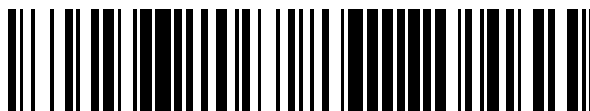


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 037**

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: **22.03.2013** **E 13718793 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016** **EP 2834285**

54 Título: **Procedimiento para la producción continua de polieteroles**

30 Prioridad:

**03.04.2012 EP 12163028**

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

**27.04.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHILEKAR, VINIT;  
WISS, KERSTIN;  
GROSSE, JULIA FRAUKE;  
DEGLMANN, PETER y  
LÖFFLER, ACHIM**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 568 037 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 producción continua de polieteroles

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes mediante adición catalizada de al menos un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, en el que al menos un catalizador presenta el elemento estructural  $R1/R2C=N-R3$ .

10 Los polieteroles, también denominados poliéter polioles, poliéter alcoholes o, más en general, polioles, se fabrican en grandes cantidades y se usan ampliamente, por ejemplo para fabricar poliuretanos (PU). Para aplicaciones de PU específicas, se necesitan polieteroles específicos. Por ejemplo, para la fabricación de PU de espuma rígida se requieren polioles con una alta funcionalidad, mientras que pueden usarse polioles con una baja funcionalidad para la fabricación de espumas de PU blandas.

En el contexto de la presente invención, "PU de espuma rígida" se refiere en particular a espumas fabricadas a partir de polioles con una funcionalidad de 3,5 a 8 y un índice de OH de 150 a 800, y "espumas de PU blandas" se refiere en particular a espumas fabricadas a partir de polioles con una funcionalidad de 2 a 4 y un índice de OH de 30 a 150.

15 Tan sólo para proporcionar un ejemplo, una clase de polieteroles son politeroles iniciados con azúcar-glicerina y/o tolueno-diamina (TDA) y/o sorbitol (TDA incluye, por ejemplo, TDA vecinal (vicTDA), que se refiere a los isómeros 2,3 y 3,4 de TDA, lo que significa que los sustituyentes amina se ubican en átomos de carbono vecinos).

Estos polieteroles iniciados con azúcar-glicerina y/o tolueno-diamina vecinal y/o sorbitol se usan frecuentemente en aplicaciones de espuma de poliuretano, principalmente en aplicaciones de espuma rígida.

20 Los catalizadores de alcoxilación usados convencionalmente, como KOH, tienen algunas desventajas. Por ejemplo, los procedimientos catalizados por KOH requieren habitualmente un tratamiento final tedioso tras la reacción (mediante neutralización y filtración). Además, los catalizadores de alcoxilación como KOH conducen a distribuciones amplias de peso molecular y por tanto a una calidad de producto inaceptable para polioles para PU de espuma rígida.

25 La producción de polioles mediante alcoxilación catalizada de un compuesto iniciador se realiza convencionalmente en un procedimiento discontinuo o semicontinuo. Por ejemplo, el documento WO 2009/ 056513 A1 (Shell) describe reacciones de alcoxilación en un procedimiento semicontinuo.

30 Sin embargo, los procedimientos discontinuos y semicontinuos tienen también algunas desventajas. Por ejemplo, en procedimientos semicontinuos el equipo de producción, por ejemplo reactores, tiene que limpiarse frecuentemente tras cada lote, lo que conduce a más tiempo de inactividad en la planta de producción y menor rendimiento de tiempo y espacio.

35 Además, cuando se usan compuestos iniciadores con una tendencia a descomponerse, por ejemplo a temperaturas superiores, el contenido libre de estos iniciadores debe limitarse en el procedimiento, con el fin de evitar problemas de seguridad, lo que es difícil en un procedimiento discontinuo o semicontinuo. Un ejemplo de compuestos iniciadores con una tendencia a descomponerse a temperaturas superiores son azúcares, tal como se usan por ejemplo en el documento WO 2009/077517 A1 (véase, por ejemplo, el ejemplo 2 del documento WO 2009/077517 A1, en donde se usa sorbitol).

40 Por tanto, el objetivo de la presente invención era desarrollar un procedimiento que permita la alcoxilación también a temperaturas de reacción superiores y que funcione también para iniciadores con una tendencia a descomponerse, y que proporcione acceso a productos con pesos moleculares superiores con tiempos de fabricación cortos usando bajas cargas de catalizador con el fin de minimizar el efecto del catalizador sobre la reactividad del poliol.

