



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 313 679**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777680 .7**

96 Fecha de presentación : **11.07.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1913058**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2008**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de poliéteralcoholes.**

30 Prioridad: **18.07.2005 DE 10 2005 034 001**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2009

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Herwig, Stephan;**
Ostrowski, Thomas;
Meckelnburg, Dirk;
Löffler, Achim;
Jovanovic, Renata y
Weinle, Werner

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 313 679 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 obtención de poliéteralcoholes.

5 El objeto de la invención es un procedimiento continuo para la obtención de poliéteralcoholes por medio de la polimerización de óxidos de alquileno con empleo de compuestos de cianuros multimetálicos como catalizadores.

10 Los poliéteralcoholes son conocidos desde hace mucho tiempo y se preparan industrialmente en grandes cantidades. En la mayoría de los casos son utilizados como compuestos de partida para la obtención de poliuretanos por medio de la reacción con poliisocianatos.

15 Recientemente han sido empleados, con frecuencia, compuestos de cianuros multimetálicos como catalizadores para la obtención de poliéteralcoholes, que se denominan también catalizadores DMC. Mediante el empleo de los catalizadores DMC se minimiza el contenido en productos secundarios insaturados, por otra parte la reacción discurre con un rendimiento espacio-tiempo claramente mayor en comparación con los catalizadores básicos usuales.

20 Otra ventaja de los catalizadores DMC reside en la denominada catálisis diferencial. Bajo este concepto se entiende que los óxidos de alquileno se adicionan durante la reacción, de manera preferente, sobre moléculas con pequeño peso molecular. Esto posibilita la obtención en continuo de poliéteralcoholes en reactores sometidos a un entremezclado ideal.

25 Así mismo, son los conocidos procedimientos para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio del empleo de catalizadores DMC. De este modo, la publicación WO 98/03571 describe un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio de catalizadores DMC, en el cual se dispone en primer lugar en una cuba con agitador, continua, una mezcla formada por un iniciador y por un catalizador DMC, se activa el catalizador y se aporta a esta mezcla activada, en continuo, una cantidad adicional de iniciador, óxidos de alquileno y catalizador DMC, retirándose poliéteralcohol en continuo una vez que se haya alcanzado el nivel de carga buscado para el reactor.

30 En la publicación JP H6-16806 se describe un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio de catalizadores DMC, así mismo en una cuba con agitador, en continuo, o en un reactor tubular, en el cual se dispone una mezcla de sustancia de iniciación activada a la entrada y se dosifica óxido de alquileno en diversos puntos del reactor tubular.

35 De igual modo, se describe en la publicación DD 203 725 un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio de catalizadores DMC, según el cual se dispone en un reactor tubular una mezcla de sustancia de iniciación activada a la entrada y se dosifica óxido de alquileno en diversos puntos del reactor tubular.

40 En las publicaciones WO 01/62826, WO 01/62824 y WO 01/62825 se describen reactores especiales para el procedimiento en continuo destinado a la obtención de poliéteralcoholes por medio de catalizadores DMC.

45 Un problema, que se plantea en la obtención en continuo de los poliéteralcoholes por medio del empleo de catalizadores DMC, consiste en la presencia de óxido de alquileno, que no se ha convertido, en la descarga de los reactores en continuo. Éstos se eliminan en la mayoría de los casos a partir del poliéteralcohol por medio de arrastre con vapor.

De este modo, se presentan pérdidas considerables de producto, especialmente en el caso de la obtención a gran escala de los poliéteralcoholes, lo cual tiene un efecto negativo sobre la economía del procedimiento.

50 Para resolver esta carencia, se ha propuesto en la publicación WO 03/025045 conducir la descarga procedente del reactor en continuo a través de un reactor tubular, en el cual no se dosifica óxido de alquileno. En el extremo de este reactor tubular se ha convertido por completo el óxido de alquileno libre y el poliéteralcohol resultante está esencialmente exento de monómeros.

