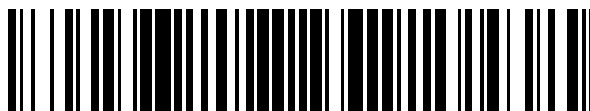


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 518**

51 Int. Cl.:

C08G 65/10 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C07C 43/11 (2006.01)

C07C 41/03 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2013 PCT/US2013/051025**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13192635**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2013 E 13806210 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2888310**

54 Título: **Procedimiento mejorado de producción de poliéteres de impacto de bajo peso molecular**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.01.2018

73 Titular/es:
COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US

72 Inventor/es:
REESE, JACK, R.

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 648 518 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 mejorado de producción de poliéteres de impacto de bajo peso molecular

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado de producción de polioles de poliéter de bajo peso molecular. El procedimiento continuo polimeriza un óxido de alquileo con un compuesto iniciador en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal.

10 La preparación de polioles de polioxialquileo por catalizadores de cianuro de doble metal (DMC) es conocida y descrita, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N.º 5.689.012, 5.777.177 y 5.919.988. Los polioles de polioxialquileo producidos por catálisis DMC se caracterizan por una baja insaturación y baja polidispersidad (es decir, un estrecho intervalo de pesos moleculares). Una ventaja de los catalizadores de cianuro de doble metal es que no promueven el reordenamiento del óxido de propileno en alcohol propenílico que actúa como un iniciador monofuncional en la polimerización de óxido de propileno. La presencia del alcohol propenílico promueve la formación de monoalcoholes que son una impureza en el procedimiento.

15 Otra ventaja de los catalizadores de cianuro de doble metal incluye la capacidad de dejar el residuo de catalizador en el producto. Esto da como resultado un coste de producción más bajo puesto que los residuos de catalizador no tienen que ser extraídos o eliminados de otro modo del poliol de polioxialquileo antes de su uso.

20 Aunque los catalizadores de cianuro de doble metal proporcionan numerosas ventajas en la preparación de polioles de polioxialquileo, hay, desafortunadamente, algunas desventajas para este tipo de catálisis. Véanse las Patentes de EE.UU. N.º 5.777.177, 6.077.978 y 7.919.575. Estas desventajas incluyen la tendencia del catalizador a desactivarse en presencia de altas concentraciones de grupos hidroxilo, la incapacidad para polimerizar en presencia de iniciadores de bajo peso molecular tales como glicerina, y el hecho de que, además del producto deseado, los catalizadores DMC producen una pequeña cantidad de un polímero de peso molecular muy alto (es decir, al menos 100.000 MW y superior). Este polímero de alto peso molecular se refiere comúnmente a una cola de alto peso molecular. La cola de alto peso molecular provoca dificultades con el procedimiento de formación de espuma cuando se hace reaccionar un poliol con un poliisocianato para producir una espuma de poliuretano.

25 En los últimos años se han realizado numerosos esfuerzos para mejorar y extender la catálisis de cianuro de doble metal para permitir la oxialquilación eficaz de iniciadores de bajo peso molecular tales como glicerina y para producir polioles de polioxialquileo de bajo peso molecular. En particular, la Patente de EE.UU. N.º 6.077.978 describe la polioxialquilación directa de glicerina con un catalizador DMC en el que se disminuye la desactivación del catalizador i) acidificando el iniciador de bajo peso molecular sensible al ácido antes de introducir el iniciador sensible al ácido en el reactor; ii) tratando el iniciador de bajo peso molecular sensible al ácido con una cantidad eficaz de una sustancia reactiva a la base o absorbente de la base distinta de un ácido antes de introducir el iniciador de bajo peso molecular en el reactor; y iii) añadiendo una cantidad eficaz de un ácido para evitar la desactivación del catalizador al reactor en el que el ácido no está contenido en una corriente de alimentación que contiene un iniciador de bajo peso molecular sensible al ácido.

30 La Patente de EE.UU. N.º 7.919.575 describe un procedimiento de polioxialquilación usando un catalizador de cianuro de doble metal (DMC) en el que el iniciador de bajo peso molecular se acidifica con al menos uno de un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico, en el que el ácido está presente en una cantidad mayor que la necesaria para neutralizar la basicidad del iniciador de bajo peso molecular. Típicamente, el ácido está presente en una cantidad de más de 100 ppm, sobre la base del peso del iniciador. Este procedimiento permite el uso de una menor cantidad de catalizador y permite que se usen iniciadores de bajo peso molecular en el procedimiento sin desactivación del catalizador.

35 Otro procedimiento para producir poliéteres usando catalizadores DMC se describe en la Solicitud de Patente Publicada de los EE.UU. 2008/0021191. Este procedimiento usa de 5 a 1000 ppm de un catalizador de cianuro de doble metal en la reacción de oxialquilación y requiere que el iniciador de bajo peso molecular tenga un peso molecular promedio en número de menos de aproximadamente 300 Daltons, contenga de aproximadamente 200 a aproximadamente 5000 ppm de agua, y se acidifica con entre aproximadamente 10 a aproximadamente 2000 ppm de al menos uno de un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico. La adición del ácido al iniciador de bajo peso molecular que contiene un contenido de agua relativamente alto minimiza y/o evita la desactivación del catalizador debido al agua.

