



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 250**

51 Int. Cl.:
B01J 19/00 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05004877 .6**
96 Fecha de presentación : **05.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1586372**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.10.2005**

54 Título: **Alcoxilaciones en reactores capilares microestructurados.**

30 Prioridad: **19.03.2004 DE 10 2004 013 551**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2009

73 Titular/es: **Evonik Goldschmidt GmbH**
Goldschmidtstrasse 100
45127 Essen, DE

72 Inventor/es: **Hubel, Roland;**
Markowz, Georg;
Recksik, Manfred;
Rudek, Markus;
Wewers, Dietmar y
Zeller-Schuldes, Florian

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 328 250 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).

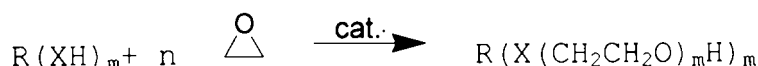
DESCRIPCIÓN

Alcoxilaciones en reactores capilares microestructurados.

5 La invención se refiere a un proceso para la producción de polieteralcoholes por alcoxilación de alcoholes y a polieteralcoholes de cadena larga con distribución estrecha de pesos moleculares.

10 Los polieteralcoholes son materias primas importantes en la producción de espumas de poliuretano y la producción de materiales con propiedades que influyen en las superficies límite. La producción de polieteralcoholes se realiza en la mayoría de los casos por adición con apertura de anillo de óxidos de alquileo de cadena corta como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de dodeceno, y/u óxido de estireno a alcoholes de peso molecular bajo como butanol y/o alcohol alílico. Como catalizadores se emplean en la mayoría de los casos hidróxidos o sales metálicas, teniendo el hidróxido de potasio la máxima importancia práctica.

15 La transformación con óxido de etileno se realiza según el esquema siguiente:



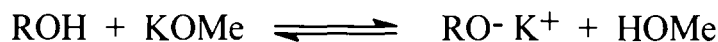
20

Bajo XH deben entenderse en el sentido más amplio grupos con funcionalidad H de un resto orgánico, donde RXH se encuentra por regla general como ROH (alcohol). En lo que sigue deben entenderse también bajo alcoholes otras sustancias con funcionalidad H (RXH, con X = O, S, NH o NR', donde R' representa un resto orgánico cíclico o acíclico opcionalmente sustituido con 1 a 18 átomos de carbono). En la práctica tienen sin embargo los alcoholes con X = O la máxima importancia como sustancias de partida en la alcoxilación. En muchos casos, el alcohol cargado inicialmente reacciona en primer lugar con una base como KOH para dar el alcoholato correspondiente, y después de la separación del agua de reacción formada se transforma el alcoholato con óxido de etileno. En el presente caso, el catalizador queda como componente reactivo en la mezcla de reacción y se comporta opcionalmente también como molécula de partida.

30

Por adición de la base se establece un equilibrio entre alcohol/base y alcoholato/ácido correspondiente:

35



40

El ácido correspondiente puede quedar en el sistema o bien separarse por destilación. Si el ácido correspondiente queda en el sistema, se alcoxila también la base. En cada momento se establece un equilibrio, de tal modo que se forman tanto poliéteres del alcohol de partida por la vía de la etapa del polieteralcoholato como poliéteres de la base respectiva o del poliéter ya formado por la reacción de la base con óxido de alquileo.

Los productos son mezclas de homólogos de la molécula de partida respectiva con longitud de cadena variable.

45

Un problema esencial en la alcoxilación es que durante la reacción se encuentra en el reactor una gran cantidad de los monómeros empleados todavía sin reaccionar, y por consiguiente constituye un riesgo de seguridad elevado. Adicionalmente, en el caso de la modalidad de operación discontinua y en el supuesto de un cambio de producto, el reactor debe vaciarse completamente, limpiarse y llenarse de nuevo, antes que pueda prepararse un producto nuevo.

50

En la modalidad de operación discontinua, el producto permanece en la mayoría de los casos entre 1 y 30 horas, preferiblemente entre 3 y 10 horas en el reactor, con lo que se llega a productos secundarios indeseables. En las polimerizaciones iniciadas con alcohol alílico tiene lugar en este caso una transposición del aliléter formado durante la reacción para dar propeniléter. Adicionalmente, en el caso del empleo de óxido de propileno como monómero se produce una transposición del óxido de propileno a alcohol alílico, que se comporta como nuevo alcohol de partida e influye en la composición del producto final y la distribución de pesos moleculares.

55

En el caso de poliéteres de cadena larga se llega, debido a los largos tiempos de residencia, a temperaturas de reacción elevadas, al desprendimiento de agua en los extremos de las cadenas y por tanto a la formación de derivados de viniléteres. El agua formada se comporta como molécula de partida y aumenta la proporción de dioles en el producto.

60

La producción de poliéteres se realiza por regla general en la técnica según dos principios de proceso diferentes.

65

En el caso del primer principio de proceso, la alcoxilación se realiza en un reactor provisto de agitación, que puede calentarse y enfriarse. El alcohol a alcoxilar se carga inicialmente junto con el catalizador en el recipiente de agitación y se calienta. A continuación se dosifica el óxido de alquileo en el reactor y el contenido del recipiente se mezcla con un agitador. La dosificación del óxido de alquileo se realiza de manera controlada en presión y temperatura. Dado que la reacción es muy rápida y exotérmica, se requiere una refrigeración intensiva. Ésta se realiza, en el caso de los reactores provistos de agitación, por medio de una camisa de refrigeración exterior y/o por serpentines de refrigeración

ES 2 328 250 T3

internos. Después de la transformación, el reactor se despresuriza y el óxido de alquileno no transformado se retira por aplicación de vacío. El catalizador se neutraliza con ácido y las sales que se forman se separan por filtración. Opcionalmente, las sales formadas quedan también en el poliéter.

- 5 En el caso del segundo principio de proceso, como se describe en el documento EP-A-0 419 419, la alcoxilación se realiza en un reactor de bucle. Para ello, el alcohol a alcoxilar se carga inicialmente junto con el catalizador en un recipiente y se hace circular por bombeo a través de una bomba y conducción. La disipación del calor se realiza con ayuda de un cambiador de calor externo, que está instalado en la conducción de bombeo.
- 10 Las temperaturas durante la reacción están comprendidas en ambos principios de proceso en el intervalo de 50 a 220°C, preferiblemente 110 a 180°C. La presión es 2 a 40 bar, preferiblemente 3 a 6 bar. El grado de alcoxilación se ajusta por la relación de cantidades de materia de alcohol a óxido de alquileno y está limitado esencialmente por el diseño constructivo del reactor. La duración de la reacción depende del tamaño del reactor, la efectividad de los dispositivos de refrigeración, los ingredientes de las sustancias reaccionantes y la clase del producto deseado. Por
- 15 regla general, la duración asciende a varias horas.

En la práctica las alcoxilaciones se realizan en la modalidad discontinua, lo que conduce a oscilaciones de calidad.

- 20 Un problema esencial es la autodescomposición del óxido de etileno en la fase gaseosa. Para evitarlo, la concentración de óxido de etileno en el espacio gaseoso del reactor se reduce con gases inertes, como por ejemplo nitrógeno. De este modo se forman cantidades adicionales de gas residual durante la despresurización del reactor, y el grado de alcoxilación alcanzable o la magnitud de las cargas se ven influidos negativamente.

- 25 Debido a la gran retención ("hold-up") en el caso de la producción discontinua, pueden acumularse grandes cantidades de óxidos de alquileno sin reaccionar, que pueden conducir a que la reacción sea incontrolable.

- 30 Los reactores de agitación y de bucle de la técnica anterior que operan discontinuamente están limitados por una magnitud de llenado mínima y máxima, que limita a su vez el grado de alcoxilación alcanzable. Los grados de alcoxilación altos requieren por tanto varios reactores discontinuos dispuestos en serie, o el empleo de escalones previos de producto, lo cual es muy costoso.

Por esta razón se han descrito ya en la bibliografía ya procesos de alcoxilación continuos, que pretenden evitar los inconvenientes arriba indicados.

- 35 En DE-A-41 28 827 se expone un proceso para la alcoxilación catalizada de derivados grasos en un reactor de película descendente, en el cual el óxido de alquileno se pone en contacto en forma gaseosa en paralelo con el líquido. Son ventajosos un pequeño contenido de productos secundarios y una seguridad alta, debido a una cantidad muy reducida de óxido de alquileno en la fase líquida.

- 40 El documento DE-A-100 36 602 se refiere a un microrreactor para reacciones de gases con líquidos. Varias placas provistas de ranuras forman capilares, en los cuales se pone en contacto el óxido de alquileno con el líquido. Una ventaja de este reactor frente a DE-A-41 28 827 es el pequeño espesor de la película descendente con menores resistencias de transferencia de materia.

- 45 Sin embargo, debe tenerse en cuenta en este contexto que el óxido de alquileno se encuentra en el reactor en forma gaseosa. Dado que la alcoxilación es una reacción en fase líquida, debe realizarse en primer lugar una transferencia de materia de la fase gaseosa a la fase líquida. Esta resistencia adicional al transporte de materia prolonga de modo indeseable la duración de la reacción.

