

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 249**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/10** (2006.01)

**C08G 65/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2004 PCT/EP2004/052480**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2005 WO05040248**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2004 E 04791182 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 1685180**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un poliéter poliol**

30 Prioridad:

**10.10.2003 EP 03256425**

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

**18.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BECKERS, JOHANNES GERHARDUS JOSEPH;  
ELEVELD, MICHIEL BAREND y  
INGENBLEEK, GERARDUS WILHELMUS  
HENRICUS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 743 249 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un poliéter poliol

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polioxialquileno poliéter poliol catalizada por catalizadores de complejos de cianuro de dimetal.

### 5 Antecedentes de la invención

Los óxidos de alquileno son las principales materias primas para la fabricación de polioxialquileno poliéter polioles, también denominados en la presente memoria poliéter polioles, que son útiles en la preparación de productos de poliuretano. Por ejemplo, en el documento EP-A-1053787 se describe un procedimiento para preparar un polímero de epóxido (poliéter poliol) que comprende polimerizar un epóxido, tal como óxido de propileno, en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble.

El óxido de alquileno generalmente se produce en un procedimiento que comprende: (a) hacer reaccionar los alquenos con un oxidante adecuado para proporcionar una mezcla de reacción que contenga óxido de alquileno, (b) separar el óxido de alquileno bruto y húmedo de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) y, opcionalmente, (c) retirar el agua del óxido de alquileno bruto y húmedo mediante al menos un tratamiento de destilación para obtener óxido de alquileno bruto y seco. La etapa (b) generalmente consiste en (b1) retirar el alqueno sin reaccionar de la mezcla de reacción y (b2) separar el óxido de alquileno bruto y húmedo de la mezcla obtenida en la etapa (b1) mediante al menos un tratamiento de destilación. El óxido de alquileno bruto y seco o húmedo obtenido así, también denominado en la presente memoria como óxido de alquileno bruto, todavía contiene cantidades minoritarias de subproductos que tienen un punto de ebullición cercano al de los óxidos de alquileno y/o que forman mezclas azeotrópicas con el óxido de alquileno.

Sin embargo, incluso la presencia en cantidades muy pequeñas en el intervalo de 50 ppm a 100 ppm, en peso, de impurezas derivadas de la fabricación de derivados de óxido de alquileno no es deseable para la fabricación de poliéter polioles, como se indica en el documento DE-A-101,43,195. Además, si se emplea óxido de alquileno bruto en la fabricación de poliol catalizada por base convencional, los poliéter polioles obtenidos generalmente muestran una funcionalidad nominal baja y un alto contenido en estructuras insaturadas. Esto los hace inadecuados para su uso en la fabricación de espumas de poliuretano.

Por consiguiente, solo el óxido de alquileno sustancialmente purificado (también denominado en la presente memoria como óxido de alquileno puro) que tiene un contenido de óxido de alquileno mayor que un 99,95 % en peso generalmente se considera satisfactorio para la fabricación de derivados de óxido de alquileno. Sin embargo, en unidades de destilación útiles para la etapa (b) y la etapa opcional (c) del procedimiento anterior, los contaminantes no pueden retirarse del óxido de alquileno hasta el nivel deseado debido a una capacidad de separación insuficiente o debido a una pérdida inaceptable de óxido de alquileno.

Por lo tanto, el óxido de alquileno puro se prepara generalmente a partir de óxido de alquileno bruto sometiendo el óxido de alquileno bruto obtenido de la etapa (b) a un tratamiento de purificación adicional (c).

La purificación adicional (d) generalmente comprende múltiples etapas del procedimiento, ya que la retirada de impurezas derivadas de la etapa (a) es particularmente difícil. Esta purificación adicional requiere equipo complejo y consume grandes cantidades de energía, además de implicar el manejo no deseado de óxido de alquileno, como se describe en los documentos EP-A-0,755,716, US-A-3.578.568 y WO 02/070497. El tratamiento de purificación también puede generar poli(óxido de alquileno) de alto peso molecular en el óxido de alquileno purificado, que se sabe que conduce a problemas de aplicación con poliéter polioles preparados a partir de los óxidos de alquileno obtenidos, como se describe en los documentos US-A-4,692,535 y WO-A-02/070497. Por lo tanto, el óxido de alquileno puro adecuado para la preparación de poliéter polioles debe tratarse para retirar no solo las impurezas que se originan en su fabricación, sino también para retirar las impurezas que se generan durante el tratamiento de purificación en sí.

Debido a las razones descritas anteriormente, sería altamente deseable para el experto en la materia poder usar óxido de alquileno bruto en lugar de óxido de alquileno puro para la preparación de poliéter polioles. Dicho óxido de alquileno tiene la ventaja de una fabricación más simple y, así, una mejor disponibilidad. El uso de óxido de alquileno bruto también ayudaría a evitar problemas debido al óxido de poli(alquileno) generado en los tratamientos de purificación.

Sorprendentemente, ahora se ha encontrado que los poliéter polioles se pueden preparar a partir de óxido de alquileno bruto, que comprende una composición total de un 99,00 % en peso a menos de 99,90 % en peso de uno o más óxidos de alquileno seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, en presencia de un catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal y un compuesto iniciador.

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un polialcoxileno poliéter poliol, procedimiento que comprende poner en contacto un compuesto iniciador que tiene de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos en presencia de un catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal con un óxido de alquileno

bruto, que comprende en la composición total de 99,00 % en peso a menos de 99,90 % en peso de uno o más óxidos de alquileno seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, para obtener el polioialquileno poliéter polioli.