Los problemas mencionados anteriormente podrían solucionarse sorprendentemente mediante un procedimiento continuo para la producción de poliéter alcoholes usando, entre otros, catalizadores de amidina, en algunos casos a temperaturas superiores.

45 El procedimiento recién encontrado permite limitar el contenido libre de iniciadores con una tendencia a descomponerse. Además, los catalizadores de la invención pueden permanecer habitualmente en el producto, haciendo por tanto que las etapas de procedimientos adicionales para retirar el catalizador sean innecesarias.

50 En una reciente solicitud de patente (documento WO 2013/014153), se comenta el uso de catalizadores basados en imidazol para este fin. Aunque este tipo de catalizadores combina varias propiedades favorables para un procedimiento continuo, queda claro que una clase estrecha de catalizadores no será óptima para todos los tipos de

- 5 productos de polieterol. Por tanto, esta invención se refiere a una clase adicional de catalizadores, que ofrece la posibilidad de conducir, dependiendo del polieterol, a por ejemplo un rendimiento de tiempo y espacio superior tras la producción, un producto menos coloreado o una reactividad inferior tras el procesamiento adicional para dar poliuretano. Con más clases de catalizador a mano, puede obtenerse más flexibilidad en el polieterol para la formulación de los sistemas de poliuretano en cuanto a reactividad, tiempo de desmoldeo, fluidez y compatibilidad con el agente de soplado.
- 10 Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes mediante adición catalizada de al menos un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, en el que al menos un catalizador, preferiblemente todos los catalizadores usados, presentan el elemento estructural  $R1/R2C=N-R3$ , en el que R1 y R2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en alquilo, arilo, arenilo, H, dialquilamino, de manera especialmente preferible alquilo o dialquilamino, y en el que R3 se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo, H, dialquilamino, de manera especialmente preferible alquilo.
- En una realización preferida del procedimiento de la invención, se forma un anillo entre R1 y R2, entre R1 y R3 o entre R2 y R3, de manera especialmente preferible entre R1 y R3 o entre R2 y R3.
- 15 En otra realización preferida del procedimiento de la invención, al menos un catalizador, de manera especialmente preferible todos los catalizadores usados, son una piridina sustituida.
- En otra realización preferida del procedimiento de la invención, al menos un catalizador, preferiblemente todos los catalizadores usados, son una amidina sustituida, de manera especialmente preferible seleccionada del grupo que consiste en amidinas cíclicas sustituidas, de manera muy especialmente preferible del grupo que consiste en amidinas cíclicas sustituidas en las que no hay formación de anillo entre los nitrógenos por grupos alqueno como por ejemplo en imidazoles.
- 20 En una realización preferida del procedimiento de la invención, al menos un catalizador se selecciona del grupo de guanidinas, derivados de guanidinas y mezclas de los mismos. En el contexto de la presente invención, se considera que las guanidinas son un tipo de amidinas, puesto que las guanidinas pueden considerarse como amidinas de ácido carbámico.
- 25 Se prefiere que todos los catalizadores usados en el procedimiento de la invención para la producción continua de poliéter alcoholes se seleccionen de la lista que consiste en amidinas, derivados de amidinas y mezclas de los mismos.
- 30 En una realización preferida del procedimiento de la invención, sólo se usa un catalizador. En otra realización del procedimiento de la invención, se usan dos o más catalizadores.
- 35 En una realización particularmente preferida del procedimiento de la invención para la producción continua de poliéter alcoholes mediante adición catalizada de al menos un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, todos los catalizadores usados se seleccionan de la lista que consiste en TMG (tetrametilguanidina), DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno), y mezclas de los mismos.
- En la realización en la que al menos un catalizador se selecciona del grupo de guanidinas, el catalizador puede liberarse opcionalmente de una sal de guanidinio, por ejemplo una sal de clorhidrato del catalizador de guanidina. En este caso, las sales se neutralizan preferiblemente antes de su uso o *in situ*, por ejemplo con bases alcalinas como hidróxido de sodio.
- 40 En el procedimiento de la invención, al menos un catalizador, preferiblemente todos los catalizadores usados, no se seleccionan del grupo de imidazoles y derivados de imidazoles.
- El catalizador también puede producirse *in situ*, en una realización del procedimiento de la invención.
- La temperatura durante la reacción en el procedimiento de la invención está por encima de 115°C, preferiblemente al menos 120°C e incluso más preferiblemente al menos 125°C.
- 45 El procedimiento completo es continuo desde la alimentación de los iniciadores hasta la separación de PO y agua. No hay deshidratación del iniciador como en el procedimiento catalizado por KOH, y no hay retirada del catalizador al final del procedimiento.
- 50 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo en una serie de cascadas de reactor continuas que consisten en reactores de tanque agitado y reactores tubulares. Los otros tipos de reactor que podrían usarse para la reacción son los reactores de bucle y chorro, reactores de Buss, reactores de compartimentos, reactores de compartimentos