55 El inconveniente de este procedimiento reside en que el reactor tubular tiene que proyectarse con una gran longitud, con objeto de garantizar la transformación todo el óxido de alquileno libre. Por otra parte, el remezclado en el reactor tubular es frecuentemente insuficiente. La potencia de disipación del calor de un reactor tubular no es suficiente para evitar en el primer tramo, que presenta picos de temperatura con concentraciones elevadas de óxido de alquileno, que conducen a deterioros del producto.

60 Con el fin de mantener constante la temperatura en el reactor tubular se requiere una refrigeración, especialmente en la parte anterior del reactor, con el fin de que el producto no se deteriore como consecuencia del aumento de la temperatura.

65 Por otra parte, los tiempos de residencia necesarios son muy elevados de tal manera, que resultan reactores muy largos para garantizar el comportamiento en flujo de pistón (plug-flow), lo cual tiene como consecuencia pequeños diámetros del reactor.

El inconveniente de este procedimiento reside, así mismo, en que frecuentemente no es posible un proyecto fluido dinámico óptimo del reactor tubular. Con el fin de garantizar la transformación de todo el óxido de alquileno libre se

ES 2 313 679 T3

requiere un tiempo de residencia hidrodinámico determinado. Éste está disponible por medio de un volumen suficientemente grande. Un gran volumen puede realizarse bien por medio de un diámetro grande o por medio de una longitud grande.

5 La velocidad de flujo es pequeña en un reactor con un diámetro grande. Las velocidades de flujo pequeñas conducen a partir de que se desciende por debajo de un número de Reynolds crítico, a mezcla de retorno axial y, por lo tanto, a distribuciones no definidas de los tiempos de residencia. Finalmente, la distribución del tiempo de residencia del aparato ya no corresponde a la característica del reactor ideal necesaria para la reacción. Por otra parte el aporte de impulso específico disminuye con la velocidad de flujo, con lo que se empeora, cada vez más, la dispersión de las
10 partículas.

Por el contrario, cuando el volumen necesario para la reacción es realizado por medio de una gran longitud del tubo, pueden producirse dificultades de construcción. Cuando sean de esperar, por ejemplo, diferencias de temperatura en la dirección axial en el tubo, únicamente podrá impedirse una disgregación con una forma de construcción vertical.
15

La tarea de la invención consistía en desarrollar un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio del empleo de catalizadores DMC, en el cual se minimizasen las pérdidas de óxido de alquileno, que pudiese ser proyectado de manera compacta y que trabajase de manera segura.

20 La tarea pudo resolverse, de manera sorprendente, por medio del empleo de un reactor, que está dividido en secciones separadas entre sí, denominadas compartimentos, por medio de fondos cerrados entre sí, que están unidos entre sí por medio de tuberías externas, situados a continuación del reactor en continuo.

Así pues, el objeto de la invención consiste en un procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio del empleo de catalizadores DMC, caracterizado porque se adicionan, en una primera etapa, óxidos de alquileno sobre sustancias de iniciación H-funcionales en un reactor que trabaja en continuo y la descarga de este reactor se envía a un reactor que está subdividido en secciones independientes, denominadas compartimentos, por medio de fondos cerrados entre sí, que están unidos entre sí por medio de tuberías externas, en el que la descarga del reactor de la primera etapa de la reacción atraviesa sucesivamente los compartimentos y porque no se dosifica óxido de alquileno en el reactor que está subdividido en compartimentos.
30

Este segundo reactor se denomina, a continuación, reactor compartimentado. De manera preferente, éste es cilíndrico, siendo la longitud del aparato mayor que el diámetro. El aparato puede concebirse tanto en posición horizontal así como también en posición vertical. Las paredes separadoras están dispuestas en el cilindro, de manera preferente, en posición vertical con respecto a la pared del recipiente. Los compartimentos individuales tienen preferentemente el mismo volumen.
35

En este reactor no se dosifica óxido de alquileno, independientemente del óxido de alquileno que se encuentra en la descarga del reactor de la primera etapa del procedimiento, de tal manera, que se produzca en aquél punto una conversión completa por reacción del óxido de alquileno que se encuentra en la descarga del reactor de la primera etapa del procedimiento.
40