40 La Patente de EE.UU. N.º 6.359.101 también describe un procedimiento de preparación de polioles de poliéter a partir de catalizadores de cianuro de doble metal. Este procedimiento comprende polimerizar un epóxido en presencia de un catalizador DMC y un primer iniciador añadido continuamente, en el que el epóxido y el primer iniciador se añaden continuamente al reactor durante la etapa (a) para producir un producto intermedio y (b) hacer reaccionar el producto intermedio de poliol con el epóxido adicional, y opcionalmente, un catalizador DMC adicional y un segundo iniciador para producir un poliol de poliéter. Los iniciadores adecuados incluyen 1,6-hexanodiol, ciclohexano-dimetanol, bishidroxietil-hidroquinonona, bishidroxietil-resorcinol, etc. Además, la relación molar de epóxido al primer iniciador total es al menos de aproximadamente 3:1 y el primer iniciador añadido en la etapa (a)

tiene un nivel de impurezas (de una cantidad total de agua, propilenglicol y residuos de base neutralizados) de menos de aproximadamente 100 ppm en peso. El documento WO2011075333 describe polioles de poliéter que tiene pesos equivalentes de hasta 500 que se preparan continuamente en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal. Una primera etapa de la reacción se realiza a una temperatura de al menos 150 °C, mientras se controla el contenido de hidroxilo y el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla de reacción dentro de determinados intervalos. Una porción de esa mezcla de reacción se retira y se permite que haga reacción de forma no isotérmica para consumir el óxido de alquileo sin reaccionar. Este procedimiento no da como resultado desactivación del catalizador y no produce una cola de ultra alto peso molecular significativa. La presente invención permite la preparación de polioles de poliéter de polioxialquileo de bajo peso molecular de un procedimiento continuo en el que un iniciador de bajo peso molecular es alcoxilado en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal. Se ha descubierto que mantener cuidadosamente la reacción de oxialquilación a una temperatura suficientemente alta evita la desactivación del catalizador, incluso en presencia de altos niveles de iniciadores de bajo peso molecular. Las ventajas de la presente invención incluyen la producción eficiente y sostenible de productos de bajo peso molecular útiles en aplicaciones de poliuretano. La presente invención también proporciona un medio eficiente y sostenible para producir productos de poliéter de bajo peso molecular que son útiles como iniciadores para productos de poliéter de mayor peso molecular. La presente invención permite la producción de poliéteres de bajo peso molecular a concentraciones optimizadas de catalizador DMC utilizando la temperatura de reacción más alta. Un experto en la técnica reconocerá que un procedimiento continuo es más eficiente que un procedimiento discontinuo o semi-discontinuo usado típicamente para fabricar productos de poliéter de bajo peso molecular y/o iniciadores de poliéter.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento continuo de producción de polioles de poliéter de polioxialquileo. Estos polioles de poliéter de polioxialquileo tienen un contenido de hidroxilo de entre aproximadamente 3,4 a aproximadamente 12,1 %, en peso. Este procedimiento continuo comprende:

establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC);
introducir continuamente óxido de alquileo y un iniciador de bajo peso molecular en el reactor de oxialquilación continua, en el que el iniciador tiene un peso molecular promedio en número de 50 a 250, preferentemente de 50 a 230, más preferentemente de 50 a 200 y muy preferentemente de 50 a 100;
recuperar un poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua;
en el que (i) dicha oxialquilación en el reactor de oxialquilación continua se produce a una temperatura suficientemente alta (preferentemente al menos a 135 °C y más preferentemente al menos 140 °C) para evitar la desactivación del catalizador DMC; (ii) la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % (preferentemente 1 a 2 %) en peso; y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 12,1 % en peso y
permitir que se produzca una reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos (preferentemente 0,0005 % o menos) en peso, en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica. Un procedimiento continuo de producción de un poliol de poliéter de polioxialquileo que tiene un contenido de hidroxilo de entre aproximadamente 3,4 a aproximadamente 12,1% en peso, que comprende:

establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal;
introducir continuamente óxido de alquileo y un iniciador de bajo peso molecular en dicho reactor de oxialquilación continua, en el que dicho iniciador tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115;
recuperar un poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; en el que (i) dicha oxialquilación en el reactor de oxialquilación continua se produce a una temperatura suficientemente alta (preferentemente al menos a 135 °C y más preferentemente al menos 140 °C) para evitar la desactivación del catalizador DMC; (ii) la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % en peso; y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 12,1 % en peso y
permitir que se produzca una reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos en peso, en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica. En la realización anterior, se prefiere que la relación de ensamblaje en el reactor de oxialquilación continua sea de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global sea de 4,6 a 16,2 y que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa de la reacción adicional aumente hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