- 50 Adicionalmente, la presencia de una fase gaseosa de óxido de alquileno es problemática desde el punto de vista de la seguridad debido a la posible descomposición incontrolada.

- 55 En DE-A-100 54 462 se describe la transformación continua de alcoholatos grasos con óxidos de alquileno en cambiadores de calor de placas y/o de haces tubulares a presión. Por este tipo de conducción de la reacción se dice que se evita sensiblemente la fase gaseosa de los óxidos de alquileno, crítica desde el punto de vista de la seguridad, y se garantiza una calidad uniforme del producto durante la operación continua.

- 60 Por otra parte, es evidente un problema fundamental del dispositivo descrito en el caso de la alimentación múltiple de los óxidos de alquileno. Por las alimentaciones múltiples se alcanzan menores concentraciones máximas de óxido de alquileno en el reactor con el objetivo de reducir los sobrecalentamientos locales de las alimentaciones, limitar la presión y evitar la formación local de fase gaseosa.

- 65 La necesidad de alimentaciones múltiples se deduce sin embargo de las limitaciones de los cambiadores de calor de placas y/o de haces tubulares empleados. La disipación del calor en los cambiadores de calor de placas conocidos como transmisores de calor eficientes no basta para evitar las puntas de temperatura ("hot spots") en el caso de una alimentación única. Esto es aplicable con mayor razón en el caso de los cambiadores de calor de haces tubulares. Aparte de ello, los aumentos de presión conducirían en ambas realizaciones de los aparatos a un diseño progresivamente más caro.

ES 2 328 250 T3

El potencial cinético proporcionado teóricamente por la utilización de concentraciones altas de óxido de alquileno no puede agotarse evidentemente en estas condiciones.

Además, en el documento DE-A-100 54 462 no se describen en detalle las alimentaciones de óxido de alquileno. De las figuras y la descripción se deduce que en estas alimentaciones existen geometrías comparativamente amplias, en particular deficientemente enfriadas (pequeña superficie específica, sin refrigeración opuesta). Sin contramedidas, esto conduce en el caso de las alcoxilaciones exotérmicas a una intensificación de las puntas de temperatura, que son de esperar en cualquier caso.

En caso de fallos, por ejemplo en el caso de una interrupción del suministro de producto, existe incluso el riesgo de que la deficiente refrigeración en el campo de las zonas de mezcla debido al aumento de temperatura prácticamente adiabático entonces en este campo conduzca a un problema de seguridad.

Adicionalmente, una retromezcladura en los cambiadores de calor de placas conduce a tiempos de residencia notablemente diferentes de los hilos de corriente individuales, lo que conduce a productos con una distribución amplia de pesos moleculares.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención es aprovechar óptimamente el potencial de las velocidades de reacción más altas posibles por altas presiones de óxido de alquileno y producir polieteralcoholes, que contienen claramente menos productos secundarios y exhiben una calidad uniforme. El concepto "polieteralcohol" incluye en este caso una posible presencia de polieteralcoxilatos (poli-eteralcoholatos). Otros objetos de la invención son la puesta a disposición de un proceso económicamente conveniente y de realización segura, y la puesta a disposición por primera vez de los polieteralcoholes correspondientes de calidad elevada y óptimamente uniforme.

El reactor para la realización del proceso es un reactor microestructurado con series de canales conectados paralelamente para la realización de reacciones químicas entre parejas de reacción esencialmente líquidas, en particular para la producción de polieteralcoholes por alcoxilación de alcoholes con óxido de alquileno líquido en las condiciones de reacción, opcionalmente en presencia de un catalizador sólido, donde la realización del proceso químico tiene lugar en espacios que están formados por dos o más placas o capas de caras esencialmente paralelas, caracterizado porque la mezcladura de las sustancias reaccionantes tiene lugar individualmente en una sola fase en estado líquido en cada canal de reacción y se emplea un dispositivo cambiador de calor, es decir, un dispositivo de refrigeración o calefacción, estando diseñado el reactor para presiones hasta 800 bar y temperaturas en el intervalo de -30°C a 400°C, particularmente -10°C a 300°C.

Es de conocimiento general que los dispositivos microestructurados son apropiados para la realización de reacciones fuertemente exotérmicas o fuertemente endotérmicas y/o sensibles a la mezcladura. Para la aplicación de que se trata en este caso se emplea especialmente un reactor, en el cual el medio de proceso se conduce en canales paralelos, eventualmente perfilados y/o provistos de cambios regulares de dirección del flujo (v.g. patrón en "zig-zag"). Los canales están conformados preferentemente como capilares.

La construcción de los canales se realiza preferiblemente en un proceso de varias etapas en el cual, en una primera etapa, por ejemplo por fresado, ataque químico, troquelado o procedimientos análogos se produce la estructura capilar en forma de series de canales o series de ranuras en placas individuales y a continuación, por ejemplo por soldadura autógena (por difusión) o soldadura con estaño se realiza una unión de las placas. Cada uno de los canales individuales del proceso está limitado por tanto por los capilares de proceso contiguos.

La mezcladura de las sustancias reaccionantes puede realizarse no sólo fuera sino también dentro del reactor. Durante la mezcladura fuera del reactor se intercala aguas arriba del reactor un órgano de mezcla apropiado (v.g. un mezclador estático). Sin embargo, la mezcladura de las sustancias reaccionantes tiene lugar preferiblemente en el reactor. A este fin, para la puesta en contacto de las sustancias reaccionantes se unen en cada caso las corrientes de dos placas contiguas. Para ello, están previstas aberturas en todos los canales de una de las placas, a través de las cuales se conducen las corrientes de los canales de la otra placa contigua. De este modo, se unen en cada caso las corrientes de sustancias reaccionantes DE un canal para la sustancia reaccionante 1 y un canal para la sustancia reaccionante 2.

Las Figuras 1 a 3 muestran a modo de ejemplo una posible realización del reactor. Fig. 1 muestra una vista de conjunto de esta realización. El reactor 1 exhibe placas de reactor 2 de caras paralelas, que en sus planos externos principales y entre ellas están rodeadas por placas de refrigeración 3 de caras paralelas. De igual modo son posibles en este caso y en todas las realizaciones descritas en lo que sigue a modo de ejemplo placas de calefacción en lugar de placas de refrigeración. La conducción principal 4 para un componente de la reacción (sustancia reaccionante) despliega en abanico en cada caso una conducción 5 por placa del reactor, que desemboca directamente en los puntos de entrada 6 a la entrada de los canales de reacción 7. Una conducción principal adicional 8 para un segundo componente de la reacción (sustancia reaccionante) se encuentra en el mismo lado del reactor y despliega también en abanico correspondientemente en cada caso una conducción 9 por placa del reactor, que se conduce luego, en cada caso a través de una de las placas de refrigeración contiguas a la placa del reactor y se encuentra con los canales de reacción 7 en un punto de entrada 10. Los canales de reacción se unen en el lado del producto después de la salida del reactor para la recogida del producto 11. El medio de refrigeración se alimenta en este caso a través de la entrada 12 en los canales de refrigeración 13 respectivos. Después del paso a través de las placas de refrigeración, los canales de refrigeración se reúnen y se elimina el medio de refrigeración 14.

Fig. 2 es una vista en planta de una placa de reactor 2 de la Fig. 1. Las conducciones para las sustancias reaccionantes 5 y 9 están provistas en este caso de bombas dosificadoras, que regulan el caudal de sustancia reaccionante, donde la parte punteada de la conducción 9 da a entender que la misma se encuentra en un plano distinto de la placa del reactor 2, de acuerdo con Fig. 1 dentro de una placa de refrigeración contigua. Los canales de reacción transcurren aquí en forma de meandros y alternando esencialmente de modo antiparalelo.

La puesta en contacto de las sustancias reaccionantes puede realizarse de acuerdo con la invención de tal manera que la mezcla de reacción entra directamente por detrás del punto de mezcla en una zona de la placa refrigerada en las paredes, en la cual se utilizan las condiciones de transmisión de calor intensivas ventajosas como es bien sabido en microestructuras y es posible una conducción de la reacción con aumentos de temperatura insignificantes. Los canales de refrigeración en la placa de refrigeración pueden estar dispuestos paralela o perpendicularmente a la dirección de flujo del medio de reacción, siendo posible una dirección del flujo del medio de refrigeración en paralelo, en contracorriente y cruzada. Esto permite una adaptación flexible de la temperatura de reacción a las exigencias de la reacción.

Fig. 3 muestra una vista lateral detallada (arriba) y una vista en planta (abajo) de una realización ilustrativa de una placa de refrigeración 3, donde se han omitido las conducciones de sustancias reaccionantes 9. El medio de refrigeración entra en la placa de refrigeración por la entrada 12, que presenta en este caso varios canales de refrigeración 13 que transcurren paralelamente en abanico, y perpendicularmente a la dirección de flujo principal del medio de reacción. De igual manera, la construcción de la placa de refrigeración puede corresponder particularmente al recorrido de los canales de refrigeración y esencialmente a la construcción de la placa del reactor y al recorrido de los capilares de reacción.