con uno o más compartimentos de retromezclado, reactores de columna de burbujas, reactores de columna de burbujas en cascada, un reactor de bucle con elementos de mezclado estáticos, reactores tubulares con deflectores con flujo oscilante, o una combinación de los reactores mencionados anteriormente en uno o más reactores híbridos.

5 En una realización preferida del procedimiento de la invención, se usa al menos un reactor de tanque agitado de manera continua (CSTR) y/o al menos un reactor de flujo pistón (PFR).

En otra realización preferida de la presente invención, se usan una serie de reactores de tanque agitado de manera continua (CSTR), o una serie de reactores de flujo pistón (PFR) o una combinación de CSTR con reactores de flujo pistón (PFR), que tienen múltiples alimentaciones de materiales de partida o salidas de producto de la serie de reactores.

10 El procedimiento preferido contiene al menos 2 reactores de tanque agitado de manera continua (CSTR) en series seguidos por al menos 1 reactor de flujo pistón (PFR). Los reactores de tanque agitado de manera continua se caracterizan por una distribución amplia del tiempo de residencia (ref.: 1. Chemical reaction engineering, Octave Levenspiel, Wiley and Sons., 3ª edición, 1999, pág.: 266, 2. Perry's Chemical Engineers Handbook, Stanley Walas, McGraw Hill, 7ª edición, 1998, sección 23, págs.: 23-18), lo que significa un intervalo amplio de grados de polimerización (ref.: Model Reactors and Their Design Equations, Vladimir Hlavacek<sup>1</sup>, Jan A. Puszynski<sup>2</sup>, Hendrik J. Viljoen<sup>3</sup>, Jorge E. Gatica<sup>4</sup> publicado en línea: 15 de junio de 2000 DOI: 10.1002/14356007.b04\_121) en el reactor en estado estacionario en comparación con el reactor de flujo pistón que se caracteriza por una distribución estrecha del tiempo de residencia, lo que significa un grado de polimerización diferente en puntos diferentes a lo largo de la longitud del reactor. Los CSTR ofrecen una mejor conversión de los iniciadores sólidos debido a un mezclado intensivo que no es posible en los reactores de flujo pistón debido a la segregación de los iniciadores sólidos del resto del políol durante el flujo a través de los reactores. Se usan uno o más CSTR para lograr una conversión de más del 50% de óxido de alquileo alimentado al procedimiento, preferiblemente una conversión de más del 70% y lo más preferiblemente una conversión de más del 80% de óxido de alquileo.

25 Por tanto, el uso de al menos un CSTR ofrece la ventaja de poder usar todas las clases de compuestos iniciadores con funcionalidad hidrógeno en un procedimiento continuo, incluyendo compuestos iniciadores que son sólidos a temperatura ambiente.

Dicha temperatura durante la reacción es de la mezcla de reacción. De ese modo la temperatura, en una realización, se medirá en los dos CSTR y en la entrada del PFR. La temperatura se mide con un sensor de temperatura en cada uno de los compartimentos de reacción.

30 Sorprendentemente se encontró que los catalizadores seleccionados del grupo mencionado anteriormente y mezclas de los mismos permiten una alcoxilación continua a temperaturas de reacción superiores y de ese modo proporcionan tiempos de residencia cortos. Las diversas ventajas se enumeran a continuación:

- Se encontró sorprendentemente que el procedimiento catalizado por los catalizadores específicos mencionados anteriormente funciona sin problemas a temperaturas por encima de 115°C.

35 • El uso de uno de los catalizadores específicos mencionados anteriormente a altas temperaturas proporciona acceso a productos con un peso molecular de > 600 g/mol, con tiempos de residencia mucho más cortos en el procedimiento continuo.