La presente invención también se refiere a un procedimiento continuo de producción de un poliol de poliéter de polioxialquileo que tiene un contenido de hidroxilo de entre aproximadamente 3,4 a aproximadamente 12,1% en peso. Este procedimiento comprende:

polimerizar continuamente al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC) en un reactor continuo;

alimentar un iniciador de bajo peso molecular que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115 y al menos un óxido de alquileo al reactor continuo que contiene óxido de alquileo y un catalizador de cianuro de doble metal; recuperar una mezcla de polioles parcialmente oxialquilados del reactor continuo;

en el que (i) el reactor continuo se mantiene a una temperatura de polimerización que es mayor o igual a 135 °C (preferentemente que es mayor o igual a 140 °C), (ii) la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % (preferentemente 1 a 2 %) en peso y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 12,1 % en peso y

posteriormente, se permite que la mezcla de polioles parcialmente oxialquilados que se retira del reactor continuo reaccione adicionalmente hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos (preferentemente 0,0005 % o menos) en peso, en el que dicha reacción adicional del polioli de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica. En la realización anterior, se prefiere que la relación de ensamblaje en el reactor de oxialquilación continua sea de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global sea de 4,6 a 16,2 y que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa de la reacción adicional aumente hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para polimerizar continuamente un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de doble metal (DMC) para formar un polioli de poliéter que tiene un contenido de hidroxilo de entre aproximadamente 3,4 a aproximadamente 12,1 % en peso, en el que

en una primera etapa a), un compuesto iniciador que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115 y al menos un óxido de alquileo se alimenta a un reactor continuo que contiene un catalizador de cianuro de doble metal y una mezcla parcialmente polimerizada se retira del reactor continuo;

en el que (i) el reactor continuo se mantiene a una temperatura de polimerización que es mayor o igual a 135 °C (preferentemente que es mayor o igual a 140 °C),

(ii) la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % (preferentemente 1 a 2 %) en peso y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 12,1 % en peso y

en una etapa posterior b), se permite que la mezcla parcialmente polimerizada que se retira del reactor en la etapa a) reaccione adicionalmente hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos (preferentemente 0,0005 % o menos) en peso, en el que dicha reacción adicional del polioli de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica. En la realización anterior, se prefiere que la relación de ensamblaje en la etapa a) sea de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global de entre 4,6 a 16,2 y que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa b) aumente hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

La presente invención también se refiere a un procedimiento continuo de producción de un polioli de poliéter de polioxialquileo que tiene un número de OH de entre 112 a 400 (preferentemente 200 a 375). Este procedimiento comprende:

(1) establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC);

(2) introducir continuamente óxido de alquileo y un iniciador de bajo peso molecular en dicho reactor, en el que el iniciador de bajo peso molecular tiene un peso molecular promedio en número de 50 a 250, preferentemente de 50 a 230, más preferentemente de 50 a 200 y muy preferentemente de 50 a 100;

y

(3) recuperar un polioli de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; en el que (i) la oxialquilación en el reactor continuo se produce a una temperatura suficientemente alta para evitar la desactivación (preferentemente al menos 135 °C y más preferentemente al menos 140 °C) del catalizador DMC y (4) hacer reaccionar adicionalmente el polioli de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua, formando de este modo el polioli de poliéter de polioxialquileo que tiene un número de OH de 112 a 400 (preferentemente de 200 a 375); en el que dicha reacción adicional del polioli de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica.

En una realización preferente de este procedimiento continuo, la relación de ensamblaje en el reactor de oxialquilación continua es de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global es de 4,6 a 16,2 y la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa de la reacción adicional de la etapa (4), aumenta hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

Una realización particularmente preferente de la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de un polioli de poliéter de polioxialquileo que comprende polimerizar continuamente un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de doble metal (DMC) para formar un polioli de poliéter que tiene un contenido de hidroxilo de entre aproximadamente 3,4 a aproximadamente 9,1 % en peso, en el que en una primera etapa a), un compuesto iniciador que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115 y al menos un óxido de alquileo se alimenta a un reactor continuo que contiene un

catalizador de cianuro de doble metal y una mezcla parcialmente polimerizada se retira del reactor continuo; en el que (i) el reactor continuo se mantiene a una temperatura de polimerización que es mayor o igual a 135 °C (preferentemente que es mayor o igual a 140 °C), (ii) la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % (preferentemente 1 a 2 %) en peso y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 9,1 % en peso y en una etapa posterior b), se permite que la mezcla parcialmente polimerizada que se retira del reactor en la etapa a) reaccione adicionalmente hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos (preferentemente 0,0005 % o menos) en peso, en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica; en el que la relación de ensamblaje en la etapa a) es de 6,1 a 16,2 y la relación de ensamblaje global de entre 6,1 a 16,2 y en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa b) aumenta hasta en aproximadamente 24 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá a continuación con fines ilustrativos. Excepto en los ejemplos de funcionamiento, o cuando se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades, etc., en la memoria descriptiva, deben entenderse como modificados por el término "aproximadamente".

Tal como se usa en el presente documento, todos los pesos moleculares son pesos moleculares promedios en número a menos que se especifique otra cosa.

El procedimiento continuo descrito en el presente documento es adecuado para la producción de polioles de poliéter de polioxialquileo. Estos polioles de poliéter de polioxialquileo se caracterizan por tener un contenido de hidroxilo de entre aproximadamente 3,4 a aproximadamente 12,1 % en peso, sobre la base del 100 % en peso de los polioles de poliéter de polioxialquileo. Los polioles de poliéter de polioxialquileo producidos por este procedimiento también pueden describirse por tener típicamente un número de OH de entre al menos aproximadamente 112 y preferentemente de al menos aproximadamente 200. Estos polioles de poliéter de polioxialquileo también tienen típicamente un número de OH de menos o igual a aproximadamente 400 y preferentemente de menos o igual a aproximadamente 375. Los polioles de poliéter de polioxialquileo también pueden tener un número de OH que oscila entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive, tales como, por ejemplo, de al menos aproximadamente 112 a menos o igual a aproximadamente 400 y preferentemente de al menos aproximadamente 200 a menos o igual a aproximadamente 375.