### Descripción detallada de la invención

5 El procedimiento en cuestión proporciona una preparación de un poliéter polioli, que puede usarse para preparar un producto de poliuretano que incluye recubrimientos de poliuretano, elastómeros, adhesivos, selladores, espumas flexibles, semirrígidas y rígidas por reacción con un poliisocianato en condiciones apropiadas, preferiblemente para espumas flexibles de poliuretano.

10 La presente invención reside en el sorprendente hallazgo de que, al contrario de la opinión establecida, puede usarse óxido de alquileno bruto para la fabricación de poliéter polioles si se lleva a cabo el procedimiento en presencia de un catalizador que comprenda un complejo de cianuro de dimetal. Sin desear estar vinculados a ninguna teoría particular, se cree que el catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal incorpora selectivamente aldehídos presentes en el óxido de alquileno como monómeros difuncionales en la cadena de poliéter en una posición no terminal, posiblemente como estructuras de acetal. Este último es referido adicionalmente en la presente memoria como unidades derivadas de aldehído. Esto se apoya en el hecho de que los aldehídos se convierten, mientras que la funcionalidad medida del poliéter polioli no se reduce. Se cree que los aldehídos se incorporan como precursores de cadena en su forma enólica o como aducto aldólico en las condiciones de la catálisis alcalina convencional. Esto da como resultado una funcionalidad reducida y la presencia de estructuras insaturadas en el poliéter polioli.

20 El uso de óxidos de alquileno brutos para la preparación de poliéter polioles, en particular, aquellos adecuados para la preparación de espumas de poliuretano, que generalmente requieren que los polioles tengan un peso molecular por encima de 1100, se encontró, así, en polioles que no eran adecuados para su uso debido a una funcionalidad demasiado baja y a un alto grado de insaturación, lo que da como resultado espumas de poliuretano inadecuadas.

25 Aunque los poliéter polioles producidos a partir de mezclas de óxidos de alquileno puros, aldehídos y agua en presencia de ciertos catalizadores que comprenden un complejo de cianuro de dimetal se han descrito en el documento US-A-3,404,109, los poliéter polioles obtenidos tampoco fueron adecuados para su uso en productos de poliuretano debido a su baja funcionalidad nominal. Además, el procedimiento descrito procedió solamente a una conversión incompleta de los óxidos de alquileno, a pesar de los muy largos tiempos de reacción.

30 Sin desear estar vinculados a ninguna teoría particular, se cree que los catalizadores empleados en el documento US-A-3,404,109 no fueron suficientemente activos para catalizar la reacción de polimerización de una manera satisfactoria, en particular, en presencia de agua.

35 El óxido de alquileno bruto, tal como se usa en el procedimiento en cuestión, se prepara de acuerdo con las etapas (a) a (c). En la etapa (a), se hace reaccionar una alimentación de alqueno con un oxidante adecuado incluyendo hidroperóxidos aromáticos o alifáticos. Los oxidantes adecuados pueden epoxidar el alqueno al óxido de alquileno correspondiente. Los oxidantes incluyen oxígeno y gases o mezclas que contienen oxígeno, tales como el aire y el óxido nítrico. Otros oxidantes adecuados son compuestos de hidroperóxido, tales como hidroperóxidos aromáticos o alifáticos. Los compuestos de hidroperóxido incluyen preferiblemente peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de butilo terciario, hidroperóxido de etilbenceno e hidroperóxido de isopropilbenceno, de los cuales el hidroperóxido de etilbenceno es el más preferido. Aún más preferiblemente, el procedimiento es un procedimiento integrado de monómero de estireno / óxido de propileno, como se describe, por ejemplo, en el documento US-A-6,504,038.

40 El óxido de alquileno bruto se puede separar de la mezcla de reacción obtenida. Aunque dicha separación puede llevarse a cabo de cualquier manera conocida para un experto en la técnica, la separación generalmente comprenderá (b1) retirar el alqueno sin reaccionar de la mezcla de reacción obtenida en (a) y (b2) separar el óxido de alquileno bruto de la mezcla obtenida en la etapa (b1) por al menos un tratamiento de destilación. En la etapa (b1), una primera destilación de la mezcla de reacción que contiene el óxido de alquileno da una fracción de cabeza que contiene alqueno sin reaccionar y algunas impurezas de bajo punto de ebullición. El tratamiento de destilación se puede llevar a cabo a una presión de  $1 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> a  $2 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> (de 1 bar a 20 bar) y en un intervalo de temperatura de 10 °C a 250 °C. La destilación puede retirar los alquenos sin reaccionar junto con otras impurezas de bajo punto de ebullición que se pueden eliminar del óxido de alquileno bruto. Preferiblemente, el óxido de alquileno bruto como se usa en el procedimiento en cuestión se prepara en un procedimiento que incluye las etapas (a), (b1) y (b2), ya que esto permite reducir el tamaño de la unidad de destilación de la etapa (b2) mientras se mantiene un alto rendimiento.

45 En la etapa (b2), el óxido de alquileno bruto generalmente se retira junto con contaminantes de punto de ebullición menor como un producto de cabeza de la mezcla de reacción obtenida en la etapa (b1). El tratamiento de destilación se puede llevar a cabo a una presión de  $0,1 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> a  $2 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> y en un intervalo de temperatura de 0 °C a 250 °C. Preferiblemente, el tratamiento de destilación se lleva a cabo a una presión en el intervalo de  $0,1 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> a  $1 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> y a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 200 °C.