40 • Además se encontró que el procedimiento discurre a una concentración de catalizador muy baja del 0,007-0,5% en peso, preferiblemente del 0,007 al 0,4% en peso, usando uno de los catalizadores específicos mencionados anteriormente. La baja concentración de catalizador tiene poca influencia sobre la reactividad del políol en la reacción de PU, por tanto una etapa de retirada de catalizador adicional es obsoleta.

En una realización preferida de la presente invención, al menos uno de los compuestos iniciadores con funcionalidad hidrógeno es sólido a temperatura ambiente.

45 En una realización particularmente preferida de la presente invención, el compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno sólido se convierte en una pasta, en la que esta pasta se añade de manera continua al recipiente del reactor.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, la pasta se fabrica mediante el mezclado del compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno sólido a temperatura ambiente con un compuesto líquido a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

50 En el contexto de la presente invención, "pasta" se refiere a mezclas de compuestos sólidos a temperatura ambiente con compuestos líquidos a temperatura ambiente, conteniendo cada uno átomos de hidrógeno reactivos con óxidos

de alquileo. Los compuestos sólidos a temperatura ambiente están presentes en forma de partículas con un tamaño de partícula promedio de menos de 2 mm. Las mezclas pueden bombearse.

- 5 “Que puede bombearse” significa, en el contexto de la presente invención, que la viscosidad de la pasta es como máximo de 100000 mPa.s, preferiblemente 40000 mPa.s, lo más preferiblemente 15000 mPa.s. Una viscosidad como ésta puede alcanzarse ya a temperatura ambiente. Si este no es el caso, la viscosidad puede ajustarse elevando la temperatura; la determinación de la viscosidad es según la norma DIN 53019 (DIN = “Deutsche Industriennorm”, norma industrial alemana).

Preferiblemente, la pasta se fabrica usando una mezcladora de fuerza de cizalladura.

- 10 El iniciador sólido también podría añadirse al procedimiento usando una máquina de dispersión de rotor-estátor o una bomba de dispersión que dispersa los cristales o el iniciador en polvo en la fase líquida en el procedimiento (iniciador líquido, mezcla de reacción en uno de los reactores, producto intermedio o producto final o una combinación de al menos dos de los líquidos mencionados anteriormente). El material de partida sólido también podría añadirse al reactor haciéndolo pasar a través de boquillas de fusión rápida para fundir el iniciador sólido y alimentarlo al procedimiento en un tiempo muy corto.

- 15 En la presente invención, la concentración de catalizador está en el intervalo del 0,007-0,5% en masa, de manera particularmente preferible del 0,07 al 0,4% en masa de la producción del procedimiento continuo.

El catalizador se añade como un sólido o líquido en el reactor o en la pasta, o se alimenta directamente al procedimiento, opcionalmente como una masa fundida o disuelto en agua o cualquier otro disolvente, o como una mezcla con otro líquido.

- 20 En una realización preferida de la presente invención, se producen poliéter alcoholes con un índice de OH <1000 mg de KOH/ g, más preferiblemente <500 mg de KOH/g.

El índice de OH se determina según la norma DIN EN 1240:2010 (DIN = “Deutsche Industrie-norm”, norma industrial alemana).

- 25 En una realización preferida de la presente invención, al menos un óxido de alquileo se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, todos los óxidos de alquileo usados en el procedimiento de la invención se seleccionan del grupo que consiste en óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO), y mezclas de los mismos.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, se usa un óxido de alquileo, en la que este óxido de alquileo es óxido de propileno.

- 30 El PO puede haberse producido usando el procedimiento HPPO (óxido de propileno basado en peróxido de hidrógeno) o SMPO (monómero de estireno/PO) o el procedimiento clorohidrina.

- 35 En una realización preferida de la presente invención, al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad NH y OH, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, todos los compuestos iniciadores con funcionalidad hidrógeno se seleccionan del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad NH y OH, y mezclas de los mismos. En otra realización preferida de la presente invención, al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad NH, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, todos los compuestos iniciadores con funcionalidad hidrógeno se seleccionan del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad NH, y mezclas de los mismos.

- 40 En otra realización preferida de la presente invención, al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad OH, y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, todos los compuestos iniciadores con funcionalidad hidrógeno se seleccionan del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad OH, y mezclas de los mismos.

