

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 551**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2008 E 08861704 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **08.09.2010 EP 2225307**

54 Título: **Método para producir alcoholes poliéter**

30 Prioridad:

19.12.2007 EP 07150105

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Ludwigshafen
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**LÖFFLER, ACHIM;
SCHAUSS, ECKARD;
SCHOPOHL, MATTHIAS y
MECKELNBURG, DIRK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 394 551 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

Método para producir alcoholes poliéter

La invención proporciona un método para la preparación de alcoholes poliéter mediante la reacción de óxidos de alquileno con sustancias iniciadoras H funcionales.

- 5 Se producen alcoholes poliéter en grandes cantidades y se producen de muchas formas. Estos se preparan usualmente mediante la adición de óxidos de alquileno a iniciadores H funcionales. La adición se hace usualmente en la presencia de catalizadores, particularmente compuestos básicos tal como aminas o hidróxidos de metal alcalino, o de multimetal, también denominado como catalizadores DMC.

- 10 La aplicación principal del poliéter es la producción de poliuretanos. Dependiendo de los requerimientos para las propiedades de los poliuretanos puede ser que la funcionalidad del poliéter, el peso molecular y la sustancia de partida utilizada sean muy diferentes.

- 15 Actualmente el poliéter catalizado con metal se produce predominantemente en modo de tanda o semi-tanda. Una excepción es los polieteroles catalizados DMC. Debido a que los catalizadores empiezan a crecer desde cadenas cortas hasta cadenas largas el poliéter se puede preparar mediante un proceso continuo. Aquí, en un reactor continuo, por ejemplo una tubería continua o una sustancia iniciadora de reactor tubular continuo y óxidos de alquileno dosificados y el producto terminado se retiran continuamente. Dichos métodos se describen por ejemplo en el documento WO 98/03571 o en el documento DD204735. Estos métodos se limitan a catalizadores DMC. Sin embargo, después de dirigir el DMC, solo se puede preparar al utilizar sustancias de partida líquidas de poliéter como se hace convencionalmente para la preparación de espumas de poliuretano flexibles. La adición de óxidos de alquileno a sustancias de partida sólidas o a aminas aromáticas para las sustancias de partida para la producción de poliéter utiliza espumas de poliuretano rígidas, lo que no es posible con los catalizadores DMC.
- 20

- 25 Sería deseable encontrar una mejor garantía para el método de proceso de semi-tanda actualmente convencional para la producción de espumas de poliéter rígidas. En este procedimiento son necesarios reactores relativamente grandes como un resultado de un vaciado de largo curso que determina en gran medida los costes de inversión de la producción. Adicionalmente, las válvulas, bombas y motores debido a las cambiantes cargas se tensionan severamente. En la producción de polioles con base en azúcar también se necesitan impulsos, transmisiones y motores fuertes para agitar la mezcla de azúcar intensamente con el alquileno. El modo de semi-tanda también puede provocar variaciones tanda a tanda en la calidad del producto.

- 30 También durante la alcoxilación se muestran las desventajas de la forma de semitanda. La mayor del parte del azúcar con un co-iniciador, tal como glicerol, dietilenglicol, trietanolamina, dipropilenglicol o agua se agita en una mezcla o suspensión. Luego se agrega óxido de alquileno. Sin embargo, especialmente al inicio del proceso, es prácticamente insoluble en la mezcla/suspensión de azúcar alquileno. Por lo tanto ocurre inicialmente alta presión en el reactor, con el fin de cambiar la dosis de óxido de alquileno para que se detenga. Adicionalmente, se observan diferentes grados de alcoxilación.

- 35 No es directamente posible la conversión de este procedimiento en un proceso continuo eficiente en costes. Debido a que la propoxilación catalizada con álcali es una polimerización casi viviente que es la conversión directa de la alcoxilación en semi-tanda en un reactor fluidizado en un modo continuo de operación, como se describe, por ejemplo en el caso de posible catálisis DMC, y no es posible en el documento U.S. 5698012. Por el contrario, en este caso, se observan distribuciones de amplio peso molecular.

- 40 En los documentos WO 00,136,514, WO y WO 00,136,088 00,136,513 se describen reactores tubulares, que también se pueden utilizar para la preparación de espumas de alcoholes poliéter. Con el fin de lograr la reacción completa, los reactores de tubo se deben diseñar para ser muy largos.

- 45 El uso de reactores de tubo de flujo conduciría de hecho a distribuciones de peso molecular angostas, sin embargo, la mezcla o suspensión de azúcar y los co-iniciadores proporcionados anteriormente se bombean en forma complicada a través de las tuberías. Los problemas de la no miscibilidad del óxido de alquileno y fase de azúcar y, posteriormente, también permanecen bajos índices de reacción debido a la baja concentración. Aún se requieren numerosas mediciones para operar el reactor para que sea seguro y puede controlar la temperatura de la reacción.