55 El óxido de alquileno bruto obtenido en la etapa (b) generalmente contendrá aún una cantidad significativa de agua.

Por lo general, los poliéter polioles que se producen por catálisis de base tienen una funcionalidad menor que los

producidos a partir de los mismos agentes reaccionantes usando un catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal. Si el polioli se prepara con un catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal, se pueden añadir compuestos iniciadores bifuncionales adicionales distintos de los compuestos iniciadores principales que tienen más de 2 átomos de hidrógeno activos para reducir la funcionalidad nominal para obtener una funcionalidad similar a la de los polioles catalizados con base.

Cuando se emplea óxido de alquileno bruto y húmedo obtenido de la etapa (b), el agua presente en el óxido de alquileno bruto actúa ventajosamente como un compuesto iniciador bifuncional. Esto permite simplificar las formulaciones de poliéter polioli, que requieren que se añada compuesto iniciador bifuncional adicional con óxido de alquileno puro. Esto, a su vez, reduce la cantidad y el número de las diferentes materias primas requeridas para la síntesis.

Por consiguiente, el óxido de alquileno bruto y húmedo obtenido de la etapa (b) contiene preferiblemente de 50 ppm a 5000 ppm en peso (partes por millón en peso) de agua, más preferiblemente de 100 ppm a 4800 ppm en peso de agua. Más preferiblemente, el óxido de alquileno bruto y húmedo obtenido de la etapa (b) contiene a lo sumo 4500 ppm en peso, de nuevo más preferiblemente a lo sumo 4000 ppm en peso, aún más preferiblemente a lo sumo a 3500 ppm en peso, y lo más preferiblemente a lo sumo 3000 ppm en peso de agua.

En una etapa opcional (c), parte del agua aún presente en el óxido de alquileno se puede retirar como un producto de cabeza del óxido de alquileno bruto, como se describe, por ejemplo, en el documento US-A-3,607,669. En al menos un tratamiento de destilación de la etapa (c), se pueden añadir uno o más componentes de arrastre al óxido de alquileno bruto. Los componentes de arrastre tienden a reducir la cantidad de componentes distintos del óxido de alquileno en el producto de cola de la unidad de destilación, en particular, el agua. Los componentes de arrastre preferidos son hidrocarburos alifáticos que tienen 4 o 5 átomos de carbono.

Este tratamiento de destilación se puede llevar a cabo a una presión de  $1 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> a  $2 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> y en un intervalo de temperatura de 0 °C a 200 °C. Preferiblemente, el tratamiento de destilación se lleva a cabo a una presión en el intervalo de  $5 \times 10^5$  N/m<sup>2</sup> a  $1 \times 10^6$  N/m<sup>2</sup> y a una temperatura en el intervalo de 10 °C a 150 °C. El óxido de alquileno bruto seco obtenido de la etapa (c) contiene preferiblemente de 0 ppm a 150 ppm, en peso, de agua, más preferiblemente de 10 ppm a 150 ppm, en peso, de agua. Aún más preferiblemente, el óxido de alquileno bruto seco obtenido de la etapa (c) contiene menos de 120 ppm en peso de agua, nuevamente, más preferiblemente, menos de 100 ppm en peso de agua, incluso más preferiblemente menos de 80 ppm en peso y lo más preferiblemente menos de 50 ppm en peso de agua.

Mientras que la separación de los alquenos sin reaccionar y parte del agua se podría efectuar sin dificultad, como se describe en las etapas (b1), (b2) y (c), la separación de hidrocarburos, aldehídos y ácidos del óxido de alquileno es particularmente difícil, incluso por destilación fraccionada.

Generalmente, las unidades de destilación utilizadas para la etapa (b2) y opcionalmente (b1) y (c) no tienen una resolución lo suficientemente alta como para separar los óxidos de alquileno de los contaminantes de punto de ebullición próximo, ya que esto requeriría columnas con un número muy alto de colas, y, por lo tanto, se limita fuertemente el rendimiento.

El óxido de alquileno bruto comprende en la composición total de 99,00 % en peso a menos de 99,90 % en peso de un óxido de alquileno seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno. El óxido de alquileno bruto comprende preferiblemente más del 99,00 % en peso y lo más preferiblemente al menos el 99,50 % en peso de óxido de alquileno. Preferiblemente, el óxido de alquileno bruto comprende a lo sumo 99,85 % en peso, aún más preferiblemente menos de un 99,83 % en peso, de nuevo más preferiblemente a lo sumo un 99,80 % en peso, más preferiblemente menos de un 99,80 % en peso, aún más preferiblemente a lo sumo un 99,79 % en peso y más preferiblemente a lo sumo un 99,78 % en peso de óxido de alquileno, siendo el resto compuestos que se originan de la reacción de epoxidación de la etapa (a) o productos de reacción de estos compuestos durante las etapas (a) y/o (b).

El óxido de alquileno bruto puede contener hidrocarburos tales como alquenos y alcanos y subproductos que contienen oxígeno tales como aldehídos, cetonas, alcoholes, éteres, ácidos y ésteres, tales como agua, acetona, aldehído acético, aldehído propiónico, formiato de metilo y los ácidos de carbono correspondientes.

El óxido de alquileno bruto también puede comprender una pequeña cantidad de poli(óxido de alquileno) que tiene un peso molecular promedio ponderal mayor que 2000, sin embargo, preferiblemente menor que 50 ppm en peso. A menos que se indique lo contrario, los pesos moleculares mencionados son pesos moleculares promedio ponderales y la funcionalidad es la funcionalidad nominal (Fn). El óxido de alquileno bruto contiene más preferiblemente a lo sumo 30 ppm en peso, aún más preferiblemente a lo sumo 20 ppm en peso, particularmente más preferiblemente a lo sumo 15 ppm en peso, de nuevo más preferiblemente a lo sumo 12 ppm en peso, aún más preferiblemente a lo sumo 5 ppm en peso y lo más preferiblemente contiene a lo sumo 3 ppm en peso de poli(óxido de alquileno) con un peso molecular promedio ponderal mayor que 2000.