- 45 En una realización preferida, los compuestos con funcionalidad OH pueden seleccionarse del grupo que consiste en hidratos de carbono.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, los compuestos con funcionalidad OH pueden seleccionarse del grupo que consiste en pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, celulosa, almidón, hidrolizados de almidón, agua, glicerina, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG), dipropilenglicol (DPG), butanodiol, polieteroles, y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, los compuestos con funcionalidad NH pueden seleccionarse del grupo que consiste en aminas alifáticas, aminas aromáticas, aminoalcoholes, y mezclas de los mismos.

5 Se prefieren particularmente compuestos con funcionalidad NH seleccionados del grupo que consiste en etano-1,2-diamina (EDA), etanolamina, dietanolamina, aminofenoles, aminotolueno, toluenodiamina (TDA), anilina, 4,4'-metilendianilina (MDA), 4,4'-metilendianilina polimérica (PMDA), urea y sus derivados, melamina, fenilciclohexilamina, y mezclas de los mismos. En el caso de TDA, se prefieren los isómeros vecinales.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que contiene compuestos con una funcionalidad de más de 3,5, más preferiblemente en el intervalo de 4 a 6,5.

10 En una realización preferida de la presente invención, al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, y más preferiblemente todos los iniciadores con funcionalidad hidrógeno, se seleccionan del grupo que consiste en azúcar cristal, azúcar en polvo, una suspensión de azúcar en otros iniciadores líquidos, un jarabe de azúcar y una pasta de azúcar. De manera especialmente preferible, al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, y más preferiblemente todos los iniciadores con funcionalidad hidrógeno, son una pasta de azúcar.

15 Un objeto de la presente invención es también un poliéter alcohol, que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención para la producción continua de poliéter alcoholes mediante adición catalizada de al menos un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un poliéter alcohol, que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención, para la fabricación de poliuretanos.

20 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de poliuretanos, haciendo reaccionar al menos un poliisocianato o diisocianato con al menos un poliéter alcohol, que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención.

En una realización preferida de la presente invención, el poliuretano es un poliuretano de espuma rígida.

25 En una realización preferida de la presente invención, el poliuretano de espuma rígida que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención para la producción continua de poliéter alcoholes se usa en el campo de automoción, construcción o electrodomésticos.

En la realización preferida de la presente invención, el arranque, la parada, el reinicio del procedimiento en el caso de interrupción intermedia o cambio de producto en el procedimiento que consiste en dos o más reactores se realizan como lo realizaría habitualmente un experto en la técnica para un procedimiento continuo.

30 El arranque del procedimiento continuo podría llevarse a cabo de dos modos:

1) Todos los reactores se llenan con el producto que se necesita producir en el procedimiento y los reactores se atemperan hasta la temperatura de reacción y se inicia la alimentación de iniciador con funcionalidad H, catalizador y óxido de alquileo al primer reactor al 100% de la velocidad de alimentación requerida. En lugar de con el producto final, los reactores podrían llenarse también con un producto intermedio si está disponible, que tiene un peso molecular menor que el producto final objetivo. En el arranque del procedimiento podría precargarse algo de catalizador en el primer reactor y/o en otros reactores en el procedimiento. La cantidad de catalizador podría variar entre aproximadamente el 50%-500% de la cantidad requerida en el producto final, preferiblemente el 80%-400% y lo más preferiblemente entre el 100%-300%. También es posible reducir la alimentación de AO, catalizador e iniciador a velocidades de alimentación menores y alcanzar el 100% de la velocidad de alimentación requerida en un corto tiempo de como máximo 6 horas tras el inicio continuo de al menos una alimentación al procedimiento. En lugar de precargar el catalizador en los reactores, el catalizador podría añadirse de manera continua al primer reactor a una velocidad de dosificación mayor del 100% durante el tiempo máximo de 6 h, mientras que se añaden el iniciador y AO al 100% de la velocidad de alimentación. La velocidad de alimentación de catalizador se reduce entonces hasta el 100% de la velocidad de alimentación requerida en la fórmula del producto objetivo.