Como es conocido por un experto en la técnica, los números de OH de entre aproximadamente 112 a aproximadamente 400 corresponden a pesos equivalentes de aproximadamente 500 a aproximadamente 140, respectivamente; y los números de OH de entre aproximadamente 200 a aproximadamente 375 corresponden a pesos equivalentes de entre aproximadamente 280 a aproximadamente 150, respectivamente.

Además, la conversión del número de OH a contenido de hidroxilo y del contenido de hidroxilo a número de OH se calcula fácilmente y se determina fácilmente por un experto habitual en la técnica. Un poliol de poliéter polioxialquilado que tiene un número de OH de aproximadamente 112 tendrá un contenido de hidroxilo de aproximadamente 3,4 % en peso y un poliol de poliéter polioxialquilado que tiene un número de OH de aproximadamente 400 tendrá un contenido de hidroxilo de aproximadamente 12,1 % en peso.

Los polioles de poliéter de polioxialquileo preparados por el procedimiento actualmente reivindicado tienen típicamente un contenido de hidroxilo de al menos aproximadamente 3,4 %, preferentemente al menos aproximadamente 6 % y más preferentemente al menos aproximadamente 7 % en peso. Estos polioles de poliéter de polioxialquileo también tienen típicamente un contenido de hidroxilo de menos o igual a 12,1 %, preferentemente inferior o igual a 11,4 %, más preferentemente inferior o igual a 10,6 % y muy preferentemente inferior o igual a 9,1% en peso. Los polioles de poliéter de polioxialquileo pueden tener un contenido de hidroxilo que oscila entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive, por ejemplo, de 3,4 % a 12,1 %, preferentemente de 6 % a 11,4 %, más preferentemente de 7 % a 10,6 % y muy preferentemente de 7 % a 9,1 % en peso, sobre la base del 100 % en peso de los polioles de polioxialquileo.

Los catalizadores de cianuro de doble metal (DMC) adecuados para ser usados en el procedimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, cualquier catalizador DMC conocido. Estos incluyen tanto los catalizadores DMC cristalinos como los sustancialmente no cristalinos (es decir, sustancialmente amorfos). Los catalizadores DMC cristalinos son conocidos y descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N.º 5.158.922, 4.477.589, 3.427.334, 3.941.849 y 5.470.813, cuyas divulgaciones son incorporadas por referencia en el presente documento. Los catalizadores de cianuro de doble metal (DMC) que muestran un carácter sustancialmente no cristalino (es decir, son sustancialmente amorfos) son conocidos y descritos, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. N.º 5.482.908 y 5.783.513, cuyas divulgaciones son incorporadas por referencia en el presente documento.

Los catalizadores desvelados en las Patentes de EE.UU. N.º 5.482.908 y 5.783.513 difieren de otros catalizadores DMC porque estos catalizadores muestran una morfología sustancialmente no cristalina. Además, estos

catalizadores se basan en una combinación de ligandos, tales como alcohol t-butílico y un ligando polidentado (poliol de óxido de polipropileno). Los hexacianocobaltatos de zinc son catalizadores DMC preferentes. Los catalizadores DMC preferentes son los catalizadores sustancialmente amorfos.

5 La concentración del catalizador DMC en el procedimiento inventivo se elige para asegurar un buen control de la reacción de polioxilquilación en las condiciones de reacción dadas. La concentración del catalizador está preferentemente en el intervalo de 15 ppm a 200 ppm, más preferentemente en el intervalo de 20 a 150 ppm, muy preferentemente en el intervalo de 30 a 120 ppm, sobre la base del peso del poliol de poliéter producido. Los catalizadores DMC cristalinos y los sustancialmente no cristalinos pueden estar presentes en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, inclusive los valores enumerados.

10 Los compuestos iniciadores de bajo peso molecular adecuados incluyen compuestos que tienen una funcionalidad de al menos aproximadamente 2 hasta aproximadamente 8 y preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, y que tienen un peso equivalente de hasta aproximadamente 115, y preferentemente hasta aproximadamente 100. Los compuestos iniciadores adecuados incluyen, pero sin limitación, monoles C₃-C₅, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, 2,3 butanodiol, agua, glicerina, sorbitol, etc. También pueden utilizarse mezclas de iniciadores monoméricos o sus oligómeros oxialquilados. Los compuestos iniciadores preferentes son propilenglicol y glicerina. La glicerina es el compuesto iniciador más preferente.

Los compuestos iniciadores también pueden denominarse iniciadores.

20 Los compuestos iniciadores de bajo peso molecular adecuados también se pueden describir como compuestos que tienen la funcionalidad anteriormente descrita y un peso molecular promedio en número de menos o igual a aproximadamente 250, preferentemente inferior o igual a aproximadamente 230, más preferentemente inferior o igual a aproximadamente 200 y muy preferentemente inferior o igual a aproximadamente 100. Típicamente, el compuesto iniciador tiene un peso molecular promedio en número de al menos aproximadamente 50.