- 50 Un problema particular es la dosis de partida fija de la sustancia. En principio, es difícil dosificar compuestos sólidos en un proceso continuo, más aún en el que en la preparación del poliéter, es el hecho que la reacción tiene lugar bajo presión elevada. Adicionalmente, especialmente la sacarosa tiende a aglutinarse, que puede conducir al bloqueo de las líneas de suministro. Las sustancias de partida de sacarosa frecuentemente utilizadas son muy

abrasivas, lo que resulta en desgaste aumentado de los dispositivos de respuesta. Estos problemas se pueden resolver en una forma satisfactoria mezclando otros óxidos de alquileno con iniciadores reactivos, tal como glicerol. Así, la cantidad máxima para la adición de dicho líquido a condiciones de temperatura ambiente se limita a la funcionalidad del poliéter y no se deja aumentar demasiado.

- 5 Es por lo tanto el objeto de la presente invención desarrollar un proceso preferiblemente continuo para la preparación de alcoholes poliéter mediante la reacción de sustancias iniciadoras sólidas a temperatura ambiente con óxidos de alquileno, que conduce a productos con una estrecha distribución de peso molecular, que se pueden operar fácil y confiablemente y las sustancias de partida se pueden dosificar continuamente.

10 El objeto se puede alcanzar sorprendentemente a partir de la preparación de una pasta y los materiales de partida sólidos a temperatura ambiente, esta pasta se carga en el matraz de reacción continuamente.

15 La invención es un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de alcoholes poliéter mediante la adición de óxidos de alquileno en sustancias iniciadoras funcionales H, es decir, con óxidos de alquileno, compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, de los que por lo menos uno es un sólido a temperatura ambiente, en un matraz de reacción, en donde los componentes de partida del matraz de reacción se cargan continuamente, caracterizado porque se elabora una pasta y el material de partida sólido, esta pasta se carga en el matraz de reacción continuamente.

20 La invención se relaciona con mezclas que consisten de por lo menos un sólido a temperatura ambiente, H funcional, es decir, con el compuesto líquido de óxido de alquileno que contiene átomos de hidrógeno reactivos y por lo menos uno a temperatura ambiente, que contiene átomos de hidrógeno reactivos con el compuesto alquileno, caracterizado porque están presentes en la forma de una pasta.

En una realización preferida el proceso se lleva a cabo continuamente, es decir, los componentes de salida del matraz de reacción, en el que hay un reactor de operación continua, y el producto terminado se carga continuamente en el matraz de reacción agitado continuamente.

En el matraz de reacción sucede el proceso continuo, un estado constante.

- 25 La pasta de acuerdo con la invención aplica a mezclas de sólido a temperatura ambiente con compuestos líquidos a temperatura ambiente, compuestos cada uno con óxidos de alquileno que contienen átomos de hidrógeno reactivos. Los compuestos que son sólidos a temperatura ambiente están presentes en la forma de partículas que tienen un tamaño promedio de partícula de menos de 2 mm. Estas mezclas se bombean.

30 La invención es un método de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de alcoholes poliéter mediante la adición de óxidos de alquileno en sustancias iniciadoras funcionales H, es decir, con óxidos de alquileno, compuestos que contienen átomos de hidrógeno reactivos, de los que por lo menos uno es un sólido a temperatura ambiente, en un matraz de reacción, en donde los componentes de partida del matraz de reacción se cargan continuamente, caracterizado porque se hacen del material de partida sólido, y esta pasta se carga en el matraz de reacción continuamente.

- 35 La pasta se prepara al mezclar a temperatura ambiente iniciando con una sustancia sólida a temperatura ambiente que produce el compuesto líquido.

40 Las sustancias de partida son sólidas a temperatura ambiente. En principio, todos los compuestos, las sustancias hasta los átomos de hidrógeno reactivos alquileno, denominados aquí adelante simplemente como átomos de hidrógeno activos denotan posesión. Preferiblemente son compuestos sólidos con grupos amino y / o grupos hidroxilo. Su funcionalidad es preferiblemente por lo menos 4.

Entre las sustancias iniciadoras sólidas hidroxilo que tienen una funcionalidad de por lo menos 4 carbohidratos están las más importantes. Preferiblemente los carbohidratos se seleccionan del grupo que comprende pentaeritrol, sorbitol, sacarosa, celulosa, almidón, almidón con sacarosa, también denominado como sacarosa, sorbitol, y tienen la mayor significancia técnica.

- 45 Un grupo preferido adicional de compuestos funcionales H sólidos a temperatura ambiente son aquellos que contienen por lo menos un átomo de nitrógeno en la molécula. En particular, estos compuestos contienen por lo menos un grupo amino primario o secundario.

Los compuestos iniciadores sólidos que contienen los grupos amino, estos son preferiblemente aminas alifáticas y aromáticas.

La sustancia de partida sólida utilizada por lo menos que contiene un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de diamina tolueno (TDA), difenilmetanodiamina (MDA), urea, melamina y sus derivados funcionales H, y productos de reacción de aminas con isocianatos, tal como TDI o MDI. Se prefieren TDA en los isómeros vecinos.