2) Sólo el primer reactor se llena con el producto que se necesita producir. Todos los reactores se atemperan hasta la temperatura de reacción y se inicia la alimentación de iniciador con funcionalidad H, catalizador y óxido de alquileo al primer reactor al 100% de la velocidad de alimentación requerida. Tras iniciarse la alimentación continua al procedimiento, se transfiere de manera continua el producto del primer reactor al segundo reactor para llenarlo hasta el nivel de llenado requerido. Una vez que el segundo reactor se llena, el producto se transfiere al siguiente reactor en el procedimiento y por tanto todos los reactores se llenan hasta conseguir que el producto final salga del último reactor del procedimiento. Por tanto cada reactor se alimenta con el producto cuando el reactor posterior se llena hasta el nivel de llenado requerido. En lugar de con el producto final el primer reactor también podría llenarse

con un producto intermedio que tiene un peso molecular menor que el producto final objetivo. Al inicio del procedimiento podría precargarse algo de catalizador en el primer reactor y/o en otros reactores en el procedimiento. La cantidad de catalizador podría variar entre aproximadamente el 50%-500% de la cantidad requerida en el producto final, preferiblemente el 80%-400% y lo más preferiblemente entre el 100%-300%. También es posible reducir la alimentación de AO, catalizador e iniciador a velocidades de alimentación menores y alcanzar el 100% de la velocidad de alimentación requerida en un corto tiempo de como máximo 6 horas tras el inicio continuo de al menos una alimentación al procedimiento. En lugar de precargar el catalizador en los reactores, el catalizador podría añadirse de manera continua al primer reactor a una velocidad de dosificación mayor del 100% durante el tiempo máximo de 6 h, mientras que se añaden iniciador y AO al 100% de la velocidad de alimentación. La velocidad de alimentación de catalizador se reduce entonces hasta el 100% de la velocidad de alimentación requerida en la fórmula del producto objetivo.

En caso de parada, todas las alimentaciones al procedimiento se detienen instantáneamente o una después de otra en el plazo de un corto periodo de como máximo 6 h tras detenerse la primera alimentación. El producto se recoge de manera continua del último reactor del procedimiento. El primer reactor se vacía con la velocidad de flujo constante al segundo reactor. El segundo reactor se vacía al siguiente y finalmente el reactor se vacía. Una vez que se vacían todos los reactores, se enfrían si no está planeado un arranque inmediato de la planta en las siguientes 96 h.

En caso de una alteración en el procedimiento, todas las alimentaciones se detienen y los reactores no se vacían tal como se describió anteriormente para la parada de la planta. Las temperaturas de todos los reactores se mantienen constantes a la temperatura de reacción. Si la planta tiene que volver a arrancar en menos de 6 h tras detenerse todas las alimentaciones, entonces se inician todas las alimentaciones al procedimiento al mismo tiempo y se fijan al 100% de la velocidad de alimentación requerida y el producto se recoge del último reactor del procedimiento. Si la planta se reinicia más de 6 h tras detenerse las alimentaciones, entonces es preferible cargar catalizador adicional en el primer reactor y/u otros reactores antes de que se inicie la alimentación continua de iniciador, catalizador y AO al procedimiento.

La planta continua tal como se describió anteriormente podría usarse para producir un único producto o más de un producto. En caso de más de un producto, la planta tiene que cambiarse de un producto a otro producto. El cambio de producto podría realizarse de tres modos diferentes tal como sigue:

1) El cambio de un producto a un segundo producto podría realizarse sobre la marcha, es decir cambiando directamente las velocidades de alimentación del iniciador, catalizador y AO a las velocidades de alimentación requeridas del segundo producto que se necesita producir. Durante este procedimiento de cambio de producto, el producto que está fuera de las especificaciones del primer producto y el segundo producto debe recogerse por separado como producto fuera de las especificaciones.

2) El otro modo de cambiar los productos sería parar la planta usando uno de los procedimientos de parada mencionados anteriormente y retirar el primer producto por completo de la planta. Podría realizarse un lavado intermedio de la planta si no se tolera la contaminación cruzada entre los dos productos. Entonces podría arrancarse la planta de nuevo para el segundo producto usando los procedimientos mencionados anteriormente para el arranque de la planta. En este caso se produce mucha menos cantidad de producto fuera de las especificaciones.

3) Otro modo de cambiar los productos sería parar las alimentaciones al procedimiento. Se vacía el primer reactor de manera continua al segundo reactor mientras se recoge el primer producto del procedimiento. Se vacía el segundo reactor al siguiente y se continúa así sucesivamente hasta que el último reactor se vacía con una velocidad de flujo constante igual a la velocidad de producción del procedimiento. Tan pronto como el primer reactor se vacía, se llena el primer reactor con el segundo producto que se necesita producir.