Fig. 4 muestra en una vista lateral una configuración ilustrativa adicional del reactor correspondiente a la invención, donde para simplificación de la vista de conjunto se representa exclusivamente un canal de reacción. En este caso, los canales de reacción 7' paralelos unos a otros no transcurren esencialmente dentro del plano de una placa de reactor 2', sino dentro de un plano perpendicular al mismo, dirigiéndose el medio de reacción en forma de meandros en trayectorias antiparalelas alternantes, cuyas secciones antiparalelas son largas comparadas con los tramos paralelos y transcurren en cada caso al plano de una placa del reactor 2'.

Otra posibilidad de la conducción de los canales de reacción se ilustra en Fig. 5. La placa del reactor que se muestra a modo de Ejemplo 2' comprende cuatro canales de reacción 7'' que transcurren paralelamente en zig-zag desde el punto de entrada 6'' de una sustancia reaccionante en la placa de reacción hasta la salida y desde un punto de entrada adicional 10'' y se reúnen en el lado del producto para la recogida del producto. En este caso las conducciones de sustancias reaccionantes están provistas convenientemente en cada placa de reacción de una conducción común (se muestra a modo de ejemplo la conducción 5). Un reactor realizado de este modo presenta la ventaja de que con una exigencia de espacio mínima es posible ya una conducción eficiente de la reacción con caudal alto y mezcladura excelente.

Fig. 6 ilustra una posible variante del reactor correspondiente a la invención con ayuda de una vista en planta de una placa del reactor. La placa del reactor 2''' corresponde esencialmente a la placa del reactor 2 (Fig. 2) con la diferencia de que además de los puntos de entrada 6 ó 10 en el recorrido del canal de reacción 7''' dentro de la placa del reactor 2''' están provistos dos puntos de entrada adicionales 16 alimentados por una conducción de sustancia reaccionante 15 separada, conectada lateralmente, para la alimentación de sustancias reaccionantes adicionales o diferentes.

Fig. 7 ilustra otra posible variante del reactor con ayuda de una vista lateral de un reactor 1'''. Éste corresponde esencialmente al reactor 1' representado en Fig. 4 con la diferencia de que además de los puntos de entrada 6 ó 10 en el recorrido del canal de reacción 7''' en el caso de la entrada por una placa de refrigeración 3' un punto de entrada adicional 18 alimentado por una conducción de sustancia reaccionante 17 así como en el caso de la entrada por una placa de refrigeración adicional 3' está provisto un punto de entrada 20 adicional alimentado por una conducción de sustancia reaccionante separada 19. Por los puntos de entrada adicionales pueden introducirse las mismas sustancias reaccionantes que en los puntos de entrada 6 y 10, pero también sustancias reaccionantes de la reacción diferentes.

Por la construcción aquí descrita y sus formas de realización se resuelven los problemas de la técnica anterior indicados al principio:

Debido a la estructura de los canales y las menores dimensiones hidráulicas, y debido particularmente a la estructura capilar de los canales de reacción, son incluso comparativamente fáciles de manejar presiones elevadas. Por tanto, el reactor puede hacerse trabajar en condiciones monofásicas e incluso puede controlarse sin limitación un aumento de presión causado por concentraciones altas de óxido de alquileño en la alimentación dentro del campo de temperatura típico para la alcoxilación. La estequiometría local puede por tanto aprovecharse de modo independiente de las presiones de los aparatos libremente y utilizarse con ello particularmente de modo ventajoso la cinética, con lo cual se obtiene una intensificación del proceso.

En caso de que para la calidad del producto sea conveniente/necesario, es posible una utilización de alimentaciones múltiples incluso en este concepto de reactor según el principio descrito en la técnica anterior. Esto sucede particularmente cuando deben adicionarse diferentes monómeros por bloques.

Un fallo del suministro no conduce a un estado comparativamente crítico respecto a la seguridad, dado que los volúmenes de reacción no refrigerados o deficientemente refrigerados debido al pequeño diámetro hidráulico de los canales son drásticamente menores que en los reactores convencionales. La retención ("hold-up") de óxidos de alquileno no transformados es tan pequeña que el aumento de temperatura adiabático en el caso de fallo de la refrigeración en el reactor microestructurado no conduce a un problema de seguridad.

La retromezcladura en las estructuras de canales, particularmente en estructuras capilares, es extraordinariamente pequeña, por lo se obtiene una estrecha distribución de pesos moleculares de los productos. Si se desea una distribución ancha de pesos moleculares, ello puede conseguirse mediante alimentaciones adicionales conectadas aguas abajo.

Una ventaja adicional de la alcoxilación en el microrreactor estriba en que no se corre riesgo alguno en el aumento de escala. Por aumento, por ejemplo aumento modular del número de canales en el reactor microestructurado o el aumento del número de reactores microestructurados, puede aumentarse fácilmente y sin riesgo alguno la capacidad de producción.

Es sabido que en el intervalo del punto crítico se reducen notablemente las resistencias de transporte de materia, y tiene lugar una intensificación del desarrollo de la reacción. La construcción del reactor resistente a la presión permite ajustar económicamente las presiones en el campo del punto crítico y conseguir rendimientos espacio-temporales mayores. La presión en el reactor microestructurado es preferiblemente 11 a 800 bar durante la operación.

Dado que los componentes de la reacción se encuentran en estado líquido durante toda la reacción, se evita una inhibición del transporte de materia, como la que ocurre en otros conceptos del reactor, particularmente reactores de caldera agitada. Por consiguiente, pueden conseguirse tiempos de residencia extremadamente breves, que hacen posible un aumento de la temperatura de reacción. Con ello se consigue inesperadamente una disminución de las reacciones secundarias indeseables. La calidad del producto se mejora consiguientemente.

El reactor microestructurado puede por tanto diseñarse particularmente para la realización de procesos continuos en fase líquida.

Para la operación continua, el reactor puede diseñarse de pequeño tamaño. Es decir, que para una producción anual de por ejemplo 1500 toneladas métricas, es suficiente un volumen de reactor ("hold-up") de 24 l. Esto representa también una gran ventaja desde el punto de vista de la seguridad frente a reactores convencionales para la producción de polieteralcoholes, que no pueden obtenerse particularmente en reactores de bucle. El pequeño volumen del reactor hace posible adicionalmente un cambio rápido de producto lo que permite la producción flexible de una gama de productos en el caso de operación continua en los restantes aspectos.

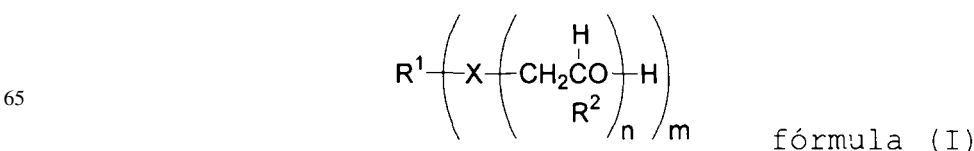
El reactor puede realizarse también de la manera conocida en sí por el documento DE-A-100 36 802 con la diferencia y la salvedad de que el mismo está diseñado para la realización de reacciones químicas entre parejas de reacción esencialmente líquidas a alta presión y temperaturas elevadas. En este contexto, los canales de reacción pueden estar realizados de manera preferible perfilados y/o estar diseñados con cambios regulares de dirección de la corriente. De esta manera se consigue una mezcladura óptima de las sustancias reaccionantes, que hace posible tiempos de reacción cortos y distribuciones estrechas de pesos moleculares en el producto.

El diámetro hidráulico de los canales es ventajosamente menor que 2 mm, particularmente menor que 1 mm, dado que en este caso la transmisión de calor al entorno es mejor.

El dispositivo de intercambio de calor es por ejemplo un aparato de refrigeración. Éste puede comprender ventajosamente canales de refrigeración en la placa de refrigeración paralelos o perpendiculares a la dirección de la corriente del medio de reacción, refrigerándose los canales preferiblemente desde el exterior con ayuda de un medio refrigerante.

El reactor puede estar provisto de modo particularmente preferible en los canales de reacción de varios, particularmente hasta 20, de modo especialmente preferible hasta 10 puntos de entrada para sustancias reaccionantes iguales o diferentes. Un óxido de alquileno o varios óxidos de alquileno pueden dosificarse en uno o más puntos en los canales del reactor microestructurado. De este modo se hace posible producir oligómeros y/o polímeros puros o mezclas definidas, donde por la elección de la posición y el suministro de las sustancias reaccionantes en los puntos de entrada puede influirse no sólo en la composición global de los polímeros y/o oligómeros en forma de cadena o ramificados, sino particularmente también ajustarse y/o modificarse la composición local.

El proceso correspondiente a la invención para la producción de polieteralcoholes de la fórmula general (I)



ES 2 328 250 T3

por alcoxilación de compuestos de la fórmula general $R^1(XH)_m$ en un reactor microestructurado como se ha descrito arriba se caracteriza porque el compuesto $R^1(XH)_m$ y un catalizador apropiado se mezclan y se introducen en el reactor, se alimentan al mismo 1 a 300, particularmente 2 a 150, muy particularmente 5 a 120 u óptimamente 10 a 80 equivalentes de cantidad de materia de óxido de alquileño directamente o en varios puntos y se mezclan con el compuesto $R^1(XH)_m$, catalizador y/o sus productos secundarios, se transforman en los capilares de reacción a una temperatura comprendida en el intervalo de 50 a 300°C y a una presión en el intervalo de 11 a 800 bar y a continuación se enfría la mezcla de productos, donde R^1 en la fórmula $R^1(XH)_m$ representa un resto orgánico mono - o polivalente, m representa un número entero correspondiente, R^2 son iguales o diferentes en la molécula y representan hidrógeno y/o un resto orgánico, particularmente CH_3 , C_2H_5 , fenilo, $C_{10}H_{21}$, o aliloximetilo, X representa O, S, NH o NR' , y R' es un resto orgánico cíclico o acíclico, opcionalmente sustituido con 1 a 26 átomos de carbono.