- 5 Tienen la mayor importancia técnica aquí la diamina tolueno (TDA) y melamina, y los derivados funcionales H.

Las sustancias iniciadoras sólidas se pueden utilizar solas o en mezcla entre sí.

Se describió anteriormente, la pasta que se prepara al mezclar la sustancia de partida sólida a temperatura ambiente con compuestos que son líquidos a temperatura ambiente. Cuando los compuestos líquidos a temperatura ambiente son compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos (también denominados como un co-iniciador).

- 10 Los compuestos líquidos a temperatura ambiente, es decir con alquileno reactivo, pueden ser compuestos de bajo peso molecular, especialmente compuestos 2 - act o 3- funcionales que contienen átomos de hidrógeno activos tal como alcoholes, tal como etilenglicol, propilenglicol o glicerina. La mayor importancia técnica aquí es la glicerina.

En una realización del método, es alrededor del agua.

- 15 En el poliéter se pueden utilizar precursores de producto terminado con la misma combinación de inicio, pero con menor alcoxilación. Se utilizan alcoxilatos con los diferentes iniciadores de producto terminado o composiciones iniciadoras. En una realización preferida adicional del método de la invención el compuesto líquido a temperatura ambiente, es una amina, en particular una amina alifática, o un alcohol amino. Ejemplos incluyen etilendiamina, etanolamina, dietanolamina, y mezclas de aminas aromáticas y alifáticas.

- 20 En una realización el método se utiliza en compuestos poliéter líquidos a temperatura ambiente a un intermediario o el producto terminado del método. Esto puede ser, en particular mediante la remoción de agua o el catalizador que se va a procesar, pero también puede ser el producto crudo. También es posible utilizar dos a cuatro polieteroles funcionales que tienen pesos moleculares entre 200 y 600 g / mol, como un co-iniciador. Estos polioles poliéter pueden estar libres de catalizador. Estos también se pueden utilizar como otro catalizador en el proceso continuo actual. Por lo tanto, también se concebir otro a través del uso de un catalizador de un polieterol adicional alcalino
25 introducido en la reacción.

También es posible utilizar una parte del producto terminado, antes o después del retiro del catalizador, como un co-iniciador. Este reciclaje de producto se logra de tal manera que el iniciador sólido se disperse en la suspensión en un iniciador líquido de masa más grande.

También son posibles mezclas de por lo menos dos compuestos de los grupos mencionados.

- 30 Preferiblemente, la relación en peso del material de partida sólido al compuesto líquido a temperatura ambiente en la pasta varía de 1:99 - 99:1, más preferiblemente 1:1 - 95:5, y más preferiblemente 1:1 - 90:10.

En el caso de sacarosa, la relación en peso del material de partida sólido es preferiblemente líquido a temperatura ambiente para el compuesto en la pasta que está entre 90:10 y 1:1.

Preparación de la pasta al mezclar los materiales de partida.

- 35 La preparación de la pasta ocurre en un mezclador de corte.

Particularmente el mezclador de corte preferido es un mezclador en línea, un extrusor o un mezclador en tanda con agitador intensivo. En particular con el uso de sacarosa como una sustancia sólida al utilizar un mezclador de corte, los bordes de los cristales se redondean de tal manera que es muy limitada la acción abrasiva de los cristales.

- 40 El tamaño promedio de partícula del compuesto sólido a temperatura ambiente en la pasta es en particular menor de 2 mm y mayor de 2 mm y está preferiblemente en el rango entre 2 mm y 1500 mm, preferiblemente entre 2-1000 mm, y más preferiblemente entre 2-500 mm. Se determina el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula (PGV) mediante difracción láser. La pasta se suspende en isopropanol y se trata durante 2 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente, una parte se retira para medición y se transfiere al analizador.

El tamaño de partícula preferido se puede llevar a cabo al triturar o moler el material de partida sólido a temperatura ambiente, mediante trituración fina del material de partida sólido durante mezcla con la sustancia líquida a temperatura ambiente o al triturar o moler la mezcla sólida-líquida.

5 La consistencia de la pasta debe ser tal que se pueda bombear de una parte y de la otra cuando se mide en el reactor por un sello hermético al gas.

10 La carga de la pasta se lleva a cabo en el matraz de reacción de operación continua o semi-continua por medio de una bomba contra el aumento de presión. La bomba es por ejemplo una bomba de transmisión de fuerza como una bomba de tornillo excéntrico, bomba de pistones, bomba en espiral o una bomba de tornillo y pistón. En principio, se puede asegurar el aumento en la presión para promover el matraz de reacción que también puede ser mediante cualquier otro aparato adecuado, tal como un extrusor.

La carga de la pasta en el matraz de reacción se puede transportar desde la presión con un gas. Como ejemplo, se utilizan gases nobles, nitrógeno o mezclas de los mismos.