El reactor compartimentado puede contener, en el caso más sencillo, dos compartimentos. De manera preferente, el reactor compartimentado presenta al menos 2 y no más de 10 compartimentos. De manera especial, el reactor compartimentado presenta entre 4 y 10 compartimentos. El número y el volumen de los compartimentos se dimensionará en este caso de tal manera, que se garantice una conversión por reacción completa del óxido de alquileno no transformado y que el producto, que abandona el reactor compartimentado, esté exento de óxido de alquileno no convertido.
45

Los eductos son transferidos a través de tuberías desde un compartimento hasta el compartimento siguiente. En el extremo de cada tubería, es decir en la entrada de cada compartimento puede estar estrechado en forma de tobera el tubo de alimentación. Cuando se introduzca el educto en el compartimento a través de una o de varias toberas, se aportará energía en el correspondiente compartimento. Esta energía puede ser aprovechada para provocar la mezcla de los fluidos en el compartimento. Cada tobera genera, en esta disposición, una pérdida de presión comprendida entre 1 mbar y 10 bares. De este modo se aporta a cada compartimento una energía específica comprendida entre 0,5 W/m³ y 3.000 W/m³. Ésta se calcula por medio de la fórmula siguiente:
50
55

$$\frac{P}{V} = \Delta p_{\text{tobera}} \cdot \dot{V}$$

60 con

P/V = potencia específica,

65 Δp_{tobera} = pérdida de presión en la tobera

\dot{V} = corriente volumétrica del líquido

ES 2 313 679 T3

Cuando se aprovechen las toberas o los estrechamientos de los conductos en forma de tobera, será especialmente preferente disponerlas tan cerca como sea posible del fondo en cada compartimento. El chorro producido por la tobera debe estar dirigido en este caso de manera perpendicular o inclinada hacia arriba.

5 Mediante un tubo introducido en posición central, en cada uno de los compartimentos, o incluso por medio de un anillo distribuidor y similar se retira de nuevo del compartimento el líquido, una vez que se ha llevado a cabo la mezcla y se envía, por ejemplo, a través de una tobera hasta el compartimento siguiente. Después del último compartimento se envía al tanque de almacenamiento el poliéteralcohol, en caso dado tras una elaboración. Como paso previo al empleo de los poliéteralcoholes es usual aportar a los mismos estabilizantes usuales contra la degradación térmica y por oxidación.

10 Cada uno de los compartimentos tiene la característica de tiempo de residencia de una cuba con agitador. El reactor compartimentado citado tiene una distribución del tiempo de residencia de una cascada de cubas con agitador. Frente a una cascada de cubas con agitador, el reactor compartimentado tiene especialmente la ventaja de que funciona sin piezas móviles. De este modo, es posible una estructura del reactor muy sencilla y compacta, desde el punto de vista de su construcción.

15 De manera preferente, el poliéteralcohol, retirado del reactor en continuo, es comprimido a través de todos los compartimentos por una sola bomba a la entrada del reactor. De igual modo, es posible instalar bombas entre los compartimentos individuales.

20 Cuando se emplea una sola bomba a la entrada del reactor, ésta tiene que proporcionar toda la pérdida de presión del reactor. De este modo, la presión en el primer compartimento es máxima en este caso. Esto es ventajoso puesto que es de esperar aquí la cantidad máxima de óxido de alquileño libre, que debe ser convertida por reacción en el reactor compartimentado. El proyecto del reactor puede llevarse a cabo en el caso de esta configuración de tal manera, que se evite la formación de una fase gaseosa coherente.

25 Los compartimentos están unidos entre sí por medio de tuberías externas. En estas tuberías externas pueden instalarse intercambiadores de calor, por ejemplo intercambiadores de calor de haces tubulares o de placas. Mediante los intercambiadores de calor puede ajustarse la temperatura en los compartimentos. En este caso la temperatura puede ser igual en todos los compartimentos o puede ajustarse con un valor diferente en los diversos compartimentos.