El óxido de alquileño puede estar constituido por tanto por un solo monómero o por una mezcla de monómeros diferentes.

El proceso puede realizarse preferiblemente de manera continua. De este modo pueden lograrse tiempos de residencia particularmente breves de los reactivos y del producto en el reactor, lo que conduce a pureza elevada del producto, homogeneidad del producto, y distribución estrecha de pesos moleculares. Con el reactor correspondiente a la invención pueden producirse de acuerdo con el proceso según la invención en operación continua por ejemplo óxidos de polietileno y óxidos de polipropileno en forma blanca pura, en contraposición al producto pardo o pardusco que se obtiene según procesos convencionales de operación por cargas.

Preferiblemente, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en los canales de reacción es 1 a 600 s, particularmente 50 a 400 s, de modo muy particular 100 a 300 s. Tiempos de residencia más cortos tienen, dependiendo del contenido de catalizador y de la temperatura de reacción, el inconveniente de que la reacción no transcurre tal vez completamente, mientras que tiempos de residencia más largos pueden conducir a impurificaciones del producto, contaminaciones y coloraciones del producto así como a productos heterogéneos, particularmente en lo que respecta a la distribución de pesos moleculares.

La temperatura de reacción en los capilares de reacción se selecciona de modo particularmente preferido en el campo de 80 a 200°C, particularmente 120 a 200°C, siendo particularmente preferida también una temperatura de reacción en el intervalo de 185°C a 195°C. De este modo se garantiza por una parte una velocidad de reacción suficientemente alta y mayor conversión de reacción, lo que conduce a acortar los tiempos de residencia en el reactor y a la obtención de productos exentos de sustancias reaccionantes, y por otra parte se evitan posiblemente reacciones secundarias perturbadoras, particularmente una descomposición de los productos que tiene lugar a temperatura elevada.

Una presión en los canales de reacción comprendida en el intervalo de 11 a 800 bar, preferiblemente 40 a 500 bar, y de modo particularmente preferible 60 a 180 bar garantiza en este caso que el óxido de alquileño se mantiene en estado líquido incluso a temperatura elevada. Adicionalmente, la presión elevada favorece la velocidad de reacción y la conversión así como la mezcladura de los reactivos. Sin embargo, la presión no debería sobrepasar 800 bar por motivos de seguridad, a fin de permitir una operación económica.

Aunque una multiplicidad de compuestos de partida diferentes $R^1(XH)_m$ capaces de abrir el anillo epóxido son imaginables y son también objeto de la invención, es particularmente preferible no obstante que m sea de 1 a 8, de modo muy particularmente preferible 1, y X represente O.

Por tanto, son sumamente preferidos alcoholes mono- o polivalentes, particularmente alquilenalcoholes y/o alquilalcoholes. Especies importantes son alcohol alílico, butanol, eteralcoholes, polieteralcoholes, glicerina, propilenglicoles, etilenglicoles, trimetilolpropano, polioles, y alcoholes grasos naturales y sintéticos. Adicionalmente, pueden emplearse también ventajosamente, además o en lugar de estos ácidos grasos, ésteres de ácido fosfórico y/o ácidos fosfóricos.

En el caso en que X representa NH, se prefiere particularmente la alcoxilación de etilenodiamina, trietanolamina, aminas grasas y/o amidas.

Ejemplos de óxidos de alquileño a emplear de modo particularmente preferido de acuerdo con la invención son óxido de etileno, óxido de propileno, pero también otros epóxidos tales como óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de dodeceno, alilglicidiléteres y sus mezclas.

En el proceso correspondiente a la invención, el catalizador se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,001 a 30%, referida a la cantidad de materia del compuesto de la fórmula general $R^1(XH)_m$. En este caso el catalizador es particularmente una base, por ejemplo un metanolato de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalino. Como bases pueden emplearse de modo muy particularmente preferible metanolatos de metal alcalino, sales o hidróxidos metálicos, siendo los más preferidos hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, así como metanolato de sodio y metanolato de potasio. En este caso se emplea preferiblemente 0,01 a 30%, particularmente 1 a 15%, referido a la cantidad de materia del compuesto de la fórmula general $R^1(XH)_m$. Adicionalmente, pueden emplearse como catalizador compuestos organometálicos, por ejemplo uno o varios compuestos bimetálicos como catalizadores Zn-Co- y/o Zn-Fe o incluso ácidos. En este caso se emplea preferiblemente 0,001 a 10%, particularmente 0,01 a 3%, referido a la cantidad

de materia del compuesto de la fórmula general $R^1(XH)_m$. La reacción no transcurre en este caso por el mecanismo del alcoholato, sino por otro mecanismo.

Bajo polieteralcoholes o polieteralcoxilatos (polialcoxilatos) deben entenderse en el contexto de la invención oligómeros y polímeros, que se forman por poliadición de óxido de alquileo a alcoholatos o alcoholes y bases o sus productos secundarios. Productos secundarios de los alcoholes o de los alcoholatos o de las bases son en primer lugar compuestos de este tipo, que se forman por adición simple o múltiple de óxido de alquileo a alcoholatos y la base utilizada. En caso de que el ácido correspondiente de la base se separe antes de la transformación con óxidos de alquileo, no se forma producto secundario alguno de la base. Dependiendo de las exigencias y del alcohol de partida, el ácido correspondiente a la base empleada puede separarse y como consecuencia formarse el alcoholato del alcohol de partida, o puede permanecer en el sistema. La base participa entonces en la reacción de alcoxilación.

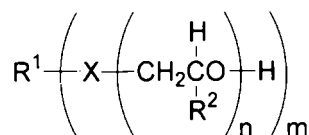
El catalizador puede disolverse en el alcohol de partida o en un disolvente apropiado o bien, dependiendo de la concentración, emplearse preferiblemente en forma de suspensión. En este caso es posible proporcionar una cantidad alta de catalizador. De este modo se obtiene una velocidad de reacción alta y uniforme, que conduce, en asociación con una disipación satisfactoria del calor y con evitación de puntas de temperatura ("hot spots"), a una pureza elevada de los productos. Esto se traduce, entre otras cosas, en que los polieteralcoholes producidos de acuerdo con la invención son esencialmente blancos o incoloros.

El proceso correspondiente la invención contempla por ejemplo que el óxido de alquileo o los óxidos de alquileo se añadan en su cantidad total en el primer punto de entrada al comienzo de la reacción en el espacio de reacción del reactor, los canales de reacción, sin que se produzcan en este caso las dificultades habituales en la técnica anterior, por ejemplo los "hot-spots" (variante de monoalimentación). Por consiguiente, no hay necesidad alguna de distribuir la adición en varios puntos de entrada.

A pesar de ello, el óxido de alquileo o los óxidos de alquileo pueden conducirse sin embargo a uno o varios puntos de entrada adicionales, particularmente hasta un total de 20, y de modo muy particularmente preferido hasta un total de 10 en los capilares de reacción (variante "multifeed"). De este modo puede influenciarse o definirse la estructura de las cadenas de polieteralcohol, particularmente en lo que respecta a los bloques.

De modo análogo, la invención incluye también alimentar compuestos $R^1(XH)_m$ iguales o diferentes, preferiblemente uno o varios alcoholes o mezclas $R^1(XH)_m$ -catalizador, preferiblemente en forma de una o varias suspensiones en puntos de entrada diferentes en posiciones diferentes de los canales de reacción o del espacio de reacción. De este modo es posible, entre otras cosas, controlar la estructura y particularmente la distribución de pesos moleculares de los productos.

Con el proceso correspondiente a la invención pueden producirse en el reactor correspondiente a la invención particularmente polieteralcoholes de homogeneidad y pureza elevadas. Los polieteralcoholes correspondientes a la invención son por tanto preferiblemente los de la fórmula general (I)



Fórmula (I)

que se caracterizan por una longitud de cadena n en el intervalo de 1 a 200, preferiblemente 5 a 150 y una distribución de pesos moleculares M_w/M_n no mayor que 1,20, preferiblemente no mayor de 1,08, y de modo muy particularmente preferible no mayor que 1,06, donde R^1 tiene la fórmula general $R^1(XH)_m$ para un resto orgánico mono - o polivalente, m es un número entero correspondiente, R^2 representa uniforme o diferentemente en la molécula hidrógeno y/o un resto orgánico, particularmente CH_3 , C_2H_5 , fenilo, $C_{10}H_{21}$, aliloximetilo, X representa O, S, NH o NR' y R' es un resto orgánico cíclico o acíclico, opcionalmente sustituido con 1 a 26 átomos de carbono.

Los polieteralcoholes correspondientes a la invención pueden exhibir preferiblemente un contenido de óxido de etileno en el producto, que es menor que 10 ppm.

