIONES

1. Método para acondicionar un catalizador de DCM, que comprende calentar una suspensión del catalizador de DCM en un medio de dispersión bajo una atmósfera de gas, seleccionándose el gas del grupo que consiste en nitrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y gases nobles, a una temperatura en el intervalo de desde 140 hasta 270°C, y una presión de 1 a 300 bar, durante un periodo de tiempo en el intervalo de desde 1 min hasta 24 horas.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el catalizador de DCM tiene la fórmula:
- $$M^1_a[M^2(CN)_b(A)_c]_d fM^1_g X_n h(H_2O) eL kP (l)$$
- en la que M¹ es un ión de metal seleccionado del grupo que consiste en Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Mg²⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh¹⁺, Ru²⁺, Ru³⁺, Pd²⁺;
- M² es un ión de metal seleccionado del grupo que consiste en Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺;
- y M¹ y M² son diferentes;
- A es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
- X es un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
- L es un ligando miscible con agua seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, nitrilos y sulfuros y mezclas de los mismos;
- P es un aditivo orgánico seleccionado del grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitano de polialquilenglicol, glicidil éteres de polialquilenglicol, poli(acrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(acrilamida-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinil metil éter, polivinil etil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos activos de superficie de contacto y tensioactivos iónicos, ácidos biliares y sus sales, ésteres y amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polihidroxilados y glicósidos;
- a, b, d, g y n son números enteros o fracciones mayores de cero, c, f, e, h y k son números enteros o fracciones mayores de o iguales a cero, siendo al menos un número diferente de cero; con la condición de que a, b, c y d, y también g y n se elijan de modo que el compuesto sea eléctricamente neutro.
3. Método según la reivindicación 2, en el que el catalizador de DCM es un catalizador cristalino.
4. Método según la reivindicación 3, en el que el catalizador de DCM cristaliza en un sistema de cristal monoclinico.
5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el medio de dispersión es agua.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la atmósfera de gas comprende agua.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además, antes de acondicionar el catalizador de DCM, preparar el catalizador de DCM mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar una disolución acuosa de ácido hexacianocobáltico con una disolución acuosa de acetato de zinc dihidratado.
8. Catalizador de DCM obtenible mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Catalizador de DCM según la reivindicación 8, que muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores de d de 9,00±0,04 Å, 6,52±0,04 Å, 5,41±0,04 Å, 4,51±0,04 Å.
10. Catalizador de DCM según la reivindicación 9, que muestra adicionalmente en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores de d de 5,20±0,04 Å, 4,80±0,04 Å, 3,75±0,04 Å, 3,60±0,04 Å, 3,46±0,04 Å, 2,82±0,04 Å, 2,77±0,04 Å, 2,61±0,04 Å, 2,40±0,04 Å.
11. Catalizador de DCM según la reivindicación 8, que comprende zinc y cobalto y cristalización en el sistema de cristal ortorrómbico.
12. Catalizador de DCM según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que tiene un contenido en zinc del 20 al 35% en peso.

13. Catalizador de DCM según la reivindicación 11 o 12, que tiene una razón molar de zinc/cobalto de desde 1,7 hasta 2,3.
14. Uso de un catalizador de DCM según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 en la polimerización de epóxidos o la copolimerización de epóxidos con lactonas, anhídridos o dióxido de carbono.
- 5 15. Uso de un catalizador de DCM según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13 en la producción de poliéter polioles.