En principio, la pasta se puede utilizar en un proceso de semitanda continuo o semicontinuo para preparar alcoholes poliéter. En ambos casos, la pasta se carga en el reactor como se describió anteriormente.

15 En una realización preferida de la invención, la pasta se utiliza para el proceso de semi-tanda. La dosificación de la pasta es paralela al óxido de alquileno.

En una realización, este producto o producto intermedio se introduce en el matraz de reacción con el fin de asegurar el inicio de la mezcla de la mezcla de reacción. Esta mezcla se puede efectuar al agitar o al bombear, posiblemente a través de un ciclo de calor externo o una combinación de ambas unidades.

20 La carga de la pasta se puede llevar a cabo por medio de la etapa del reactor, disponible a través de la parte inferior del reactor, un tubo de inmersión o incluso al agregar un circuito externo.

25 En una variante preferida, las dosificaciones de pasta y óxido de alquileno se seleccionan de tal manera que la dosis de la pasta ya se ha completado después de la adición a 70-95 °C del óxido de alquileno para producir una reacción de la sustancia iniciadora sólida en valores por debajo de 1 %, más preferiblemente menos de 0.5 % para asegurar, y más preferiblemente por debajo de 500 ppm.

Este puede ser el caso en el que se utiliza el proceso semi-continuo en el que la pasta produce más rápido óxidos de alquileno, como se describió, para la preparación continua de alcoholes poliéter.

30 La carga de los materiales de partida del proceso continuo de la invención, es decir presente en la forma de mezcla del material de partida de pasta y el óxido de alquileno en el reactor tiene lugar continuamente. De forma similar, el catalizador y opcionalmente otra sustancia iniciadora se miden continuamente en el reactor. El catalizador también se puede mezclar con la pasta y se carga en el reactor de esta forma.

El retiro del producto de reacción del reactor se agrega continuamente al mismo grado que los materiales de partida. La expulsión del producto terminado se puede lograr en el reactor, o está disponible por medio de un circuito de bombeo lateral.

35 El proceso de la invención se puede llevar a cabo en todos los reactores continuos. Preferiblemente reactores de tubo, reactores de circuito, reactores de circuito de chorro con un intercambiador de calor interno, por ejemplo como se describe en los documentos DE 19854637 o DE 10008630, o los reactores de circuito de chorro se describen con un intercambiador de calor externo, tal como por ejemplo en el documento EP 419 419, y los reactores de operación continuos (CSTR) y los reactores mencionados se conectan en serie (cascada).

40 Preferiblemente se utilizan reactores de mezcla previa, por ejemplo reactores de circuito de chorro y en particular los reactores de operación continua.

45 Cuando se utilizan los reactores de mezcla previa continuos, en particular el reactor, también se pueden disponer individualmente o como una cascada. Por lo tanto los reactores de cascada comprenden preferiblemente por lo menos dos y un máximo de cinco calderas. Observe que todas las calderas se pueden hacer de la cascada, la dosificación de los reactivos.

El tamaño del reactor se determina mediante el tiempo de residencia requerido y se puede determinar por el experto como usual. Preferiblemente debe seleccionarse por lo menos uno de tal manera que se alcanza la alcoxilación deseada y puede haber una disipación de calor adecuada.

5 La disipación del calor en la alcoxilación exotérmica puede estar disponible por medio de un intercambiador de calor interno o externo, se prefieren dichos intercambiadores de calor externos. Para evitar que se transporte azúcar residual en las etapas de proceso adicionales, el producto puede estar en la parte delantera de la entrada dentro de la línea de transferencia o en la línea de transferencia, sin embargo, antes de entrar al siguiente reactor de una separación de sólido-líquido. La separación de sólido-líquido, una filtración, una filtración de flujo cruzado o una separación por gravedad, por ejemplo es través de un hidrociclón. La corriente que contiene azúcar que se introduce en el reactor de nuevo se recicla mientras que la corriente de producto libre de azúcar se carga en la etapa de proceso adicional.

En una realización del proceso de la invención, el alcohol poliéter terminado se retira del reactor de mezcla previa.

En otra realización el método corresponde al reactor de mezcla previa continuo o la cascada de un reactor continuo adicional.

15 Los catalizadores usualmente son compuestos básicos. Estos son usualmente aminas terciarias, alcanolaminas, aminas que reaccionan bajo las condiciones de reacción con óxidos de alquileo a alcanolamina y / o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Ejemplos de catalizadores amina son dimetilamina, trimetilamina (TMA), tributilamina, trietilamina (TEA), dimetil (DMEOA) y dimetilciclohexilamina (DMCHA), imidazol y derivados imidazol sustituidos, preferiblemente dimetiletanolamina. Ejemplos de los hidróxidos son potasio, sodio, estroncio y calcio. En una realización del método de la invención como un catalizador de una mezcla de un alcohol opcionalmente sustituido, especialmente DMEOA se utiliza un hidróxido de metal alcalinotérreo.