Representa una gran ventaja el hecho de que, de acuerdo con la invención, pueden integrarse por primera vez hasta 100 unidades óxido de alquileo, particularmente unidades óxido de etileno en una cadena de polieteralcohol de alta homogeneidad y pureza. En la técnica anterior esto era posible continuamente hasta una longitud de cadena de 20 unidades. La pureza de los productos correspondientes a la invención se demuestra entre otras cosas en que los mismos pueden obtenerse sin pasos de purificación adicionales esencialmente incoloros (blancos), mientras que los polieteralcoholes obtenidos de manera convencional en estado alcalino exhiben en todos los casos una coloración amarillenta a pardusca que únicamente puede eliminarse por purificación costosa del producto.

A continuación se ilustra la invención detalladamente con ayuda de varios ejemplos de realización.

Ejemplo 1a

En las Figuras 1 a 3 se representa un reactor, que sirve como ejemplo de un reactor para el proceso de monoalimentación.

Se construyó un microrreactor 1 de acero inoxidable V2A, que contenía 4 placas de reactor de caras paralelas 2, que estaban rodeadas en sus planos exteriores principales y entre ellas por un total de 5 placas de refrigeración 3 de caras paralelas. El reactor exhibía por un lado una conducción principal 4 provista de una bomba dosificadora para óxido de alquileno líquido, que estaba dispuesta en abanico en cada caso con una conducción 5 por cada placa del reactor, las cuales desembocaban directamente en los puntos de admisión 6 a la entrada de los capilares de reacción 7. Una conducción principal 8 adicional provista de una bomba dosificadora para el alcohol se encontraba en el mismo lado del reactor y estaba dispuesta en abanico correspondientemente en cada caso una conducción 9 por placa del reactor, que, conducidas luego, en cada caso a través de una de las placas de refrigeración contiguas a la placa del reactor se encontraban con los capilares de reacción 7 en un punto de entrada 10. Los capilares de reacción tenían un diámetro hidráulico de 600 μm y transcurrían esencialmente en forma de meandros antiparalelos alternantes como se muestra en Fig. 1 y se reunían en el lado del producto después de la salida del reactor para la recogida del producto 11. La refrigeración se realizó en el microrreactor descrito mediante un medio de refrigeración (Marlotherm[®]), que se alimentaba a través de la entrada 12 en los canales de refrigeración respectivos 13, que se incorporaban perpendicularmente a la dirección de la corriente principal del medio de reacción. Después de pasar por las placas de refrigeración, los canales de refrigeración se reunían y se purgaba el medio de refrigeración 14.

En las Figuras no se muestran los aparatos de medida y regulación de temperatura y presión, que exhibía el reactor.

Ejemplo 1b

El reactor correspondía en esencia al reactor del Ejemplo 1a con la diferencia de que, como se muestra en Fig. 4, los capilares de reacción 7' paralelos unos a otros no transcurren esencialmente dentro del plano de una placa del reactor, sino en un plano perpendicular al mismo, donde el medio de reacción se hace pasar formando meandros en trayectorias antiparalelas alternantes, cuyos tramos antiparalelos son largos comparados con los tramos paralelos y en cada caso transcurren en el plano de una placa del reactor 2'. Fig. 4 muestra exclusivamente un capilar de reacción. No obstante, se construyó una serie de 4 capilares de reacción que avanzaban paralelamente.

Ejemplo 1c

El reactor correspondía en esencia al reactor del Ejemplo 1a, con la diferencia de que una placa de reactor 2'' como se muestra en Fig. 5, recogía cuatro capilares de reacción 7'', que transcurrían paralelamente a los puntos de entrada de alcohol en zig-zag, y se reunían en el lado del producto para la recogida del producto. Si bien en este reactor los capilares de reacción y con ello el volumen de reacción y el tiempo de reacción eran más cortos y la superficie de refrigeración menor que en el caso del reactor del Ejemplo 1a, este reactor presentaba la ventaja de que, con una exigencia de espacio mínima, es posible ya una conducción eficiente de la reacción con caudal elevado y mezclado excelente.

Ejemplo 2a

Una variante de un reactor para el proceso "multifeed" se muestra en Fig. 6. El mismo correspondía esencialmente al reactor del Ejemplo 1a con la diferencia de que además de los puntos de entrada 6 ó 10 en el recorrido de los capilares de reacción 7''' dentro de la placa de reactor 2''' se habían previsto otros dos puntos de entrada 16 alimentados por una alimentación de sustancia reaccionante 15 conducida lateralmente por separado, para la entrada de sustancias reaccionantes adicionales o distintas, a saber óxido de alquileno y/o alcohol.

Ejemplo 2b

Otra variante de un reactor para el proceso "multifeed" se representa en Fig. 7. El mismo correspondía en esencia al reactor del Ejemplo 1b con la diferencia de que además de los puntos de entrada 6 ó 10 en el recorrido de los capilares de reacción 7'''' en el paso a través de una placa de refrigeración 3' se había previsto otro punto de entrada 18 distinto alimentado por una conducción 17 de óxido de alquileno separada, así como en el paso a través de una placa de refrigeración 3' adicional otro punto de entrada 20 alimentado por una conducción de alcohol 19 separada. Por los puntos de entrada adicionales podían alimentarse a la reacción las mismas sustancias reaccionantes que en los puntos de entrada 6 y 10, pero también sustancias reaccionantes diferentes.

Ejemplo 3

En primer lugar se preparó una mezcla de butanol y metanolato de potasio, de tal modo que se formó una suspensión que contenía 3% molar de KOMe, en la cual el catalizador estaba parcialmente disuelto. Esta mezcla se bombeó continuamente con alimentación simultánea de óxido de etileno en la relación 1:35 al reactor descrito en el Ejemplo 1a. El tiempo de residencia ascendía a 200 segundos, y la temperatura del cambiador de calor se ajustó a 190°C. La presión en el reactor era 120 bar. El producto que salía del reactor se enfrió después de un breve tramo de permanencia a 50°C y se llevó a vacío en un recipiente de recogida. En este caso se separaron cantidades residuales de óxido de

ES 2 328 250 T3

etileno. El producto sólido formado era completamente blanco, siendo el contenido de EO menor que 10 ppm, y la distribución de pesos moleculares $M_w/M_n = 1,06$ para una longitud media de cadena de $n = 35$. La conversión era 99,6%. No se formó cantidad alguna de viniléter.

5 Ejemplo 4

Como se describe en el Ejemplo 3, se bombeó una suspensión de butanol y 10% molar de KOMe continuamente con alimentación simultánea de óxido de etileno en la relación 1:65 al reactor del Ejemplo 1a. El tiempo de residencia era 200 segundos, y la temperatura del cambiador de calor se ajustó a 150°C. La presión en el reactor era 120 bar. El producto que salía del reactor se enfrió después de un breve periodo de permanencia a 50°C y se llevó a vacío en un recipiente de recogida. El producto sólido que se formó era completamente blanco, el contenido de óxido de etileno (EO) menor que 10 ppm, y la distribución de pesos moleculares M_w/M_n era = 1,1 con una longitud media de cadena de $n = 65$. La conversión estaba próxima a 99,2%. No se formó cantidad alguna de viniléter.

15 Ejemplo 5

Como se describe en el Ejemplo 1, se bombeó continuamente al reactor una suspensión de butanol y 5% molar de KOMe con alimentación simultánea de óxido de propileno en la reacción 1:9. El tiempo de residencia era 300 segundos, y la temperatura del cambiador de calor se ajustó a 150°C. La presión del reactor era 100 bar. El producto que salía del reactor se enfrió después de un breve periodo de residencia a 50°C y se llevó a vacío en un recipiente de recogida. El producto líquido formado era de color claro hasta ligeramente pardusco, el contenido de óxido de propileno (PO) menor que 10 ppm, y la distribución de pesos moleculares estaba próxima a $M_w/M_n = 1,2$. La conversión era 97,5%.

25 Ejemplo 6

Como se describe en el Ejemplo 1, se bombeó continuamente al reactor una suspensión de butanol y 5% molar de KOMe con alimentación simultánea de óxido de propileno en la relación 1:12. El tiempo de residencia era 300 segundos, y la temperatura del cambiador de calor se ajustó a 150°C. La presión en el reactor era 100 bar. El producto que salía del reactor se enfrió a 50°C después de un breve periodo de residencia y se llevó a vacío en un recipiente de recogida. El producto líquido formado era de color claro hasta ligeramente pardusco, y el contenido de óxido propileno (PO) menor que 10 ppm; la distribución de pesos moleculares era M_w/M_n 1,25. La conversión era 97%.