Los óxidos de alquileno se seleccionan del grupo que consiste en óxido de etileno bruto, óxido de propileno bruto y óxido de butileno bruto. Los óxidos de alquileno bruto más preferidos contienen óxido de etileno y óxido de propileno,

de los cuales el óxido de propileno bruto es el más preferido.

El óxido de alquileno bruto se puede emplear según la invención en cuestión como único óxido de alquileno o en combinación con al menos un óxido de alquileno puro. Esto puede ser ventajoso, si, por ejemplo, en el sitio de producción de poliol solo se produce un óxido de alquileno bruto, mientras que en la formulación de poliol se requieren otros óxidos de alquileno no producidos en el sitio. Por lo tanto, estos óxidos de alquileno adicionales pueden obtenerse como óxidos de alquileno puros comercialmente disponibles.

El óxido de alquileno puro se puede introducir en la formulación de poliol antes o durante el procedimiento, por ejemplo, alimentando primero un óxido de alquileno bruto y en una etapa posterior del procedimiento alimentando una mezcla de un óxido de alquileno puro y bruto o mezclando óxido de alquileno bruto y óxido de alquileno puro *in situ* durante todo el procedimiento o mezclando los óxidos de alquileno antes de la adición a los otros componentes de la reacción.

Ventajosamente, en una formulación donde se requiere más de un óxido de alquileno, por ejemplo, para poliéter polioles que contienen restos de óxido de propileno y de óxido de etileno, se emplea una combinación que contiene de 50 % a 99 % en peso de al menos un óxido de alquileno bruto y de 50 % a 1 % en peso de al menos un óxido de alquileno puro.

Preferiblemente, la combinación contiene al menos un 75 % en peso de óxido de alquileno bruto, más preferiblemente al menos un 80 % en peso y lo más preferiblemente un 85 % en peso de óxido de alquileno bruto.

El procedimiento en cuestión se lleva a cabo preferiblemente de tal manera que la mezcla de óxido de alquileno puro y bruto comprende en la composición total desde un 95,00 % en peso a 99,95 % en peso de uno o más óxidos de alquileno seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno y desde un 5,0 % en peso a 0,05 % en peso de compuestos distintos del óxido de alquileno que se derivan de la producción del óxido de alquileno bruto.

El óxido de alquileno puro se prepara generalmente a partir de óxido de alquileno bruto sometiendo el óxido de alquileno bruto obtenido de la etapa (b) y opcionalmente (c) a un tratamiento de purificación adicional (d). Dicho tratamiento de purificación adicional (d) puede incluir una o más destilaciones fraccionadas y/o extractivas del óxido de alquileno crudo, por lo que el óxido de alquileno se separa como producto de cabeza de los contaminantes que tienen un punto de ebullición más alto, como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-3,881,996 y US-A-6,024,840. Otros tratamientos de purificación adecuados incluyen tratamientos de filtración y adsorción con adsorbentes adecuados como se describe en el documento US-A-5,352,807. Un tratamiento preferido (d) es la destilación extractiva bajo la adición de hidrocarburos más pesados, como etilbenceno u octano, por lo que el óxido de alquileno se separa como producto de cabeza. Se considera que el óxido de alquileno puro obtenido de la etapa (d) comprende en la composición total más del 99,95 % en peso de óxido de alquileno. Preferiblemente, el óxido de alquileno puro contiene ésteres, aldehídos y cetonas en concentraciones menores que 100 ppm en peso, preferiblemente menores que 50 ppm en peso y lo más preferiblemente menores que 30 ppm en peso.

Los compuestos iniciadores de acuerdo con el procedimiento en cuestión son compuestos que tienen de 2 a 6 átomos de hidrógeno activos. Los átomos de hidrógeno activos están presentes típicamente en forma de grupos hidroxilo, pero también pueden estar presentes en forma de, por ejemplo, grupos amino. Los compuestos iniciadores adecuados incluyen agua, alcoholes que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula disponibles para la reacción con los óxidos de alquileno brutos. Los compuestos iniciadores alifáticos adecuados incluyen alcoholes polihídricos que contienen de 2 a 6 grupos hidroxilo por molécula. Los compuestos aromáticos adecuados incluyen alcoholes aromáticos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula disponibles para la reacción con los óxidos de alquileno bruto. Ejemplos de tales compuestos iniciadores son agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, di y poligliceroles, pentaeritritol, trimetilolpropano, trietanolamina, sorbitol, manitol, 2,2'-bis (4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2, 2'-bis (4-hidroxifenil)butano (bisfenol B) y 2,2'-bis (4-hidroxifenil)metano (bisfenol F). Se prefieren los alcoholes alifáticos que contienen al menos 2, más preferiblemente al menos 3, grupos hidrógeno activos en forma de grupos hidroxilo. Preferiblemente, los alcoholes alifáticos contienen a lo sumo 5, más preferiblemente a lo sumo 4, y lo más preferiblemente a lo sumo 3 grupos hidroxilo por molécula.