Tan pronto como el segundo reactor se vacía y queda libre del primer producto, se inician todas las alimentaciones al primer reactor con las velocidades de alimentación requeridas para el segundo producto y se transfiere de manera continua el producto al segundo reactor hasta que se llena. De manera similar se llenan los siguientes reactores hasta que todos los reactores se llenan con el segundo producto y se recoge de manera continua el segundo producto al final del procedimiento. De este modo todos los reactores se vacían secuencialmente del primer producto y se llenan con el segundo producto con pérdida de producción mínima entre el cambio de producto.

## 50 Ejemplos

A continuación, se proporcionan algunos ejemplos con el fin de ilustrar algunos aspectos de la presente invención. Sin embargo, no se pretende de ningún modo que estos ejemplos limiten el alcance de la presente invención.

### Ejemplo 1:

Se produjo una mezcla de sacarosa y glicerina (razón 67/33) en una mezcladora de fuerza de cizalladura y se bombeó al bucle de circulación externo de un reactor de tanque agitado de manera continua (CSTR) (600 litros) usando una bomba de desplazamiento positivo.

5 Se añadieron de manera continua dimetiletanolamina (el 0,75% en peso de la alimentación total al CSTR) y óxido de propileno al CSTR usando bombas Lewa. El flujo de masa total era de aproximadamente 55 kg/h. Se alimentó de manera continua parte de esta mezcla a un reactor tubular (volumen de 200 litros) con el fin de lograr la conversión completa de PO. Se retiró de manera continua el óxido de propileno no convertido en un recipiente de separación a vacío (50 mbar). La temperatura de reacción era de 110°C en el CSTR así como en el reactor tubular. El producto no se sometió a tratamiento final. Se analizó el producto de reacción que se obtuvo durante el funcionamiento en estado estacionario (tras 5 tiempos de residencia).

15 Se llevaron a cabo otros experimentos con una disolución al 50% de DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, CAS: 6674-22-2) o DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, CAS: 3001-72-7) o TMG (1,1,3,3-tetrametilguanidina, CAS: 80-70-6) así como con DMAP pura (4-(N,N-dimetilamino)piridina, CAS 1122-58-3) o DMA (N,N-dimetilanilina, CAS 121-69-7) con la misma fórmula que se describió anteriormente pero con temperaturas ligeramente más altas tal como se facilitan a continuación. Se analizó el producto de estos experimentos y los resultados se muestran en la tabla a continuación.

Experimento	Catalizador	Temperatura de reacción, °C	Concentración de catalizador, % en peso	índice de OH, mg de KOH/g	Concentración de PO libre, % en peso	Viscosidad a 25°C, mPas
1	DMEOA	110	0,75	398	11,5	6814
2	DBU	125	0,15	356	6,5	3912
3	DBU	135	0,15	342	4,1	3561
4	DBN	125	0,15	355	6,8	3860
5	TMG	130	0,15	362	7,1	4050
6	TMG	140	0,15	365	7,3	4073
7	DMAP	120	0,15	352	6,2	3790
8	DMA	120	0,15	424	12,3	8324