35

40

45

50

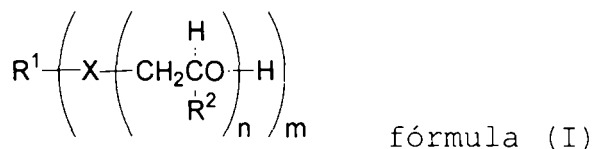
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de polieteralcoholes de la fórmula general (I)



por alcoxilación de compuestos de la fórmula general $R^1(XH)_m$ en un reactor microestructurado con series de canales conectados paralelamente para la realización de reacciones químicas entre parejas de reacción esencialmente líquidas, opcionalmente en presencia de un catalizador sólido, donde la conducción del proceso químico tiene lugar en espacios que están formados por dos o más placas o capas de caras esencialmente paralelas, en el cual la mezcladura de las sustancias reaccionantes tiene lugar individualmente en una sola fase en estado líquido en cada canal de reacción y está provisto un dispositivo cambiador de calor, a saber, un dispositivo de refrigeración o calefacción, y el reactor está diseñado para presiones hasta 800 bar y temperaturas comprendidas en el intervalo de -30°C a 400°C , **caracterizado** porque el compuesto $R^1(XH)_m$ y un catalizador apropiado se mezclan y se introducen en el reactor, se alimentan a este efecto al reactor 1 a 300, preferiblemente 2 a 150 equivalentes de óxido de alquileo directamente o en varios puntos y se mezclan con el compuesto $R^1(XH)_m$, catalizador y/o sus productos secundarios, se transforman en los canales de reacción a una temperatura comprendida en el intervalo de 50 a 300°C y a una presión en el intervalo de 11 a 800 bar y a continuación se enfría la mezcla de productos, donde R^1 en la fórmula $R^1(XH)_m$ representa un resto orgánico mono - o polivalente, m representa un número entero correspondiente, R^2 son iguales o diferentes en la molécula y representan hidrógeno y/o un resto orgánico, particularmente CH_3 , C_2H_5 , fenilo, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, o aliloximetilo, X representa O, S, NH o NR' , y R' es un resto orgánico cíclico o acíclico, opcionalmente sustituido con 1 a 26 átomos de carbono.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 1, **caracterizado** porque el proceso funciona continuamente.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 1 ó 2, **caracterizado** porque el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en el canal de reacción es 1 a 600 s, particularmente 50 a 400 s, y muy particularmente 100 a 300 s.

4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 3, **caracterizado** porque la temperatura de reacción en los canales de reacción está comprendida en el intervalo de 80 a 200°C , particularmente 120 a 200°C .

5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 4, **caracterizado** porque la presión en los canales de reacción es 40 a 500, particularmente 60 a 180 bar.

6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 5, **caracterizado** porque X representa O.

7. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 6, **caracterizado** porque se emplean alcoholes mono- o polivalentes, particularmente alquilenalcoholes y/o alquilalcoholes.

8. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 6, **caracterizado** porque se emplean ácidos grasos, ésteres de ácido fosfórico y/o ácidos fosfóricos.

9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 5, **caracterizado** porque X representa NH.

10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 6 a 9, **caracterizado** porque el óxido de alquileo es óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, óxido de dodeceno y/o alilglicidiléter.

11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 10, **caracterizado** porque el catalizador se emplea en una cantidad de 0,001 a 30%, referida a la cantidad de materia del compuesto de la fórmula general $R^1(XH)_m$.

12. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 11, **caracterizado** porque el catalizador es una base, particularmente un metanolato de metal alcalino y/o un hidróxido de metal alcalino.

13. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 12, **caracterizado** porque el catalizador se emplea en una cantidad de 0,01 a 30%, particularmente 1 a 15%, referido a la cantidad de materia del compuesto de la fórmula general $R^1(XH)_m$.

14. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 11, **caracterizado** porque el catalizador es un ácido y/o un compuesto organometálico; particularmente un compuesto bimetálico.

15. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 14, **caracterizado** porque el catalizador se emplea en una cantidad de 0,001 a 10%, particularmente 0,01 a 3%, referida a la cantidad de materia del compuesto de fórmula general $R^1(XH)_m$.

16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 15, **caracterizado** porque se alimenta óxido de alquileo, diferentes óxidos de alquileo y/o mezclas de diferentes óxidos de alquileo a través de uno o varios, particularmente hasta 20 puntos de entrada de acuerdo con la reivindicación de patente 5 a los capilares de reacción.

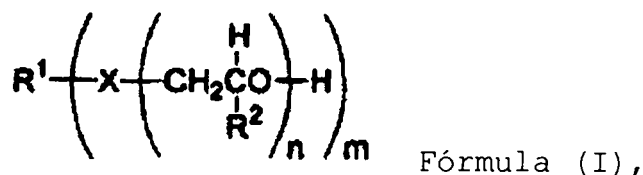
17. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 1, **caracterizado** porque los canales de reacción están perfilados y/o provistos de cambios regulares de dirección de la corriente.

18. Proceso de acuerdo con la reivindicación de patente 1 ó 2, **caracterizado** porque se emplea un diámetro hidráulico de los canales menor que 2 mm, particularmente menor que 1 mm.

19. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 3, **caracterizado** porque está provisto un aparato de refrigeración y el aparato de refrigeración comprende canales de refrigeración en la placa de refrigeración paralelos o perpendiculares a la dirección de la corriente del medio de reacción.

20. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 4, **caracterizado** porque están provistos en los canales de reacción varios, particularmente hasta 20 puntos de entrada para sustancias reaccionantes iguales o diferentes.

21. Polieteralcoholes de la fórmula general (I)



que se obtienen según un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 1 a 20, **caracterizados** porque tienen una longitud de cadena n comprendida en el intervalo de 1 a 100 y una distribución de pesos moleculares M_w/M_n no mayor que 1,20, donde R^1 en la fórmula general $R^1(XH)_m$ representa un resto orgánico mono- o polivalente, m representa un número entero correspondiente, R^2 representa en la molécula uniformemente o de modo diferente hidrógeno y/o un resto orgánico, particularmente CH_3 , C_2H_5 , fenilo, $C_{10}H_{21}$, o aliloximetilo, X representa O, S, NH o NR' y R' es un resto orgánico cíclico o acíclico, opcionalmente sustituido con 1 a 26 átomos de carbono.

22. Polieteralcoholes de acuerdo con la reivindicación de patente 21, **caracterizados** porque tienen una longitud de cadena de 10 a 100.

23. Polieteralcoholes de acuerdo con la reivindicación de patente 21 ó 22, **caracterizados** porque tienen una distribución de pesos moleculares M_w/M_n no mayor que 1,08, particularmente no mayor que 1,06.

24. Polieteralcoholes de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de patente 21 a 23, **caracterizados** porque el contenido de óxido de etileno en el producto es menor que 10 ppm.