30 El reactor puede trabajar de manera adiabática, isoterma o politrópica. La conducción adiabática de la reacción representa la realización más sencilla puesto que, en este caso, no se requieren intercambiadores de calor externos. En su lugar, únicamente se hacen recircular por el exterior las corrientes del producto. La temperatura de la reacción aumenta en el interior del reactor y alcanza su máximo en el extremo del reactor. En el caso isoterma se garantiza, por medio de intercambiadores de calor externos, que las temperaturas sean idénticas en todos los compartimentos. La conducción politrópica de la reacción representa un caso intermedio entre los dos extremos que han sido citados precedentemente.

35 En el caso presente se ofrece, en principio, la conducción adiabática de la temperatura. Desde luego tiene que garantizarse que en el extremo del reactor no se sobrepase la temperatura máxima permisible para el producto (aproximadamente 150°C). Si se parte de la base de una temperatura de entrada del producto de 130°C aproximadamente y de un aumento adiabático de la temperatura por medio de la conversión por reacción del óxido de propileno de aproximadamente 7 K/%_{PO}, resultará que puede estar presente en la mezcla de la reacción, como máximo, un 3% aproximadamente de óxido de propileno no reaccionado. Cuando se sobrepase este valor, deberá tener lugar una refrigeración del producto. La concentración del óxido de alquileño no reaccionado depende de la conducción de la reacción en el reactor conectado aguas arriba, así como la concentración del catalizador, el tiempo de residencia y/o la temperatura de la reacción.

40 En una forma preferente de realización del reactor, los primeros compartimentos pueden estar equipados con sistemas para la disipación del calor, pudiéndose hacerse trabajar los restantes compartimentos, por el contrario, de manera adiabática.

45 Tal como se ha indicado, los compartimentos están subdivididos entre sí por medio de fondos cerrados. Para llevar a cabo el llenado y el vaciado, los fondos pueden estar dotados con pequeños orificios. Así mismo pueden estar instaladas tuberías en forma de puentes entre los compartimentos. Con el fin de garantizar un funcionamiento de acuerdo con las especificaciones por medio de los intercambiadores de calor externos y de las toberas, debe ser grande la pérdida de presión en estos orificios o en estos puentes o bien debe ser pequeña la superficie transversal frente a las toberas del compartimento.

50 El reactor compartimentado puede hacerse trabajar en posición vertical o en posición horizontal. Cuando se trabaje en posición vertical, podrá hacerse trabajar al poliéteralcohol desde abajo hacia arriba así como, también, desde arriba hacia abajo. Así mismo es posible un aparato horizontal.

55 Cuando se trabaje en posición vertical deberá evitarse que se presente una fase gaseosa coherente en el reactor. Esto conduciría a una inundación del reactor con gas. Cuando el aparato se encuentre en posición horizontal no existe este peligro.

ES 2 313 679 T3

La figura 1 muestra un reactor compartimentado que está constituido por 7 compartimentos (1). El reactor es circular y tiene una longitud de 7.000 mm y un diámetro de 1.000 mm. El poliéteralcohol se transporta por medio de una bomba (2) hasta el primer compartimento (1). A través de un tubo externo (3) insertado en cada uno de los compartimentos, se retira del compartimento nuevamente el poliéteralcohol, una vez verificada la mezcla, se transporta hasta el compartimento respectivamente siguiente y se inyecta a través de una tobera (4). Sobre los tubos externos se han dispuesto intercambiadores de calor (5). En el extremo del reactor se retira del reactor el poliéteralcohol.

La adición en continuo del óxido de alquileno en la primera etapa del procedimiento puede seguirse por medio de procedimientos conocidos.

Como reactores pueden ser empleados para la primera etapa del procedimiento las cubas con agitador que trabajen de manera continua, los reactores tubulares o los reactores de flujo o bien los reactores de bucles.

Tales reactores han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones JP H6-16806, DD 207 253, WO 01/62826, WO 01/62825 y WO 01/62824.

En una forma preferente de realización del procedimiento, de conformidad con la invención, se emplean en la primera etapa del procedimiento cubas con agitador, que trabajen de manera continua. De manera preferente se empleará una cuba con agitador con intercambiadores de calor situados en el exterior, tal como se ha descrito, por ejemplo, en la publicación WO 01/62825.