Los catalizadores mencionados anteriormente se pueden utilizar individualmente o en mezcla entre sí. Es posible, en un reactor continuo, y en el reactor de mezcla previa adicional utilizar el mismo catalizador o catalizadores diferentes.

25 La concentración de catalizador se puede utilizar, con base en el peso total del poliol que está entre 0.01 y 10 %. Si se pueden utilizar las aminas volátiles tal como TMA, o TEA, también es posible utilizarlas en el producto terminado por medio de depuración o destilación para separar y re-utilizar. La depuración se puede hacer preferiblemente después del reactor de mezcla previa. El catalizador de amina así obtenido se puede atribuir al reactor de mezcla previa operado continuamente.

30 La depuración después del catalizador de amina del reactor de mezcla previa no se puede reciclar de nuevo en el reactor de mezcla previa continuamente operado, pero se absorbe por medio de un aparato adecuado del medio de reacción.

También, el óxido de alquileo no convertido se puede depurar después del reactor de mezcla previa y de nuevo se carga en el reactor en un aparato previo o disponible por medio de un aparato adecuado absorbido por el medio de reacción.

35 Se prefiere utilizar catalizadores amina solos o en combinación con los catalizadores de metal. La ventaja del uso de aminas es que la separación del catalizador se puede omitir del producto.

40 El alcohol de poliéter final se neutraliza como se hace usualmente, por ejemplo mediante ácidos minerales y ácidos carboxílicos, o, y / o mediante, por ejemplo cristalización, intercambio de iones o trabajo de adsorción. Esta etapa se puede omitir si solo hay un catalizador amina. Más allá de esto, también es posible el recubrimiento, en lugar de un retiro completo o parcial del catalizador de solo una neutralización realizada utilizando ácidos orgánicos tal como ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido 2-etilhexanoico, o ácidos minerales. También se pueden incluir mezclas de ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácidos 2-etilhexanoicos.

45 Puede ser necesario retirar residuos de óxidos de alquileo mediante depuración en columnas, columnas de burbuja y evaporadores como evaporadores de película delgada o evaporadores de película descendente. Simultáneamente pueden existir posiblemente catalizadores tales como aminas, que se pueden retirar.

50 El final de la cascada de reacción o entre dos reactores dentro de la cascada los óxidos de alquileo remotos y / o catalizadores volátiles se pueden desechar o reutilizar como materiales de partida. Es posible por una parte, que las sustancias después de condensación suministren los líquidos. Por otra parte, los componentes de reacción gaseosos también pueden utilizar un absorbente adecuado, tal como una columna absorbente que se puede introducir en la mezcla de reacción. Se puede realizar el inicio del óxido de alquileo reciclado y / o catalizador al

inicio de una cascada de la cascada de reactor o entre dos reactores. Como el absorbente, se utilizan la mezcla iniciadora o partes de la misma.

5 Se puede hacer lo necesario dependiendo de la aplicación del retiro de los catalizadores con base en metales alcalinos o alcalinotérreos mediante métodos convencionales, por ejemplo, cristalización, intercambio de iones o adsorción. En este caso se buscan s productos, alcalinidad <200 ppm, que contienen preferiblemente <100 ppm. Preferiblemente, dichos procedimientos se deben llevar a cabo continuamente.

La estabilización de los productos por los antioxidantes se puede hacer, si, por ejemplo, se requiere para seguridad de aplicación, o estabilidad de almacenamiento.

10 El proceso de la invención, como es usual, se lleva a cabo a temperaturas entre 50 y 180 °C. La presión durante la reacción en el CSTR en la caldera o calderas del CSTR es 1-40 barg, y la concentración de óxido de alquileo es menor de 20 % en peso, preferiblemente menor de 10 % peso, cada uno con base en el peso de todos los productos contenidos en el reactor. La presión en el reactor tubular se selecciona de tal manera que los óxidos de alquileo permanecen en su gran mayoría completamente líquidos. Bajo ciertas circunstancias, por ejemplo cuando se utilizan reactores de tubo vertical, sin embargo, puede haber una fase de gas.

15 El inicio del proceso continuo tiene lugar por ejemplo al producir el producto terminado, que se obtiene del proceso continuo o semi-tanda. Después de la adición del catalizador se hace la medición continua del iniciador y la pasta de catalizador, y el óxido de alquileo. En altos contenidos de sólidos de la pasta, puede ser necesario, el material de partida con pasta con un contenido bajo de sólidos que aquel correspondiente a la estequiometría del producto. En un tiempo breve, la relación en la pasta iniciadora pasa a tener mayores contenidos de sólidos.

20 Como se describió anteriormente, en una realización diferente del método de la invención para el reactor continuo hay un reactor continuo adicional. Este también puede ser un reactor de mezcla previa pero preferiblemente un reactor tubular. Esto se denomina aquí adelante como el reactor posterior.