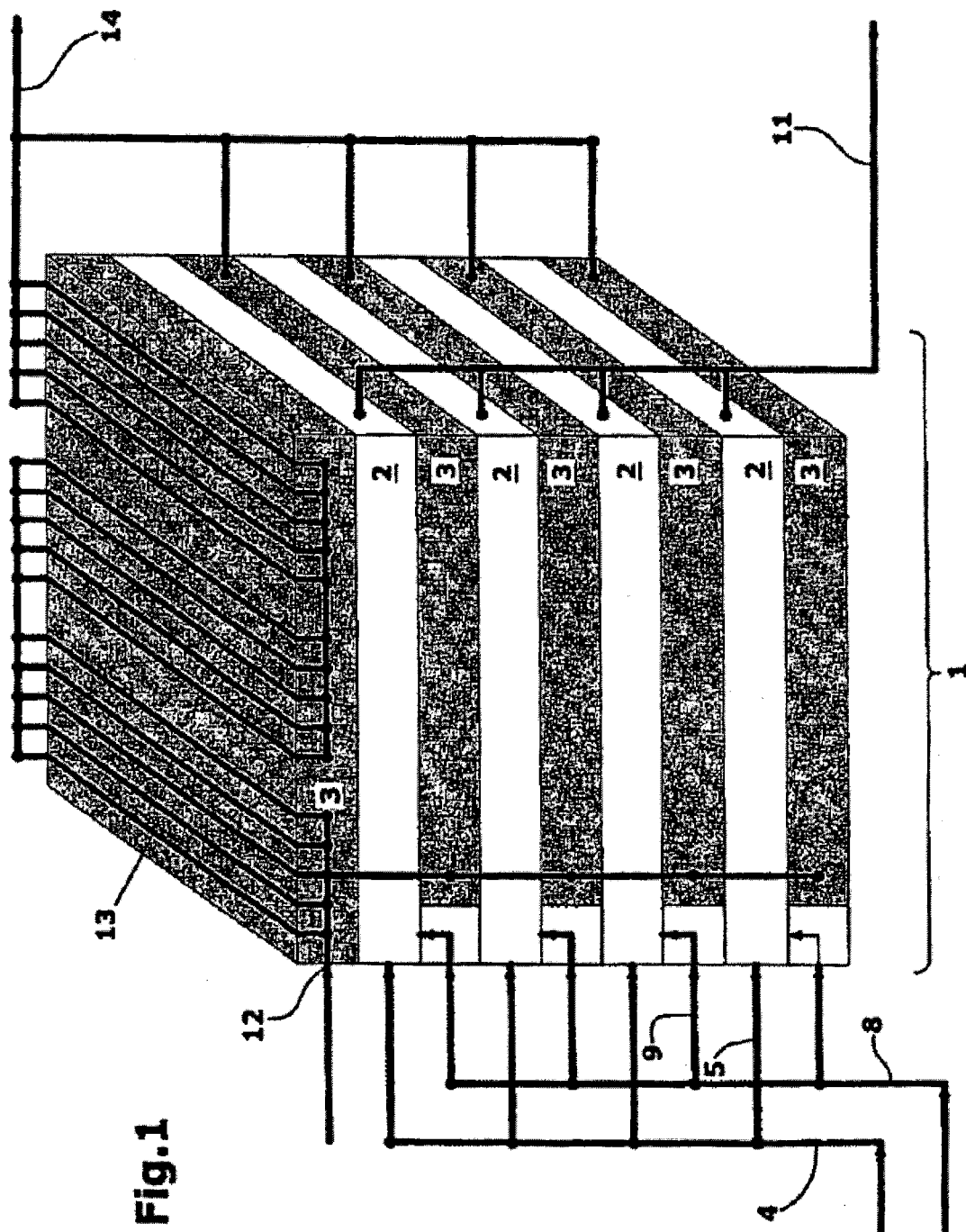


Fig. 1

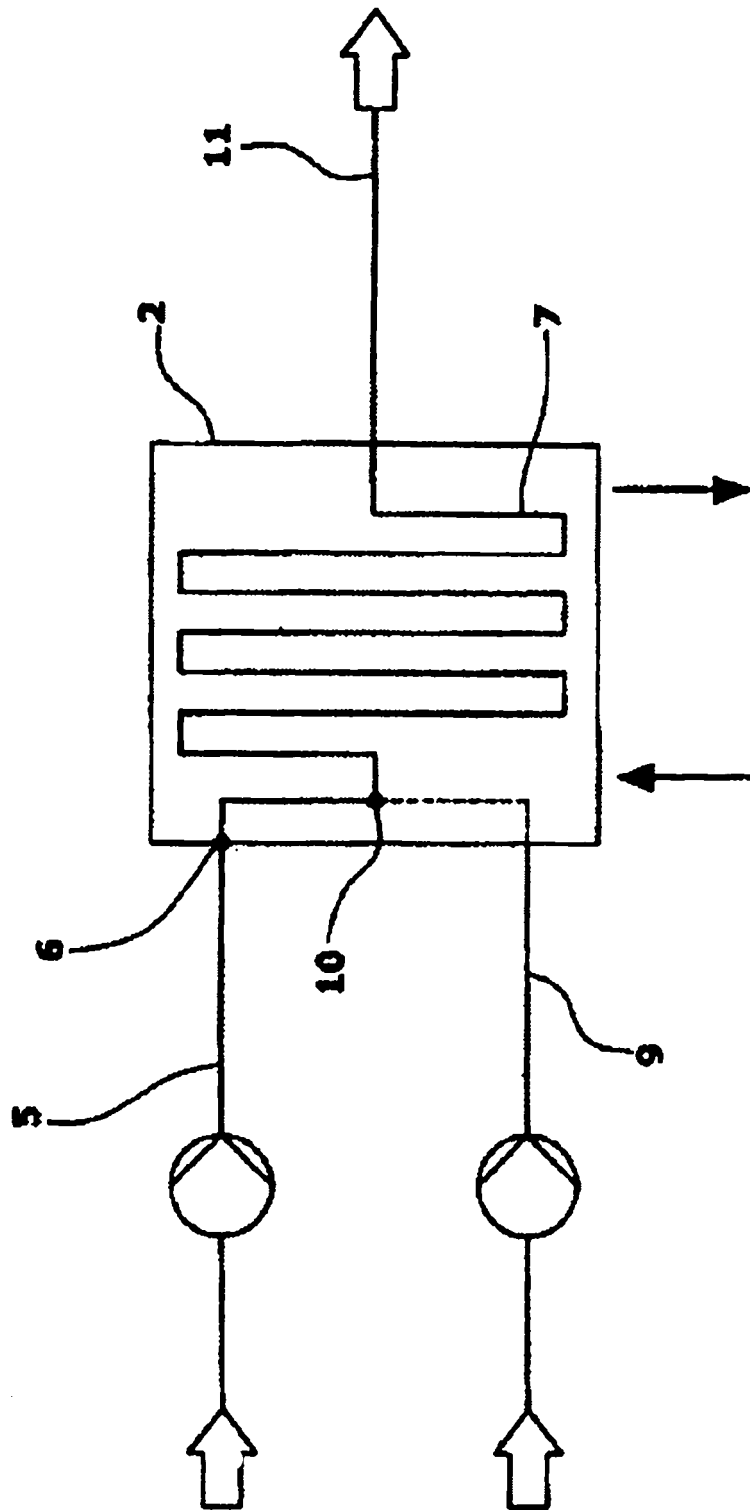


Fig.2

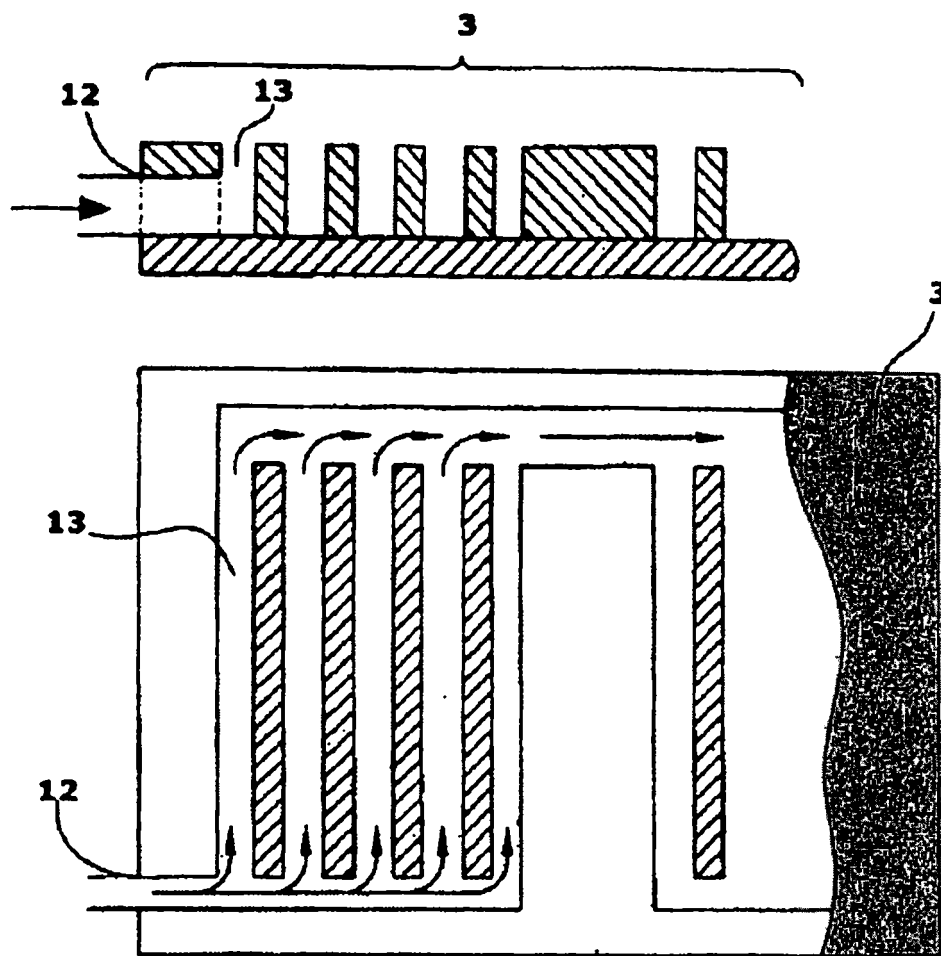


Fig.3

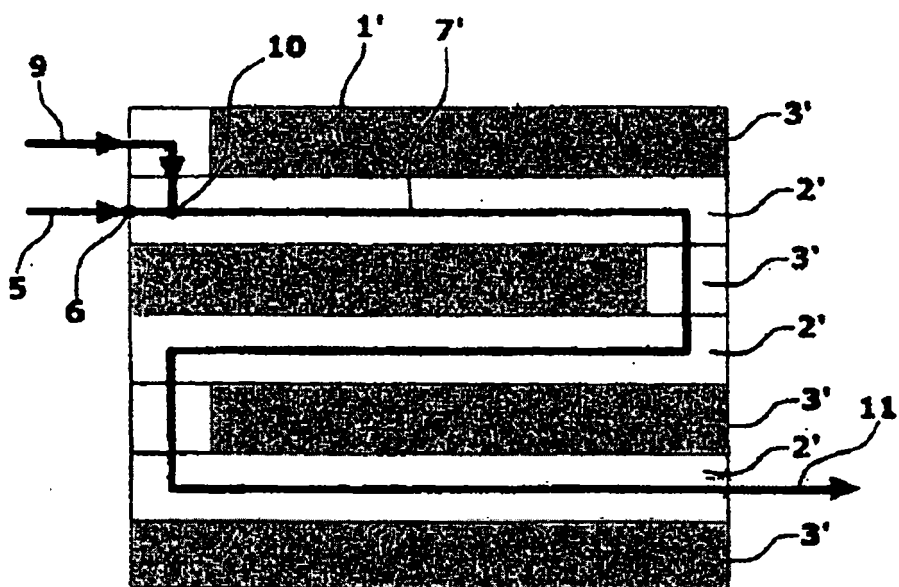