20 Los ejemplos 1 a 7 muestran que la concentración de catalizador necesaria es menor cuando se usa DBU, DBN, TMG o DMAP como catalizador, en comparación con el uso de catalizador DMEOA. El ejemplo 7 con DMAP en contraposición al ejemplo 8 con DMA, muestra que la actividad catalítica de DMAP proviene principalmente del grupo imina aromática y cíclica en vez del grupo amina terciaria presente en ambas estructuras.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes mediante adición catalizada de al menos un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, en el que al menos un catalizador presenta el elemento estructural R1/R2C=N-R3, y en el que R1 y R2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en alquilo, arilo, arenilo, H, dialquilamino, y en el que R3 se selecciona del grupo que consiste en alquilo, arilo, H, dialquilamino, y en el que al menos un catalizador no se selecciona del grupo de imidazoles y derivados de imidazoles, y en el que la temperatura durante la reacción está por encima de 115°C, y en el que la concentración de catalizador está en el intervalo del 0,007 al 0,5%, preferiblemente en el intervalo del 0,007 al 0,4% en masa de la producción del procedimiento continuo.
- 10 2. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 1, en el que todos los catalizadores usados presentan el elemento estructural R1/R2C=N-R3.
3. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 1 ó 2, en el que R1 y R2 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en alquilo y dialquilamino.
- 15 4. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que R3 es alquilo.
5. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se forma un anillo entre R1 y R2, entre R1 y R3 o entre R2 y R3, preferiblemente entre R1 y R3 o entre R2 y R3.
- 20 6. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 1 ó 2, en el que al menos un catalizador es una piridina sustituida.
7. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 6, en el que todos los catalizadores usados son piridinas sustituidas.
- 25 8. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 1 ó 2, en el que al menos un catalizador es una amidina sustituida, preferiblemente seleccionada del grupo que consiste en amidinas cíclicas sustituidas, de manera especialmente preferible del grupo que consiste en amidinas cíclicas sustituidas en las que no hay formación de anillo entre los nitrógenos por grupos alqueno.
9. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 8, en el que todos los catalizadores usados son amidinas sustituidas.
- 30 10. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 1 ó 2, en el que al menos un catalizador se selecciona del grupo de guanidinas, derivados de guanidinas y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 10, en el que todos los catalizadores usados se seleccionan del grupo de guanidinas, derivados de guanidinas y mezclas de los mismos.
- 35 12. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 10 u 11, en el que la guanidina no tiene hidrógeno en ninguno de los átomos de nitrógeno o en el que la guanidina contiene al menos una formación de anillo entre los grupos alquilo.
13. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 1 ó 2, en el que todos los catalizadores usados se seleccionan de la lista que consiste en TMG (tetrametilguanidina), DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno), DBN (1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno), y mezclas de los mismos.
- 40 14. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ninguno de los catalizadores usados se selecciona del grupo de imidazoles y derivados de imidazoles.
15. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura durante la reacción es de al menos 125°C.
- 45 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se alimenta como un sólido o una pasta o como una alimentación líquida como una masa fundida, o disuelto en un disolvente o agua o mezclado con otra alimentación líquida en el reactor.

17. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos uno de los compuestos iniciadores con funcionalidad hidrógeno es sólido a temperatura ambiente.
- 5 18. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 17, en el que el compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno sólido se convierte en una pasta, y en el que esta pasta se añade de manera continua al recipiente del reactor.
19. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 18, en el que la pasta se fabrica mediante el mezclado el compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno sólido a temperatura ambiente con un compuesto líquido a temperatura ambiente o a temperatura elevada.
- 10 20. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad NH y OH, y mezclas de los mismos.
- 15 21. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad NH.
22. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con funcionalidad OH.
- 20 23. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 22, en el que los compuestos con funcionalidad OH se seleccionan del grupo que consiste en pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, celulosa, almidón, hidrolizados de almidón, agua, glicerina, etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), propilenglicol (PG), dipropilenglicol (DPG), butanodiol, polieteroles, y mezclas de los mismos.
- 25 24. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 21, en el que los compuestos con funcionalidad NH se seleccionan del grupo que consiste en aminas alifáticas, aminas aromáticas, aminoalcoholes, y mezclas de los mismos.
- 25 25. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según la reivindicación 21, en el que los compuestos con funcionalidad NH se seleccionan del grupo que consiste en etano-1,2-diamina (EDA), etanolamina, dietanolamina, aminofenoles, aminotolueno, toluenodiamina (TDA), anilina, 4,4'-metilendianilina (MDA), 4,4'-metilendianilina polimérica (PMDA), melamina, fenilciclohexilamina.
- 30 26. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno se selecciona del grupo que consiste en compuestos con una funcionalidad promedio de más de 3,5.
- 35 27. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un óxido de alquileo se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, y mezclas de los mismos, preferiblemente mezclas que contienen óxido de propileno.
28. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa un óxido de alquileo, y en el que este óxido de alquileo es óxido de propileno.
- 40 29. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usa al menos un reactor de tanque agitado de manera continua (CSTR).
30. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en el que se usan una serie de reactores de tanque agitado de manera continua (CSTR) o reactores de flujo pistón (PFR) o una combinación de ambos tipos de reactores, que tienen múltiples alimentaciones de materiales de partida o salidas de producto de la serie de reactores.
- 45 31. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, en el que se usan una serie de reactores de tanque agitado de manera continua (CSTR) o una combinación de CSTR con reactores de flujo pistón (PFR), que tienen múltiples alimentaciones de materiales de partida o salidas de producto de la serie de reactores.

32. Procedimiento para la producción continua de poliéter alcoholes según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se producen poliéter alcoholes con un índice de OH < 1000 mg de KOH/g.