Los iniciadores de peso molecular más alto pueden usarse preferiblemente para poner en marcha el procedimiento en cuestión en la fase inicial, por ejemplo, durante la activación del catalizador, ya que se encontró que esto era beneficioso para lograr una actividad óptima del catalizador sin largos tiempos de inducción. El iniciador de mayor peso molecular puede ser un iniciador de menor peso molecular que haya reaccionado con un óxido de alquileno para formar un iniciador oligomérico o telomérico de mayor peso molecular, ya sea en presencia de un catalizador básico convencional o en presencia de un catalizador que comprenda un complejo de cianuro de dimetal. El iniciador de peso molecular más alto tiene preferiblemente un peso molecular de 200 a 1200 y más preferiblemente tiene un peso molecular de 250 a 1000.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede operar en modo discontinuo, semicontinuo o continuo. Se ha encontrado que el procedimiento en cuestión es especialmente ventajoso para la preparación continua de producto de poliéter de polioxialquileno. En este modo operativo continuo del procedimiento en cuestión, el compuesto iniciador, el óxido de alquileno bruto y el catalizador adicional se alimentan continuamente al reactor y el

producto de poliéter polioli obtenido se retira continuamente del recipiente de reacción. En dicho procedimiento en que se opera de manera continua, después de la fase inicial de puesta en marcha en la que se activa la composición catalizadora, se pueden emplear preferiblemente compuestos iniciadores que tengan pesos moleculares menores, tales como, por ejemplo, glicerol.

- 5 Con la excepción del agua, las impurezas presentes en el óxido de alquileo bruto generalmente no se consideran compuestos iniciadores de acuerdo con el procedimiento en cuestión.

Aparte del agua, el óxido de alquileo bruto contiene preferiblemente aldehídos como principal contaminante. Por consiguiente, el procedimiento en cuestión también se refiere preferiblemente a la copolimerización de un óxido de alquileo y un aldehído.

- 10 El presente procedimiento hace uso preferiblemente de catalizadores altamente activos que comprenden complejo de cianuro de dimetal como se ha desarrollado en los últimos años.

15 Las composiciones de catalizador que comprenden complejo de cianuro de dimetal generalmente requieren activación poniéndolas en contacto con óxido de alquileo, siendo activos tras dicha activación como catalizadores para el procedimiento en cuestión. Esta activación se puede hacer antes de una fase inicial de puesta en marcha del procedimiento en cuestión o en dicha fase.

Principalmente, se puede usar cualquier composición de catalizador que comprenda complejo de cianuro de dimetal, que sea útil para la preparación de poliéter polioles, para el procedimiento de acuerdo con la presente invención, siempre que una vez activado el catalizador sea suficientemente activo para catalizar la polimerización de óxidos de alquileo y compuesto iniciador.

- 20 Los procedimientos mediante los cuales se puede preparar la composición de catalizador que comprende complejo de cianuro de dimetal para uso en la presente invención se han descrito, por ejemplo, en el documento JP-A-4-145,123.

25 En general, una composición de catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal útil para el presente procedimiento comprende un complejo de cianuro bimetálico coordinado a un ligando orgánico. Tal complejo de cianuro bimetálico se prepara generalmente mezclando soluciones acuosas o soluciones en agua y mezclas de disolventes orgánicos, de una sal metálica, preferiblemente una sal de Zn(II) o Fe(II), y un complejo de policianometal, que contiene preferiblemente Fe(III) o Co(III) y poner en contacto el ligando orgánico, por ejemplo, el butanol terciario, con el complejo de cianuro bimetálico así obtenido y retirar el exceso de ligando de disolventes. La composición de catalizador que comprende el complejo de cianuro de dimetal puede luego secarse hasta obtener un polvo, lo que permite un almacenamiento estable, sin embargo, requiere una etapa de redispersión antes de su uso.

30 Preferiblemente, debido a la alta actividad probada y al manejo simple, la composición catalítica en cuestión se prepara de acuerdo con el documento WO-A-01/72418 como dispersión en una combinación de un telómero de poliéter polioli de menor peso molecular y un catalizador.

35 La activación mencionada anteriormente de la composición de catalizador para el catalizador activo se puede hacer antes de una fase inicial de puesta en marcha del procedimiento en cuestión o en dicha fase.

40 Aunque se pueden emplear óxidos de alquileo brutos para la activación de la composición del catalizador, se encontró que, si el óxido de alquileo bruto contenía más de 100 ppm en peso de agua, la activación solo transcurría muy lentamente y requería largos tiempos de inducción. Por consiguiente, para evitar tiempos de inducción muy largos antes de que el catalizador logre una actividad satisfactoria para un procedimiento a escala industrial, la composición de catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal se activa preferiblemente con un óxido de alquileo que contenga menos de 100 ppm en peso de agua antes de la fase inicial del procedimiento en cuestión, o en dicha fase, como por ejemplo un óxido de alquileo bruto obtenido de la etapa (c).

45 Por consiguiente, el procedimiento en cuestión comprende preferiblemente la etapa de poner en contacto la composición catalítica que comprende un complejo de cianuro de dimetal con un óxido de alquileo que contiene menos de 100 ppm en peso de agua para obtener un catalizador activado.

La cantidad de la composición de catalizador que comprende el complejo de cianuro de dimetal para usar depende en gran medida de la funcionalidad del iniciador, la funcionalidad deseada y el peso molecular deseado del poliéter polioli.

50 En general, la cantidad de catalizador está en el intervalo de 2 ppm en peso a 250 ppm en peso calculado sobre el peso del producto obtenido, preferiblemente en el intervalo de 5 ppm en peso a 150 ppm en peso, más preferiblemente en el intervalo de 7 ppm en peso a 95 ppm en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de 8 ppm en peso a 40 ppm en peso. Los catalizadores que comprenden un complejo de cianuro de dimetal adecuados para uso en el procedimiento en cuestión son generalmente suficientemente activos para permitir su uso a concentraciones tan bajas. En concentraciones tan bajas, el catalizador a menudo se puede dejar en los productos de poliéter sin un efecto adverso en la calidad del producto. La capacidad de dejar catalizadores en el polioli es una ventaja importante porque los polioles comerciales actualmente requieren una etapa de retirada del catalizador.