En la publicación WO 01/62824 se describe un reactor de cuba con agitador con placas intercambiadoras de calor situadas en su interior. También puede ser empleado este tipo de reactor.

Junto a los reactores tradicionales, de cuba con agitador, pueden emplearse, así mismo, los reactores de bucles con inyección con fase gaseosa y con intercambiadores de calor externos, como los que se han descrito por ejemplo en la publicación EP 419419, o tubos intercambiadores de calor internos, como los que se han descrito en la publicación WO 01/62826. Por otra parte pueden emplearse reactores con recirculación, exentos de fase gaseosa.

A la hora de llevar a cabo la dosificación de los eductos es necesaria una buena distribución de los eductos, es decir de los óxidos de alquileno, de los iniciadores y de la suspensión del catalizador. Esto puede llevarse a cabo en el caso de los reactores de cuba con agitador por medio del empleo de distribuidores anulares, que están montados por debajo del agitador o entre el primer plano del agitador y el segundo plano del agitador.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, se dosifican en el reactor de manera usual, en continuo, la substancia de iniciación, el óxido de alquileno y el catalizador y se retira en continuo el producto de la reacción. A continuación se envía, como se ha indicado, a través de una bomba en continuo hasta el reactor compartimentado.

En una forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención se encuentra a continuación del primer reactor en continuo al menos otro reactor en continuo. En este reactor se adiciona, de manera preferente, un óxido de alquileno diferente o bien una mezcla diferente formada por, al menos, dos óxidos de alquileno, a la del primer reactor en continuo. La descarga de este segundo reactor se envía, como se ha descrito precedentemente, al reactor compartimentado.

El producto se elabora de manera usual tras la retirada a partir del reactor compartimentado. A la elaboración pertenece, por ejemplo, la eliminación de los componentes fácilmente volátiles, usualmente por medio de una destilación en vacío, de un arrastre con vapor de agua o de un arrastre con gases y/o por medio de otros métodos para la desodorización. En caso necesario puede llevarse a cabo también una filtración. La eliminación de los componentes secundarios fácilmente volátiles puede llevarse a cabo tanto por cargas así como, también, de manera continua. En el presente procedimiento se preferente una eliminación en continuo de los productos que producen olor. Esto puede llevarse a cabo, por ejemplo, por medio de arrastre con vapor de agua en una columna con evaporador con recirculación forzada, situado aguas abajo, para la separación del agua residual.

Es posible eliminar el catalizador a partir del poliéteralcohol acabado, especialmente por medio de filtración. Sin embargo, para la mayoría de los campos de aplicación, éste puede permanecer en el poliéteralcohol.

Por otra parte, es usual estabilizar el poliéteralcohol contra la degradación por termooxidación. Esto se lleva a cabo, en la mayoría de los casos, por medio de la adición de estabilizantes, preferentemente fenoles estéricamente impedidos y/o aminas estéricamente impedidas. Puede desistirse del empleo de estabilizantes de tipo amínico para la reducción del olor de los polioles.

Como substancias de iniciación, para la obtención de los poliéteralcoholes, se emplean compuestos H-funcionales. De manera especial, se emplean alcoholes con una funcionalidad comprendida entre 1 y 8, de manera preferente comprendida entre 2 y 8. Como substancias de iniciación para la obtención de los poliéteralcoholes, que se emplean para espumas blandas de poliuretano, se emplean especialmente alcoholes con una funcionalidad comprendida entre 2 y 6, de manera especial comprendida entre 2 y 3. Ejemplos son la glicerina, la diglicerina, el butanodiol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, el sorbitol, el trimetilolpropano y el aceite de ricino. Cuando se lleve a cabo la adición de los óxidos de alquileno por medio de catalizadores DMC es ventajoso emplear junto con

ES 2 313 679 T3

los alcoholes citados, o en lugar de los mismos, sus productos de reacción con óxidos de alquileo, de manera especial con óxido de propileno. Tales compuestos tienen, de manera preferente, un peso molecular de hasta 500 g/mol. La adición de los óxidos de alquileo en la obtención de estos productos de reacción puede llevarse a cabo con cualquier tipo de catalizadores, por ejemplo con catalizadores básicos. Los poliéteralcoholes para la obtención de las espumas blandas de poliuretano tienen en la mayoría de los casos un índice de hidroxilo situado en el intervalo comprendido entre 5 y 400 mg de KOH/g, de manera preferente entre 35 y 60 mg de KOH/g.