25 Los óxidos de alquileo útiles en la presente invención incluyen, pero sin limitación, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno y óxido de estireno. El óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno, preferentemente en una relación de 85:15 y más preferentemente en una relación de 90:10, son preferentes para su uso en la presente invención. Otros óxidos de alquileo mezclados con óxido de propileno también pueden resultar útiles en los procedimientos inventivos. El óxido de propileno solo es el óxido de alquileo más preferente.

30 En el procedimiento de la invención, se establecen las condiciones de oxialquilación en el reactor continuo cargando un poliol de poliéter que contiene un catalizador de cianuro de doble metal (DMC) al reactor continuo, preferentemente un reactor continuo de tanque agitado. El poliol de poliéter debe contener de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 ppm del catalizador DMC. Una vez que el poliol de poliéter que contiene el catalizador DMC se ha cargado al reactor, el contenido del reactor se calienta lentamente a una temperatura de 135 °C y preferentemente al menos 140 °C. El contenido del reactor en la primera etapa del procedimiento puede calentarse a temperaturas hasta de 190 °C o superiores, pero preferentemente la temperatura no supera los 180 °C, más preferentemente la temperatura es de 160 °C o menos y muy preferentemente la temperatura es de 150 °C o menos. El contenido del reactor puede calentarse a una temperatura que oscila entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive. Una vez que el reactor y el contenido se calientan, se carga una carga inicial de un óxido de alquileo, preferentemente óxido de propileno, en el reactor durante un periodo de tiempo de 5 a 10 minutos. En un corto periodo de tiempo, es decir, de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 minutos, la presión en el reactor caerá, lo que indica que el catalizador DMC se ha activado.

35 Una vez que se activa el catalizador DMC, se inicia una corriente de alimentación de al menos un óxido de alquileo (preferentemente óxido de propileno) y se alimenta continuamente al reactor. Además, se inicia una corriente de alimentación separada de un iniciador de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de entre 50 a 250 (o uno de los intervalos posibles descritos en el presente documento) y se alimenta continuamente al reactor. La corriente de alimentación del iniciador de bajo peso molecular también contiene típicamente catalizador DMC en una cantidad de entre 130 a 2000 ppm, dependiendo del número de hidroxilos del producto final y la concentración final de catalizador deseada. Un procedimiento alternativo para la adición de catalizador es tener una 3ª corriente que contiene un catalizador que carga de 1 a 2 % en peso en el iniciador de bajo peso molecular o en un poliéter de bajo peso molecular. En este procedimiento alternativo, la 2ª corriente contiene iniciador de bajo peso molecular y no contiene catalizador DMC; y el 1º vapor comprende el óxido de alquileo.

40 La oxialquilación se produce en el reactor a una temperatura que es suficiente para evitar la desactivación del catalizador DMC. Preferentemente, esta temperatura es de al menos 135 °C y más preferentemente de al menos 140 °C. La temperatura máxima en el reactor es de aproximadamente 190 °C o superior, pero preferentemente la temperatura no supera los 180 °C, más preferentemente la temperatura es de 160 °C o menos y muy preferentemente la temperatura es de 150 °C o menos. La oxialquilación en el reactor puede producirse a una temperatura entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive. La reacción de oxialquilación continúa durante 4 tiempos de residencia o más y preferentemente 6 tiempos de residencia o más mientras se

5 mantiene un diferencial de temperatura positivo entre la temperatura de reacción y la temperatura del bucle de enfriamiento/calentamiento, indicando por tanto una reacción exotérmica que requiere enfriamiento. Durante la oxialquilación, la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 %, preferentemente 1 a 2 %, en peso, sobre la base del peso total del contenido en el reactor y el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en el intervalo de entre 3,4 a 12,1 % en peso (o cualquiera de los otros intervalos adecuados para el contenido de hidroxilo), sobre la base del 100 % en peso del contenido del reactor.

10 La recuperación del polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua es preferentemente continua pero puede ser intermitente en algunas realizaciones. La temperatura a la que el polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado reacciona adicionalmente puede aumentar durante esta etapa debido a la reacción exotérmica del óxido de alquileo residual sobre el extremo de las cadenas de polímero. Típicamente se aplica un enfriamiento externo mínimo o nulo en este punto del procedimiento. Además, no es típicamente necesario calentar esta parte del procedimiento debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de polimerización que se produce aquí. En general, la temperatura de la mezcla de reacción que entra en esta etapa del procedimiento es al menos aproximadamente 140 °C o mayor y preferentemente al menos aproximadamente 160 °C o mayor. La temperatura de la mezcla de reacción que entra en esta etapa es también típicamente inferior o igual a aproximadamente 220 °C, preferentemente inferior o igual a aproximadamente 200 °C y más preferentemente inferior o igual a aproximadamente 185 °C. La temperatura de la mezcla de reacción puede oscilar entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive, por ejemplo, de al menos aproximadamente 140 °C a menos o igual a aproximadamente 220 °C, preferentemente de al menos aproximadamente 140 °C a menos o igual a aproximadamente 200 °C y más preferentemente de al menos aproximadamente 160 °C a menos o igual a aproximadamente 185 °C.

25 Además, la mezcla de reacción en esta etapa o parte del procedimiento puede aumentar de temperatura hasta en 35 °C como resultado de la polimerización exotérmica. En general, sin embargo, el aumento de temperatura de esta mezcla de reacción es más típicamente de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 25 °C. En una realización preferente, el aumento de temperatura de la mezcla de reacción aumenta hasta aproximadamente 24 °C debido a la polimerización exotérmica.