55

- Además, los catalizadores que permanecen en los poliéter polioles generalmente también son lo suficientemente activos para ser reciclados. Esto es particularmente ventajoso, ya que la etapa de activación del catalizador solo se puede realizar una vez, mientras que para las fases de puesta en marcha posteriores ventajosamente se puede emplear el catalizador activado dentro de los polioles obtenidos por el procedimiento en cuestión. Esto permite ventajosamente eliminar la etapa de activación. Por ejemplo, si el procedimiento en cuestión se realiza en modo continuo, el producto de poliéter polioliol obtenido en el procedimiento en cuestión puede usarse para poner en marcha la reacción, mientras que la composición de catalizador no activado se añade continuamente durante el procedimiento.
- Por consiguiente, el procedimiento en cuestión comprende preferiblemente la etapa adicional de reciclar parte del catalizador que contiene polialcoxileno - polioli poliéter que comprende un complejo de cianuro de dimetal.
- También se encontró que la presencia de un compuesto iniciador de un peso molecular mayor era beneficiosa en la etapa de activación descrita anteriormente. Esto permite lograr una actividad óptima del catalizador sin que se requieran largos tiempos de inducción.
- La activación de la composición de catalizador para obtener un catalizador activado puede detectarse convenientemente por una rápida caída en la presión del reactor debido al óxido de alquileno reaccionado. Una vez que se formó el catalizador activado, no se encontró que el agua presente en el óxido de alquileno bruto dentro de las cantidades definidas anteriormente afectara a la actividad del catalizador de una manera negativa.
- La activación en la fase inicial puede realizarse convenientemente en el reactor de polimerización o en un reactor separado.
- El procedimiento en cuestión puede llevarse a cabo a cualquier temperatura adecuada, por ejemplo, en un intervalo de 60 °C a 180 °C, preferiblemente a una temperatura de al menos 80 °C, más preferiblemente al menos 95 °C y lo más preferiblemente al menos 100 °C. La temperatura es preferiblemente a lo sumo 150 °C, más preferiblemente a lo sumo 140 °C y lo más preferiblemente a lo sumo a 135 °C. Por consiguiente, el procedimiento en cuestión se lleva a cabo típicamente haciendo reaccionar una mezcla de iniciador que contiene un grupo hidroxilo con catalizador de DMC a presión atmosférica. También se pueden aplicar presiones mayores, pero la presión generalmente no excederá de  $20 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  (bar) y, preferiblemente, es de  $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$  a  $5 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ .
- La combinación descrita anteriormente de condiciones del procedimiento y agentes reaccionantes ha permitido ahora preparar poliéter polioles con propiedades y un rendimiento similares al de los poliéter polioles preparados a partir de óxidos de alquileno puros, a pesar de la incorporación de aldehídos y/o agua en las cadenas poliméricas de poliéter.
- El poliéter polioliol obtenible de acuerdo con el procedimiento en cuestión tiene preferiblemente un peso molecular promedio en el intervalo de 1200 a 8500. Preferiblemente, el poliéter polioliol tiene preferiblemente un peso molecular promedio de al menos 2000, aún más preferiblemente de al menos 2400 y lo más preferiblemente de al menos 2500. El poliéter polioliol también tiene preferiblemente un peso molecular de a lo sumo 7500, en particular preferiblemente de a lo sumo 7000 y lo más preferiblemente de a lo sumo 6500.
- El poliéter polioliol de la presente invención tiene adecuadamente una funcionalidad nominal promedio entre 1,5 y 8, más adecuadamente entre 2,0 y 6,0. Su funcionalidad nominal es, por lo tanto, al menos 1,5, preferiblemente al menos 2,0 y aún más preferiblemente al menos 2,5. También tiene una funcionalidad promedio nominal de a lo sumo 8, preferiblemente de a lo sumo 5,5, más preferiblemente de a lo sumo 4,5, de nuevo más preferiblemente de a lo sumo 4,0 y lo más preferiblemente de a lo sumo 3,5.
- Convenientemente, el polioliol preparado según la presente invención tendrá un contenido de hidroxilo en el intervalo de 10 mg de KOH/g de polioliol a 100 mg de KOH/g de polioliol. Preferiblemente, el polioliol tendrá un contenido de hidroxilo en el intervalo de 15 mg de KOH/g de polioliol a 85 mg de KOH/g de polioliol, más preferiblemente en el intervalo de 20 mg de KOH/g de polioliol a 75 mg de KOH/g de polioliol, de nuevo más preferiblemente en el intervalo de 25 mg de KOH/g de polioliol a 65 mg de KOH/g de polioliol y lo más preferiblemente un contenido de hidroxilo en el intervalo de 25 mg de KOH/g de polioliol a 60 mg de KOH/g de polioliol.
- El polioliol preparado de acuerdo con la presente invención puede contener además hidroxilos primarios y/o secundarios, que depende de la naturaleza de los óxidos de alquileno usados. Normalmente, el nivel de hidroxilo primario corresponde a la cantidad de óxido de etileno usada. Preferiblemente, los polioles contienen de 0 % a 20 %, en peso, de unidades derivadas de óxido de etileno, más preferiblemente de 5 % a 20 %, en peso, de unidades derivadas de óxido de etileno, ya que esto da como resultado una alta reactividad en las reacciones de formación de poliuretano con agentes de reticulación de poliisocianato.
- La presente descripción también describe poliéter polioles obtenibles por el procedimiento en cuestión. Por consiguiente, los poliéter polioles comprenden de 0,0001 % a 5 %, en peso, de unidades derivadas de aldehído, más preferiblemente de 0,001 % a 3,5 %, en peso, y más preferiblemente de 0,01 % a 1 %, en peso, de unidades derivadas de aldehído. Dichos polioles pueden contener de 0,02 % a 5,0 %, en peso, de unidades derivadas de aldehído.
- La presente descripción también describe el uso del poliéter polioliol obtenible mediante el procedimiento en cuestión para la preparación de espumas de poliuretano y espumas de poliuretano y artículos conformados de espuma de

poliuretano obtenibles.