La adición de los óxidos de alquileo en la primera etapa del procedimiento se lleva a cabo bajo condiciones usuales, a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 60 y 180°C, de manera preferente comprendidas entre 90 y 140°C, de manera especial comprendidas entre 100 y 130°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 0 y 20 bares, de manera preferente en el intervalo comprendido entre 0 y 10 bares y, de manera especial, en el intervalo comprendido entre 0 y 5 bares. Las dos etapas del procedimiento correspondientes al procedimiento de conformidad con la invención pueden llevarse a cabo a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla, dispuesta en el reactor para el comienzo de la reacción, constituida por la substancia de iniciación y por el catalizador DMC puede someterse a un tratamiento previo por medio de un arrastre con vapor, como paso previo al inicio de la dosificación de los óxidos de alquileo, de conformidad con las enseñanzas de la publicación WO 98/52689.

Los catalizadores DMC, que son empleados para el procedimiento de conformidad con la invención, son conocidos y han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones EP 743 093, EP 755 716, EP 862 947, EP 862 997 o EP 1 021 453. Los catalizadores pueden ser amorfos o cristalinos. Se entenderá por catalizadores DMC cristalinos aquellos con una estructura cristalina monoclinica.

El catalizador se emplea, de manera preferente, en una cantidad comprendida entre 15 y 100 ppm, de manera especial en una cantidad comprendida entre 20 y 80 ppm, referido respectivamente a la masa total del poliéteralcohol.

Tal como se ha indicado, los poliéteralcoholes, preparados según el procedimiento de conformidad con la invención, son empleados, de manera preferente, para la obtención de poliuretanos, especialmente para la obtención de espumas blandas de poliuretano. Con esta finalidad, éstos se hacen reaccionar, en caso dado, en mezcla con otros compuestos con, al menos, dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, y en presencia de catalizadores, de agentes propulsores y, en caso dado, de agentes auxiliares y/o de aditivos usuales, con poliisocianatos.

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

La invención precedentemente descrita se describe por medio del ejemplo siguiente.

Ejemplo

a) *Obtención del catalizador*

En primer lugar se preparó un propoxilato iniciado con glicerina, según la tecnología KOH conocida. Se dispusieron 1,85 kg de glicerina en un reactor de 30 litros. A continuación se dosificaron 125 g de KOH acuoso (al 48%) y la mezcla de la reacción se liberó del agua en vacío a 120°C (valor de agua: < 0,9%). A continuación se dosificaron 18,1 kg de óxido de propileno a 120°C en el transcurso de 8 horas. El producto se elaboró a continuación con Macrosorb (5% de Macrosorb, 1% de agua) a 90°C y a continuación se separó por filtración el Macrosorb. El producto tenía un índice de OH de 171,5 mg de KOH/g. No se pudo detectar alcalinidad (< 1 ppm).

A continuación se aportó a este propoxilato catalizador DMC, preparado de conformidad con las enseñanzas de la publicación EP 862947. El catalizador secado se suspendió en el propoxilato, que ha sido descrito precedentemente, y se distribuyó finamente en el propoxilato por medio del empleo de un Ultra-Turrax. A continuación se secó la suspensión en vacío a 120°C (valor de agua: < 0,02%). La concentración en DMC en la suspensión era del 5,1% (determinada a través de los contenidos en Zn/Co).

b) *Obtención del polioli de iniciación*

El propoxilato, que ya ha sido descrito precedentemente (índice de OH 171,5 mg de KOH/g) se transformó en un reactor, por semitandas, para dar un polioli de espuma blanda. Con esta finalidad se dispusieron 5,6 kg del propoxilato. A continuación se dosificaron 39 g de la suspensión de DMC. La mezcla de la reacción se secó a 120°C (valor de agua: < 0,02%). A continuación se dosificaron, de manera paralela, 1,44 kg de óxido de etileno y 12,95 kg de óxido de propileno, a 120°C. El producto final tenía un índice de OH de 48,6 mg de KOH/g.