30 El polioliol de poliéter parcialmente completado (es decir, oxialquilado) se elimina continuamente del reactor de líquido completo a través de un regulador de contrapresión. El polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado se deja reaccionar adicionalmente hasta que el contenido de óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla de reacción se reduce a 0,001 % o menos, preferentemente 0,0005 % o menos, en peso. El producto final contiene típicamente pequeñas cantidades de residuos de catalizador, es decir, inferiores o iguales a aproximadamente 100 ppm, más preferentemente inferiores o iguales a 50 ppm; pequeñas cantidades del compuesto iniciador o alcoxilatos de bajo peso molecular del mismo; y pequeñas cantidades de otras impurezas orgánicas y agua. Como se conoce en la producción de polioliolos de poliéter polioxialquilados, los compuestos volátiles pueden esparcirse o extraerse de los polioliolos, y los residuos de catalizador pueden permanecer en el producto o pueden ser eliminados. La humedad puede eliminarse extrayendo los polioliolos.

40 Se prefiere que los polioliolos de poliéter parcialmente oxialquilados reaccionen adicionalmente en un reactor tubular. Esto se produce típicamente haciendo pasar el polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado a través de un reactor tubular que se calienta con vapor para mantener alta temperatura alta de aproximadamente 145 °C para la reacción del óxido de alquileo restante. Se prefiere que la reacción adicional del polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produzca de forma isotérmica.

45 Las relaciones de ensamblaje mínimas para el reactor de oxialquilación continua son típicamente de al menos aproximadamente 4,6, preferentemente de al menos aproximadamente 4,9, más preferentemente de al menos aproximadamente 5,2 y muy preferentemente de al menos aproximadamente 6,1. Las relaciones de ensamblaje máximas para el reactor de oxialquilación continua son típicamente inferiores o iguales a aproximadamente 16,2, preferentemente inferiores o iguales a aproximadamente 9,1 y más preferentemente inferiores o iguales a aproximadamente 7,9. Las relaciones de ensamblaje para el reactor de oxialquilación continua pueden oscilar entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, inclusive, tales como, por ejemplo, de al menos aproximadamente 4,6 a menos o igual a aproximadamente 16,2, preferentemente de al menos aproximadamente 4,9 a menos o igual a aproximadamente 9,1 y más preferentemente de al menos aproximadamente 5,2 a menos o igual a aproximadamente 7,9. Estas mismas relaciones de ensamblaje también son adecuadas para el procedimiento global. Se prefiere particularmente usar una relación de ensamblaje de 5,2 a 7,9 cuando la glicerina es el iniciador de bajo peso molecular. Otra relación de ensamblaje preferente para la invención oscila entre al menos aproximadamente 6,1 y aproximadamente menos o igual a aproximadamente 16,2.

60 De acuerdo con la presente invención, se prefiere que el iniciador de bajo peso molecular se acidifique con una pequeña cantidad de un ácido adecuado como se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. N.º 6.077.978 y en la Patente de EE.UU. N.º 7.919.575, cuyas divulgaciones son incorporadas por referencia en el presente documento. El ácido puede ser cualquier ácido mineral prótico inorgánico o ácido orgánico que se conoce como adecuado como se describe en la técnica. Típicamente, la cantidad de ácido a añadir al iniciador de bajo peso molecular oscila entre 30 y 200 ppm, sobre la base del peso del iniciador de bajo peso molecular. Preferentemente, el iniciador contiene de

30 a 100 ppm de ácido. El ácido fosfórico es el ácido preferente.

5 Cuando se usa una 3ª corriente que contiene un iniciador o un poliol acidificado de bajo peso molecular como portador del catalizador (véase la realización alternativa descrita anteriormente), el nivel de ácido en la mezcla del portador y catalizador es inferior a 1500 ppm. Preferentemente, la mezcla del iniciador de bajo peso molecular o portador del catalizador de poliol y el catalizador contiene menos de 1250 ppm de ácido.

10 El término "parcialmente" con respecto a los polioles de poliéter oxialquilados formados en los procedimientos de la presente invención puede entenderse que significa que la oxialquilación del iniciador para formar el poliol de poliéter está sustancialmente completada. En otras palabras, después de que el poliol de poliéter oxialquilado se recupera o se elimina del reactor de oxialquilación continua, se produce una cantidad menor de reacción fuera del reactor. Más específicamente, en el punto en el que el poliol de poliéter oxialquilado se recupera del reactor de oxialquilación continua, la reacción está preferentemente al menos un 98 % completa, más preferentemente al menos un 98,5 % completa y muy preferentemente al menos un 99 % completa.