Las espumas de poliuretano pueden obtenerse mezclando componentes de polioliol, al menos uno de los cuales es el poliéter polioliol según la presente invención, con un poliisocianato, generalmente en presencia de agentes de expansión, catalizadores y otros aditivos. Esto puede efectuarse en un molde, dando como resultado un artículo conformado de espuma de poliuretano o, por ejemplo, en un procedimiento de material esponjado en bloques, en el que se produce continuamente un bloque de espuma de poliuretano y luego se conforma mediante etapas de conformación adicionales. Estos artículos conformados hechos de espuma de poliuretano son ampliamente usados en numerosas aplicaciones en la industria automotriz y aeronáutica, en muebles tapizados, colchones y artículos técnicos. Otras aplicaciones incluyen el uso de espuma de poliuretano como refuerzo de alfombras, sillines de asientos de espuma para motocicletas, juntas de luces de automóviles y sellos labiales de filtros de aire para motores.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. En la sección de ejemplo, los métodos empleados para las mediciones fueron los siguientes: la viscosidad se midió según el método ASTM D445, los índices de hidroxilo se midieron según el método ASTM D4274, el contenido de agua según el método ASTM D4672, los índices de acidez según la norma ASTM D 1980 y los compuestos orgánicos volátiles se midieron usando un cromatógrafo de gases. La pureza del óxido de alquileno se determinó mediante cromatografía de gases y mediante el método descrito anteriormente para la determinación del contenido de agua y permitió una determinación del contenido de óxido de alquileno con una desviación de aproximadamente 20 ppm en peso.

El catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal (denominado catalizador DMC) usado fue una dispersión blanca, altamente viscosa y estable que contenía un 3 % en peso de partículas de catalizador DMC dispersas en un aducto de óxido de propileno de poliglicol con un peso molecular promedio numérico de 400 Dalton y se preparó de acuerdo con el documento WO-A-01/72418.

#### Ejemplo 1

Para el siguiente ejemplo, se empleó un óxido de propileno bruto y seco obtenido de la etapa (c). El óxido de propileno bruto y seco contenía un 99,80 % en peso de óxido de propileno, 1400 ppm en peso de propionaldehído y 50 ppm en peso de agua. El resto consistía en impurezas tales como ácidos y alquenos.

Un reactor de 1 l equipado con agitador y un sistema de calentamiento/enfriamiento se cargó con 71 g de un aducto de óxido de propileno de glicerol con un peso molecular promedio numérico de 670 Dalton y 16 g del aducto de óxido de propileno bruto y seco de glicerol con un peso molecular promedio numérico de 400 Dalton. Posteriormente, se añadieron 0,8 gramos del catalizador de DMC. Luego se selló el reactor y se calentó a 130 °C y se aplicó vacío para retirar trazas de agua y aire del reactor.

Comenzando a una presión de  $5 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup>, se añadieron 315 g del óxido de propileno bruto de manera continua durante 100 minutos. Luego, durante 120 minutos, se añadieron continuamente 10 g de glicerol, 3 g de 1,2-propanodiol y 385 g del óxido de propileno bruto y seco. La mezcla de reacción se mantuvo a 130 °C durante 60 minutos y luego el contenido del reactor se sometió a presión reducida, seguido de una purga con nitrógeno durante 15 minutos.

El poliéter polioliol obtenido tenía un índice de hidroxilo de 53 mg de KOH/g y un índice de acidez de 0,015 mg de KOH/g. El último valor ácido es una medida de la cantidad de material residual ácido en el polioliol.

#### Ejemplo comparativo 1

El mismo procedimiento se realizó utilizando óxido de propileno purificado con una pureza mayor que un 99,98 % en peso en lugar del óxido de propileno, que contiene además 15 ppm en peso de propionaldehído y 50 ppm en peso de agua. El poliéter polioliol obtenido tenía un índice de hidroxilo de 55 mg de KOH/g y un índice de acidez de 0,010 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo y el índice de acidez de ambos poliéteres obtenidos en el ejemplo 1 y en el ejemplo comparativo 1 están dentro del intervalo deseado.

#### Ejemplo 2

Se empleó un óxido de propileno bruto y húmedo obtenido de la etapa (b). El óxido de propileno bruto y húmedo comprendía el 99,60 % en peso de óxido de propileno. El resto consistió en impurezas con puntos de ebullición por debajo de 100 °C, como 1500 ppm en peso de propionaldehído, 1800 ppm en peso de agua, 800 ppm en peso de acetaldehído, siendo el resto acetona, alcoholes inferiores y ácidos.

Un reactor de 1 l equipado con agitador y un sistema de calentamiento/enfriamiento se cargó con 125 g de un aducto de óxido de propileno de glicerol con un peso molecular promedio numérico de 670 Dalton, se añadieron 1 g de un aducto de óxido de propileno de glicerol con un peso molecular promedio numérico de 400 Dalton y 0,4 gramos del catalizador de DMC. Luego se selló el reactor y se calentó a 130 °C y se aplicó vacío para retirar trazas de agua y aire del reactor.