Fig.4

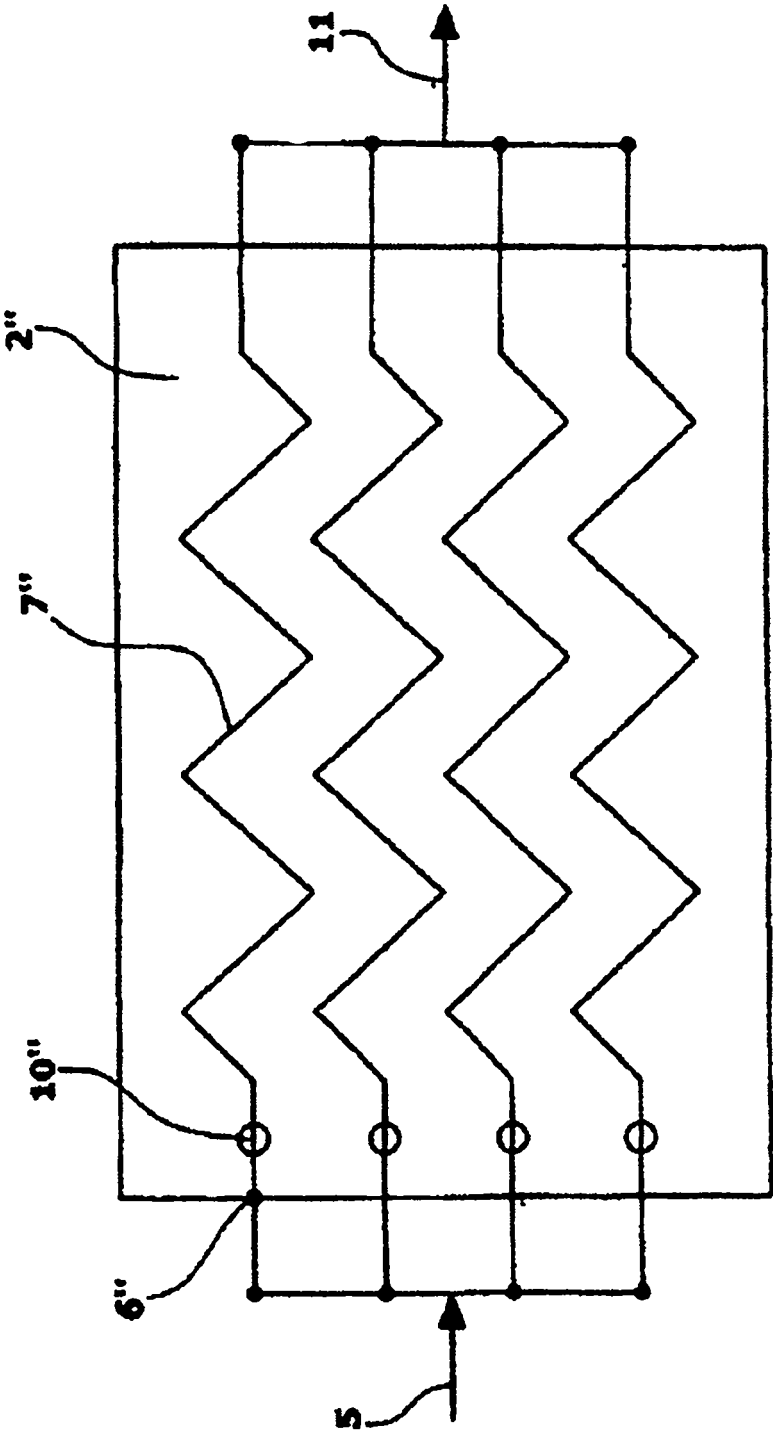


Fig.5

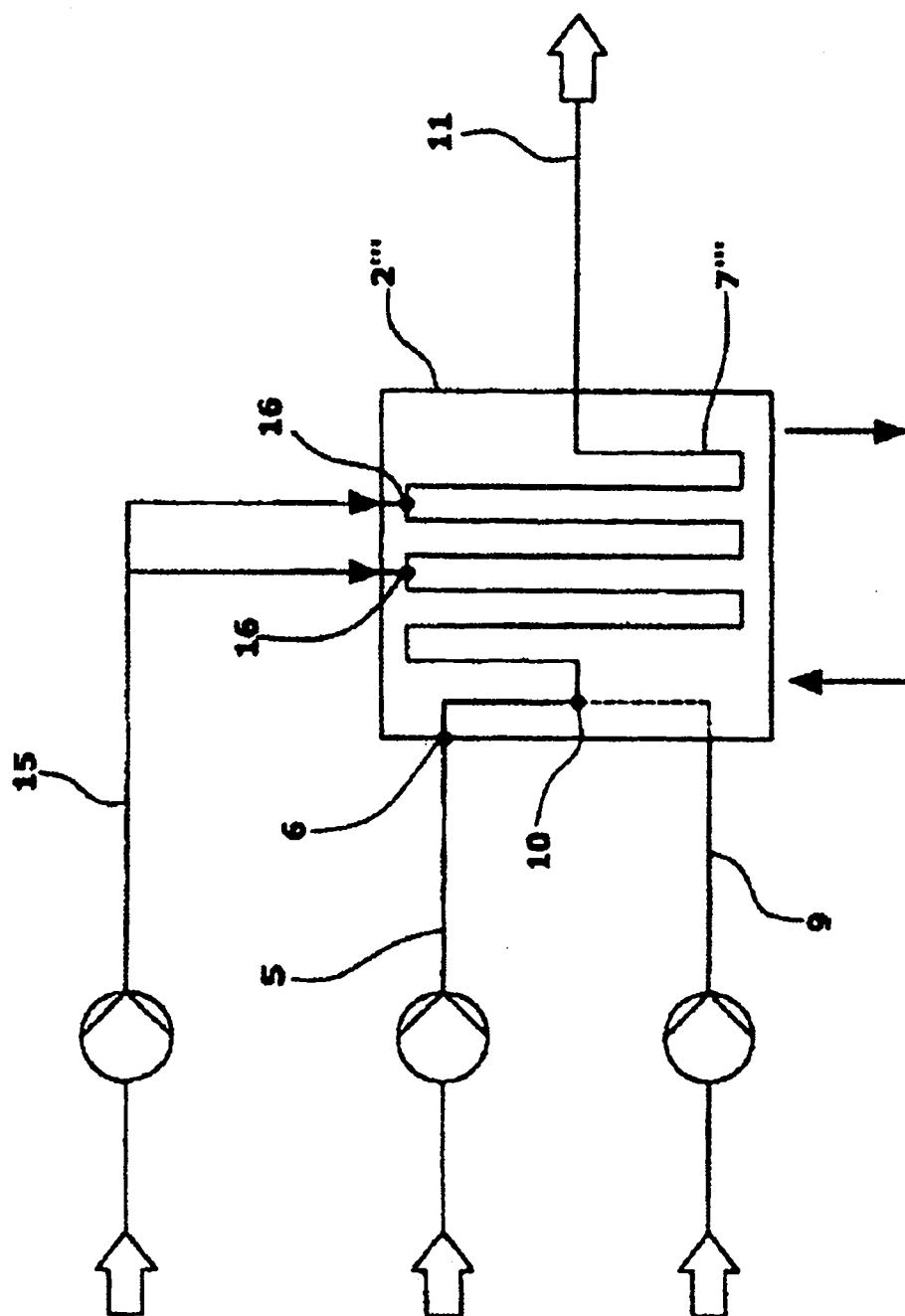


Fig.6

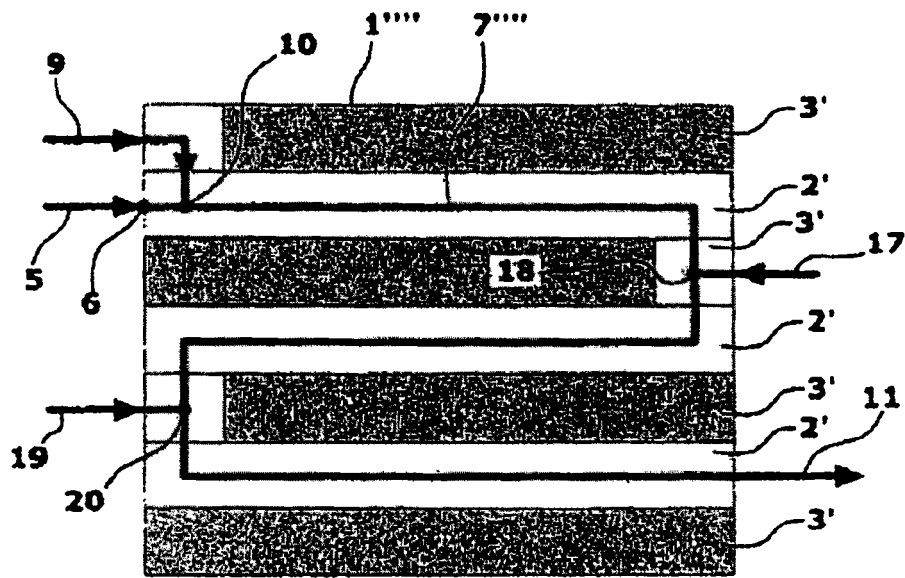


Fig.7