25 En una realización, esta es la implementación completa del efluente en el reactor del alquileo que permanece en el reactor de mezcla previa continuo. En esta realización, el reactor secundario no mide el óxido de alquileo. Si es necesario, se puede agregar la mezcla de reacción antes o durante la reacción en el catalizador del reactor posterior adicional. Este puede ser el mismo catalizador o un catalizador diferente tal como en el reactor de mezcla previa continuo.

30 En una realización adicional, uno o más de un reactor de mezcla previa post-reactor se conectan corriente abajo del reactor de alcoxilación actual, que se proporciona con intercambiadores de calor internos o externos para el calor generado durante la disipación de reacción posterior. También en esta realización se puede medir en una o más combinaciones de catalizador post-reactores, también reactores de cascada y reactores tubulares para aireación del óxido de alquileo.

35 También es posible que, el reactor secundario se interprete como el iniciador firme que se implementa completamente y no tiene más contenido del sólido iniciador en el producto. Se pueden depurar las pasadas de óxido de alquileo.

40 En una realización adicional del proceso de la invención en el post-reactor, se realiza el pesaje molecular adicional del producto del reactor continuo. Esto en el reactor secundario es opcionalmente otro óxido de alquileo, y opcionalmente, otra sustancia de partida, en particular la sustancia iniciadora líquida, por lo que pueden ser alcoholes, aminas o sus alcoxilatos medidos La dosificación se puede efectuar en el caso de un reactor tubular en la entrada directamente del reactor secundario y / o por lo menos un punto de medición, en el curso del reactor de tubo.

45 El reactor tubular se utiliza preferiblemente como el reactor posterior que se puede ejecutar en diferentes formas. Es posible utilizar un tubo vacío. Preferiblemente, la tubería tiene partes internas, por ejemplo con empaques, mezcladores estáticos con y sin superficies de intercambiador de calor interno y / o accesorios, que conducen a la formación de un flujo, por ejemplo SMX comercialmente disponible, tipos SMR Sulzer, o se ejecuta como un reactor de tubo helicoidal. La disipación del calor se puede lograr por medio de la chaqueta, un tubo interno en el reactor o al refrigerar la bobina de interrefrigeración insertada o suministrada entre las secciones del tubo del intercambiador de calor. En uno o más puntos del reactor tubular, como se describió, se pueden medir óxidos de alquileo y catalizadores que se instarán. También es posible operar el reactor sin medición adicional. En esta realización, se agrega lo necesario para la reacción en el reactor adicional además de óxido de alquileo a la mezcla de reacción antes de la entrada en este reactor.

50

5 Los tiempos de residencia en los otros reactores dependen del requerimiento del reactor que tiene una concentración de óxido de alquileno libre de menos de 10 %, preferiblemente por debajo de 5 % y más preferiblemente por debajo de 1 %. Por otra parte, el post-reactor se diseña de tal manera que el contenido residual del sólido iniciador se minimiza. Preferiblemente en un contenido residual de menos de 0.5 % en peso. Las velocidades de flujo en los reactores tubulares se seleccionan de tal manera que se logra la mezcla radial del medio de reacción, que tiene poca o no tiene temperatura radial y resulta en gradientes de concentración. Esto se puede lograr por medio de un perfil de flujo turbulento, tal como deflectores o mezcladores estáticos, empaques o tubos embobinados.

10 La temperatura de reacción, como en el reactor continuo se selecciona de tal manera que por una parte se puede lograr un alto índice de reacción y por otra parte, se omite el daño del producto.

Las concentraciones de los óxidos de alquileno libres se seleccionan para los puntos de suministro de tal manera que se asegura la disipación del calor como un resultado de la reacción.

15 Una realización posible sería un reactor de tubo a través de suelos bloqueados en secciones separadas, el así llamado compartimiento dividido, que se conecta mediante tuberías externas, en las que la descarga del reactor de la primera etapa de reacción pasa a través de los compartimientos en sucesión. Este reactor no mide el óxido de alquileno. Dicho reactor se describe, por ejemplo en el documento WO 2007 / 009,905.

20 Para el caso en el que el producto no se neutralice, los reactores siguen una unidad de depuración. Esta depuración se puede ejecutar como una columna, una columna de burbuja o reactor. Esto es bajo presión reducida, preferiblemente menos de 200 mbar y más preferiblemente menos de 50 mbar del óxido de alquileno que no reacciona se retira del producto. Este proceso se mejora al utilizar un gas de depuración tal como nitrógeno o vapor. El vapor se utiliza como gas de depuración, la presión y la cantidad de vapor se ajusta de tal manera que además del óxido de alquileno deseado también se pueden obtener valores en contenidos de agua observados en el producto. Opcionalmente, en una etapa de reacción separada bajo vacío, se puede retirar el agua residual.