5 Comenzando a una presión de  $5 \times 10^3$  N/m<sup>2</sup>, se añadieron 10 g de óxido de propileno puro que contenía menos de 100 ppm en peso de agua para preactivar el catalizador. Después de 5 minutos de preactivación del catalizador, se agregaron continuamente durante 170 minutos 665 g de óxidos de alquileno compuestos de un 85 % en peso del óxido de propileno bruto y húmedo y un 15 % en peso de óxido de etileno puro. La mezcla de reacción se mantuvo a 130 °C durante 60 minutos y luego el contenido del reactor se sometió a presión reducida, seguido de una purga con nitrógeno durante 60 minutos.

El poliéter poliol obtenido tenía un índice de hidroxilo de 47 mg de KOH/g, una viscosidad de 280 mm<sup>2</sup>/s (cSt), un contenido de agua de 0,02 % en peso, un índice de acidez de 0,009 mg de KOH/g y un contenido total de compuestos orgánicos volátiles de 19 ppm en peso.

10 El poliéter poliol contenía 310 ppm en peso de propionaldehído, determinado mediante la liberación de los aldehídos incorporados por acidificación, y el análisis de los compuestos volátiles liberados por un cromatógrafo de gases.

#### Ejemplo comparativo 2

15 Se repitió el ejemplo 2, usando óxido de propileno purificado con una pureza mayor que un 99,98 % en peso en lugar del óxido de propileno, que contiene 15 ppm en peso de propionaldehído, 15 ppm en peso de aldehído acético y 50 ppm en peso de agua y añadiendo 27 g de PPG400 para tener en cuenta el agua presente en el ejemplo de formulación 1. El poliéter poliol obtenido tenía un índice de hidroxilo de 47 mg de KOH/g, una viscosidad de 290 mm<sup>2</sup>/s (cSt), un contenido de agua de 0,03 % en peso, un índice de acidez de 0,009 mg de KOH/g y un contenido total de compuestos orgánicos volátiles de 16 ppm en peso.

20 Tanto los poliéter polioles obtenidos en el ejemplo 2 como en el ejemplo comparativo 2 tenían propiedades muy similares que se encontraban dentro del intervalo considerado satisfactorio.

#### Ejemplo 3

25 Se preparó una formulación de espuma de poliuretano a partir de 100 partes en peso del poliol obtenido del ejemplo 2, que contenía además 3,8 partes en peso de agua, 0,3 pb en peso de dimetiletanolamina (DMEA), 1,1 pb en peso de Tegostab B 4900 (un agente tensioactivo de silicona, Tegostab es una marca comercial de Goldschmidt Polyurethane Additives) y 0,18 pb en peso de octoato estannoso. La formulación se hizo reaccionar con Caradate 80 (una mezcla de diisocianato de tolueno que contenía isómeros-2,4 y -2,6 en proporción 80 : 20, Caradate es una marca registrada) a un índice de isocianato de 107. La espuma resultante tenía una densidad de 25,8 kg/m<sup>3</sup>, una resistencia a la tracción de 115 kPa y una elongación del 207 %.

#### Ejemplo comparativo 3

30 Se repitió el ejemplo 3, sin embargo, se utilizaron 100 pb en peso del poliol obtenido del ejemplo comparativo 2. La espuma resultante tenía una densidad de 25,9 kg/m<sup>3</sup>, una resistencia a la tracción de 115 kPa y una elongación del 200 %.

35 Ambas espumas obtenidas del ejemplo 3 y del ejemplo comparativo 3 estaban dentro del intervalo esperado de propiedades para esta formulación. Ambos exhibieron una estructura y apariencia celular adecuadas y pasaron las pruebas de conjuntos de compresión en seco y en húmedo.

40 Los resultados anteriores muestran que el óxido de alquileno bruto se puede emplear con éxito para la preparación de poliéter polioles. El poliéter poliol resultante también tuvo un buen desempeño en la fabricación de espumas de poliuretano. Estas espumas no mostraron un mayor contenido en compuestos orgánicos volátiles y, por lo demás, no mostraron ninguna diferencia medible con respecto a las espumas de poliuretano de referencia preparadas a partir de óxido de propileno purificado.

Además, los poliéter polioles preparados con óxido de propileno bruto contenían unidades derivadas de propionaldehído. Esto podría ilustrarse mediante la liberación del propionaldehído incorporado de los polioles en condiciones fuertemente ácidas. Los poliéter polioles no mostraron ni la desviación en la funcionalidad ni el aumento en la insaturación esperada si el propionaldehído se hubiera incorporado en una posición terminal en la cadena.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la preparación de un polialcoxileno poliéter polioliol, procedimiento que comprende poner en contacto un compuesto iniciador con un número de átomos de hidrógeno activos de 2 a 6 en presencia de un catalizador que comprende un complejo de cianuro de dimetal con un óxido de alquileno bruto, que comprende una composición total de un 99,00 % en peso a menos de un 99,90 % en peso de uno o más óxidos de alquileno seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, para obtener el polioxilalquileno poliéter polioliol.
- 5
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno bruto se obtiene mediante las etapas de:
- 10
- (a) hacer reaccionar los alquenos con un oxidante adecuado para proporcionar una mezcla de reacción que contenga óxido de alquileno,
  - (b) separar el óxido de alquileno bruto de la mezcla de reacción obtenida en (a) y
  - (c) opcionalmente, retirar el agua del óxido de alquileno bruto por al menos un tratamiento de destilación.
- 15
3. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el óxido de alquileno bruto obtenido en la etapa (b) comprende de 50 ppm en peso a 5000 ppm en peso de agua, basado en la composición total.
4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se recicla parte del catalizador que contiene polialcoxileno poliéter polioliol que comprende complejo de cianuro de dimetal.