15 Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente detalles del procedimiento de la presente invención. La invención, que se expone en la divulgación anterior, no debe limitarse en el ánimo o ámbito mediante estos ejemplos. Los expertos en la técnica entenderán fácilmente que pueden usarse variaciones conocidas de las condiciones de los siguientes procedimientos. A menos que se indique otra cosa, todas las temperaturas son grados centígrados y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo):

20 Un poliéter (aproximadamente 3000 gramos) todo de PO a base de glicerina con número de hidroxilo 238 que contiene 60 ppm de catalizador DMC que se preparó de acuerdo con el procedimiento de la Patente de EE.UU. N.º 5.482.908 se cargó en un reactor de acero inoxidable de 3,8 litros equipado con un agitador mecánico y calentado lentamente. Durante el calentamiento, se aspiró vacío continuo en el espacio de cabeza y se introdujo nitrógeno a la fase líquida a través de un tubo de inmersión. Una vez que la temperatura del reactor alcanzó 130 °C, el vacío y el nitrógeno continuaron durante diez minutos adicionales, el nitrógeno se detuvo entonces y el reactor se bloqueó a una presión de 103,4 kpa. Una carga inicial de PO se cargó al reactor durante varios minutos. Después de 10 minutos, la presión en el reactor disminuyó lo que indica que el catalizador DMC estaba activo. La alimentación de PO se reanudó y se fijó a una velocidad de 19,83 g/min (equivalente a un tiempo de residencia de 2,5 horas). Después de establecer la alimentación de óxido, se inició una alimentación que contenía glicerina con 576 ppm de catalizador DMC y 75 ppm de ácido fosfórico a una velocidad de 3,89 g/min. El catalizador DMC se añadió a la glicerina por agitación constante del vaso de alimentación de glicerina/catalizador DMC. La línea de alimentación de glicerina/catalizador puede tener una recirculación constante entre el punto de alimentación del reactor y el vaso de alimentación de glicerina/catalizador DMC para eliminar la sedimentación del catalizador en la línea de alimentación, aunque no se usó la recirculación constante en los presentes ejemplos a menos que se indique otra cosa. La concentración de DMC en la glicerina es suficiente para proporcionar 95 ppm de catalizador DMC en el producto final. Cuando la presión en el reactor alcanzó 275,8 kpa, se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión y se dejó que el contenido líquido de todo el reactor continuo de tanque agitado saliera del reactor. El poliéter pasó a través de una sección de tubo calentada con vapor antes de ser recogido en un vaso con camisa calentado y agitado. Después de aproximadamente 2 horas de alimentación de óxido al vaso con camisa agitado, el sistema de refrigeración del reactor cambió a calentamiento lo que indica una pérdida de reacción. Después de 45 minutos adicionales de calentamiento sin signo de reacción, se pararon las alimentaciones de óxido y de glicerina/DMC.

Ejemplo 2 (invención):

45 Usando un procedimiento de puesta en marcha similar al expuesto en el Ejemplo 1, la temperatura de reacción se fijó en 140 °C antes de iniciar las alimentaciones de PO y glicerina/DMC. El PO se alimentó a una velocidad constante de 19,83 g/min (equivalente a un tiempo de residencia de 2,5 horas). La alimentación de glicerina/DMC contenía 576 ppm de catalizador DMC y 75 ppm de ácido fosfórico y se alimentó a una velocidad constante de 3,89 g/min. Cuando la presión en el reactor alcanzó 275,8 kpa, se abrió una válvula en la parte superior del reactor a un regulador de contrapresión y se dejó que el contenido líquido de todo el reactor continuo de tanque agitado saliera del reactor. El poliéter pasó a través de una sección de tubo calentada con vapor antes de ser recogido en un vaso con camisa calentado y agitado. La operación continuó durante aproximadamente 18 horas (7 tiempos de residencia) en cuyo punto se pararon las alimentaciones. El producto recogido tenía un número de hidroxilo medido de 304 mg de KOH/g y una viscosidad de 301 cSt a 25 °C.

Ejemplo 3 (comparativo):

55 Usando el contenido final del reactor como se describe en el Ejemplo 2 como el iniciador y un procedimiento de puesta en marcha similar al expuesto en el Ejemplo 1, la temperatura de reacción se redujo a 130 °C, la alimentación de PO se reinició a 19,83 g/min y se reinició la alimentación de glicerina/DMC que contenía 576 ppm de catalizador DMC y 75 ppm de ácido fosfórico a una velocidad de 3,89 g/min. Después de 60 minutos, el sistema de

refrigeración del reactor cambió a calentamiento lo que indica una pérdida de reacción. Después de 10 minutos adicionales de calentamiento sin signo de reacción, se pararon las alimentaciones de PO y glicerina/catalizador DMC.

Ejemplo 4 (inventiva):

- 5 Usando el contenido final del reactor como se describe en el Ejemplo 3 y un procedimiento de puesta en marcha similar al expuesto en el Ejemplo 1, la temperatura de reacción se aumentó a 140 °C, la alimentación de PO se reinició a 19,83 g/min y se reinició la alimentación de glicerina/DMC que contenía 576 ppm de catalizador DMC y 75 ppm de ácido fosfórico a una velocidad de 3,89 g/min. La reacción continuó durante 4 horas con buen calor de reacción en cuyo punto se pararon las alimentaciones. Esto demostró que la reacción se produjo a la temperatura de
- 10 reacción de 140 °C.