25 Para la preparación de los alcoholes poliéter, se utilizan los compuestos que tienen por lo menos un grupo epoxi, tal como óxido de etileno, 1,2-epoxipropano (óxido de propileno), 1,2 - y 2,3-epoxibutano (óxido de butileno) y 1,2-epoxialcanos homólogos mayores, o 1, 2 Epoxicicloalcano, óxido de estireno, etc., o cualesquier mezclas de los mismos. Son particularmente preferidos el óxido de etileno y óxido de propileno y mezclas de los mismos, especialmente óxido de propileno.

30 El proceso de la invención puede ser una forma simple y efectiva de preparar alcoholes poliéter sin ningún problema en la dosificación de las sustancias iniciadoras sólidas que ocurren en un proceso continuo. Los contenidos de las moléculas de partida que no reaccionan, en particular del iniciador sólido son bajos, usualmente por debajo de 1 % en peso, particularmente preferiblemente por debajo de 0.5 % en peso y en particular por debajo de 0.1 % en peso.

Se ha preparado por el proceso de la invención preferiblemente poliéter con un peso molecular en el rango de 200-2000 g / mol, particularmente 200-1000 g / mol.

35 La invención se ilustrará mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

40 La preparación continua de una pasta de sacarosa y glicerol en un mezclador de corte en línea de Lipp se prepara una pasta de sacarosa y glicerol en una relación de 80:20 en la que los materiales de partida se cargan en el mezclador continuamente. La pasta resultante se purifica por medio de una bomba de cavidad progresiva continuamente descargada en un matraz de reacción, que está bajo presión (15 bar). La distribución del tamaño de partícula (PSD) se determina mediante difracción láser. La pasta se suspende en isopropanol y se trata durante 2 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente, se ha retirado una parte para medición y se transfiere al analizador. El PGV muestra un espectro de 1 - 1000 mm y el máximo de la curva de distribución del tamaño de partícula de 20-50 mm. El azúcar antes se ha procesado hasta la pasta en un PGV de 10-2000 mm.

Ejemplo 2

Se hace reaccionar en forma continua una mezcla de sacarosa / glicerol con óxidos de alquileno.

Se prepara una mezcla de sacarosa y glicerol en una relación de 80:20 en un extrusor contra-rotatorio y por medio de una bomba de pistones en un reactor continuo cargado hidráulicamente con el circuito de circulación (2.8 l) transferido. El matraz de reacción cargado está disponible por medio de un agitador.

La regulación de la temperatura y el control están disponibles por medio de un termopar interno. En el matraz de reacción (CSTR) también dimetiletanolamina continua hay un catalizador (0.75 % en peso, con base en la cantidad total de los materiales de partida), y óxido de propileno, por medio de bombas HPLC. El flujo de combustible total es 918 g / h. Una parte de esta mezcla es un post-reactor continuo, un reactor tubular que tiene un volumen de 1.1 L cargado a, con el fin de permitir que las reacciones aún estén presentes con óxido de propileno. Se retira el óxido de propileno que no reacciona continuamente en un recipiente de depuración corriente abajo bajo vacío (50 mbar). La temperatura de la reacción es 110 °C en el CSTR, así como también en el reactor posterior. El producto no ha trabajado. Se analiza el producto de reacción obtenido en la operación estacionaria (después de 5 tiempos de residencia). Se detecta un óxido de propileno en la concentración CSTR de 5 % por medio de la Sonda ATR-IR. El número OH del producto resultante es 468 mg de KOH / g y la viscosidad a 22 500 mPas a 25 °C. Se determina el contenido del azúcar residual, en el que el producto se silila y luego se analiza mediante cromatografía de gas. No se muestra azúcar residual, el producto se analiza en capacidad de formación de espuma y se muestran propiedades casi idénticas como el producto producido en semi-tanda correspondiente.

Ejemplo 3

15 Mezcla de alcoxilación continua de sacarosa / glicerol / poliol:

Una mezcla de sacarosa, glicerol, y el polieterol del Ejemplo 2 en una relación en peso de sacarosa: glicerina: polieterol de 60:20:20 se mezcla continuamente en un extrusor de contra-rotación para formar una pasta y por medio de una bomba de pistón en un reactor continuo del ejemplo 2 transferido. El procedimiento de reacción adicional permanece sin cambio y el producto de reacción de la operación de estado constante es similar al Ejemplo 1 en comparación con los datos analíticos: OHV = 485, viscosidad: 25 200 mPas a 25 °C y contenido de azúcar residual de 200 ppm. Más allá de esto, el conducto puede tener algo del producto terminado resultante para ser cargado al régimen de reacción continuo, de la mezcla iniciadora.

Ejemplo 4

Mezcla de alcoxilación continua de sacarosa / glicerol.