c) *Conducción de la reacción en continuo*

El aparato para la conducción en continuo de la reacción estaba constituido por un reactor de cuba con agitador de 1,5 litros con refrigeración por medio de una camisa. La tapa del reactor estaba equipada con alimentaciones para el óxido de alquileo, el iniciador (glicerina), la suspensión de DMC y el polioli (para la carga previa). Todas las alimentaciones se controlaron a través de bombas dosificadoras. En la salida del reactor se empleó una bomba de rueda dentada seguida por un contador del fluido en masa para retirar el producto en continuo del reactor y para

ES 2 313 679 T3

mantener constante el nivel de carga en el reactor (aproximadamente el 80%, lo que corresponde a un volumen de líquido de 1,2 litros). El reactor de cuba con agitador estaba seguido por el reactor compartimentado, de conformidad con la invención, con un volumen total de 0,8 litros. El reactor final estaba subdividido en 7 compartimentos con una altura de 53 mm cada uno y tenía un diámetro así mismo de 53 mm ($H : D$ del compartimento = 1). En cada uno de los compartimentos estaba montada una tobera, constituida por un tubo de 20 mm de longitud DN 6 y por una chapa con un espesor de 2 mm con un diámetro de 0,1 mm. Por el lado de la descarga estaba montada una válvula reguladora sobre el reactor compartimentado, que mantenía constante la presión en el reactor. La descarga se llevó a cabo en un recipiente colector bajo vacío.

10 La instalación se controló por medio de un sistema para la conducción del proceso. La suspensión del catalizador, preparada como se ha descrito precedentemente, se diluyó hasta una concentración del 0,2%.

La cuba con agitador se cargó con el producto, que ha sido descrito precedentemente (nivel de carga 80%) y se calentó a 130°C. El reactor compartimentado se calentó igualmente a 130°C. A continuación se conectó la bomba dosificadora del catalizador hasta que se produjo una concentración por análisis en DMC en la cuba de 150 ppm aproximadamente, y, a continuación, se desconectó de nuevo. Todas las alimentaciones y las salidas se pusieron en marcha al mismo tiempo, ajustándose las siguientes velocidades de dosificación: glicerina: 32,8 g/h, óxido de etileno: 125 g/h, óxido de propileno: 1.091,7 g/h, suspensión del catalizador (al 0,2%): 25 g/h, lo que corresponde a un tiempo de residencia medio de 60 minutos en el CSTR.

20 La reacción se inició de manera espontánea y se alcanzó un funcionamiento estacionario en el reactor en el transcurso de 3 horas (ausencia de modificación del índice de OH del producto de la reacción en el recipiente colector). Muestras procedentes del extremo del reactor compartimentado mostraron siempre un contenido en óxido de propileno menor que 200 ppm, el contenido en óxido de etileno se encontraba por debajo del límite detectable.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención en continuo de poliéteralcoholes por medio del empleo de catalizadores DMC, **caracterizado** porque se adicionan óxidos de alquileo sobre sustancias de iniciación H-funcionales en una primera etapa, en un reactor que trabaja en continuo, y la descarga de este reactor se envía, en una segunda etapa, a un reactor, que está subdividido en secciones, denominadas compartimentos, separadas entre sí por medio de fondos cerrados y porque están conectadas entre sí tuberías externas, recorriendo sucesivamente los compartimentos la descarga del reactor de la primera etapa de la reacción, y porque no se dosifica óxido de alquileo en los compartimentos del reactor subdividido.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto se introduce en el compartimento por medio de inyección a través de una tobera.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto se retira de nuevo del compartimento a través de un tubo, que está introducido en el centro de cada uno de los compartimentos, y se envía hasta el compartimento siguiente.

20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el producto es comprimido a través de todos los compartimentos por medio de una sola bomba a la entrada del reactor.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el reactor subdividido en compartimentos contiene entre 2 y 10 compartimentos.

30 6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los compartimentos tienen el mismo volumen.

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