25 Se prepara una mezcla de sacarosa y glicerol en una relación de 80:20 como se describe en el Ejemplo 1 se mezcla continuamente en un extrusor de contra-rotación para formar una pasta, y por medio de una bomba de pistón en un reactor continuo transferido del Ejemplo 2. En el reactor (CSTR) también DMEOA continuamente como el catalizador (0.75 % en peso de la cantidad total de materiales) y óxido de propileno dado por bombas HPLC. El índice de flujo de combustible total es 1378 g / h. Una parte de esta mezcla es continuamente un segundo matraz de reacción, un CSTR con un volumen de 1.4 L cargado. Luego la mezcla de reacción se carga en el reactor (1.1 L) para permitir reaccionar con óxido de propileno. El propileno que no reacciona se retira continuamente en el tanque de depuración. La temperatura de la reacción está bien en el CSTR y en Nachreaktor 110 °C. En la salida de un post-reactor de válvula de retención se posicionan los contenidos del reactor continuamente liberados en la plantilla del producto bajo vacío (aproximadamente 50 mbar). El producto no se ha trabajado. Se analiza el producto de reacción, que se obtiene en la operación estacionaria (después de aproximadamente 5 tiempos de residencia). En el primer CSTR se detecta una concentración de óxido de propileno de 8.3 % y en el segundo CSTR por 1.3 % por medio de sonda ATR-IR. El número OH del producto resultante es 455 mg de KOH / g y la viscosidad a 20 150 mPas a 25 °C. Se determina el contenido del azúcar residual, en el que el producto se silila y luego se analiza mediante cromatografía de gas. No se puede detectar azúcar residual. El producto se analiza en capacidad de formación de espuma y se muestran propiedades casi idénticas como el producto producido en semi-tanda correspondiente.

La determinación del número hidroxilo de acuerdo con DIN 53420, y la viscosidad se miden de acuerdo con DIN 53019.

45 Se determina que el azúcar residual es 200 mg del poliéter con 200 microlitros de una solución que contiene 2 mg de 1-dodecanol disuelto en 1 ml de piridina, y luego con 600 litros de Miro N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA). Después de la adición de MSTFA la muestra durante 2 horas de 70 a 80 °C se mantiene en un incubador. Al enfriar a temperatura ambiente, la muestra se inyecta en el cromatógrafo de gas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar alcoholes poliéter al agregar óxidos de alquileo en sustancias iniciadoras funcionales H, de las que por lo menos una es sólida a temperatura ambiente en un matraz de reacción, al cargar los componentes de partida continuamente al matraz de reacción, que comprende preparar una pasta de la sustancia de iniciador sólido y cargar esta pasta continuamente al matraz de reacción, "pastas" se considera son las mezclas de compuestos que son sólidos a temperatura ambiente con compuestos que son líquidos a temperatura ambiente, cada uno de los cuales comprende átomos de hidrógeno reactivos con óxidos de alquileo, los compuestos que son sólidos a temperatura ambiente están en la forma de partículas con un tamaño de partícula promedio de menos de 2 mm, y estas mezclas se pueden bombear, "bombear" se entiende que significa que la viscosidad de la pasta no es mayor de 100 000 mPa.s, y la viscosidad se determina en DIN 53019 y el tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula (PSD) se determina por medio de difracción láser, para cuyo propósito la pasta se coloca en suspensión en isopropanol y se trata en un baño de ultrasonido durante 2 minutos, y luego se toma una parte para medición y se transfiere al instrumento de análisis, en donde la pasta se produce al mezclar la sustancia iniciadora sólida con el compuesto que es líquido a temperatura ambiente en un mezclador de fuerza de corte.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que se realiza en un reactor de mezcla previa.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que se realiza continuamente.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que se realiza semicontinualmente.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el reactor de mezcla previa es un reactor de tanque agitado.
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el reactor de mezcla previa es una batería de tanque de agitación.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el reactor de mezcla previa es un reactor de circuito de chorro.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el reactor es un reactor tubular.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el reactor de mezcla previa continuo está seguido corriente abajo por un reactor continuo adicional.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el reactor continuo adicional es un reactor de flujo.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el reactor continuo adicional es un reactor tubular.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto utilizado como la sustancia iniciadora sólida tiene una funcionalidad de por lo menos 4.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sustancia iniciadora sólida utilizada comprende carbohidratos.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los carbohidratos se seleccionan del grupo que comprende pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, celulosa, almidón, hidrolizados de almidón.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la sustancia iniciadora sólida utilizada comprende compuestos que comprenden por lo menos un átomo de nitrógeno.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en donde el compuesto que comprende por lo menos un átomo de nitrógeno y que se utiliza como la sustancia iniciadora sólida se selecciona del grupo que comprende tolilendiamina, difenilmetanodiamina, urea, melamina y derivados funcionales H de los mismos, y también los productos de reacción de aminas con isocianatos.
17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la pasta se prepara al mezclar la sustancia iniciadora sólida con un compuesto líquido a temperatura ambiente.
18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el compuesto líquido a temperatura ambiente es agua.

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el compuesto líquido a temperatura ambiente es un alcohol.
20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el alcohol se selecciona del grupo que comprende glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, butanediol o un alcohol poliéter.
- 5 21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el compuesto líquido a temperatura ambiente es una amina.