Los Ejemplos 2 y 4 demuestran que el uso de una temperatura de reacción ligeramente superior a la que se usó en los Ejemplos 1 y 3 reiniciará la reacción y proporcionará un procedimiento de estado estacionario.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo de producción de un poliol de poliéter de polioxialquileno que tiene un contenido de hidroxilo de entre 3,4 a 12,1 % en peso, que comprende:
- 5 establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal;
introducir continuamente óxido de alquileno y un iniciador de bajo peso molecular en dicho reactor de oxialquilación continua, en el que dicho iniciador tiene un peso molecular promedio en número de entre 50 a 250;
recuperar un poliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; en el que (i) dicha oxialquilación en el reactor de oxialquilación continua se produce a una temperatura suficientemente alta para evitar la desactivación del catalizador DMC, es decir, al menos a 135 °C; (ii) la concentración del óxido de alquileno sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % en peso; y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 12,1 % en peso
- 10 y
hacer que se produzca una reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua hasta que el contenido del óxido de alquileno sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos en peso, en el que dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica.
- 15
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol de poliéter de polioxialquileno resultante tiene un número de hidroxilo de entre 112 a 400.
- 20
3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que la relación de ensamblaje en dicho reactor de oxialquilación continua es de 4,6 a 16,2.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación de ensamblaje global es de 4,6 a 16,2.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno es óxido de propileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno que contiene al menos el 85 % en peso de óxido de propileno.
- 25
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 6 a 11,4 % en peso.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno sin reaccionar en el contenido de dicho reactor de oxialquilación continua se mantiene a un nivel de entre 1 a 2 % en peso.
- 30
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho iniciador de bajo peso molecular comprende glicerina.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho reactor de oxialquilación continua es un reactor continuo de tanque agitado y dicha reacción adicional del poliol de poliéter parcialmente oxialquilado se realiza en un reactor tubular.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la concentración del catalizador de cianuro de doble metal en dicho reactor de oxialquilación continua es de 30 a 120 ppm, en base al peso del producto.
- 35
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura en dicho reactor de oxialquilación continua es al menos de 135 °C a 160 °C.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador de cianuro de doble metal es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc.
- 40
13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol de poliéter de polioxialquileno resultante tiene un contenido de hidroxilo de entre 7 a 10,6 % en peso.
14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho iniciador de bajo peso molecular comprende glicerina y la relación de ensamblaje global es de 5,2 a 7,9.
15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el poliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua pasa a través de un reactor tubular que se calienta con vapor para mantener una temperatura alta de aproximadamente 145 °C para la reacción del óxido restante hasta que el contenido de óxido de alquileno sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,0005 % o menos en peso.
- 45
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho iniciador tiene una funcionalidad de 2 a 8, al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115
- 50 y
en el que la relación de ensamblaje en el reactor de oxialquilación continua es de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global es de 4,6 a 16,2 y en el que la temperatura de la mezcla de reacción en dicha etapa de reacción

adicional aumenta hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

17. Un procedimiento de polimerización continua de un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de doble metal para formar un polioliol de poliéter que tiene un contenido de hidroxilo de entre 3,4 a 12,1 % en peso, en el que:

- 5 en una primera etapa a), un compuesto iniciador que tiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hasta 115 y al menos un óxido de alquileo se alimenta a un reactor continuo que contiene un catalizador de cianuro de doble metal y una mezcla parcialmente polimerizada se retira del reactor continuo; en el que (i) el reactor continuo se mantiene a una temperatura de polimerización de más o igual a 135 °C, (ii) la concentración del óxido de alquileo sin reaccionar en el contenido del reactor continuo se mantiene a un nivel de entre 1 a 3 % en peso y (iii) el contenido de hidroxilo del contenido del reactor se mantiene en 3,4 a 12,1 % en peso y
- 10 en una etapa posterior b), se hace que la mezcla parcialmente polimerizada que se retira del reactor en la etapa a) reaccione adicionalmente hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos en peso;
- 15 en el que la relación de ensamblaje en la etapa a) es de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global es de 4,6 a 16,2 y en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa b) aumenta hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica,
- en el que dicha reacción adicional del polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica.

18. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el polioliol de poliéter resultante tiene un número de OH de entre 112 a 400.

19. El procedimiento de la reivindicación 17, en el que el polioliol de poliéter tiene un contenido de hidroxilo de entre 3,4 a 9,1 % en peso y en el que la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa b) aumenta hasta en 24 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

20. Un procedimiento continuo de producción de un polioliol de poliéter de polioxiálquileo que tiene un número de OH de entre 112 a 400 que comprende:

- (1) establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación continua en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal;
- 30 (2) introducir continuamente óxido de alquileo y un iniciador de bajo peso molecular en dicho reactor, teniendo dicho reactor un peso molecular promedio en número de entre 50 a 250 y
- (3) recuperar un polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado del reactor de oxialquilación continua; en el que (i) dicha oxialquilación en el reactor continuo se produce a una temperatura suficientemente alta para evitar la desactivación del catalizador DMC, es decir, al menos a 135 °C; y
- 35 (4) hacer reaccionar adicionalmente el polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua, formando de este modo el polioliol de poliéter de polioxiálquileo que tiene un número de OH de entre 112 a 400,
- en el que dicha reacción adicional del polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado se produce de forma isotérmica.

21. El procedimiento de la reivindicación 20, en el que la relación de ensamblaje en el reactor de oxialquilación continua es de 4,6 a 16,2 y la relación de ensamblaje global es de 4,6 a 16,2 y en el que la temperatura de reacción del polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado en la etapa (4) aumenta hasta en 35 °C como resultado de la reacción de polimerización exotérmica.

22. El procedimiento de la reivindicación 20, en el que dicho polioliol de poliéter parcialmente oxialquilado que se recupera del reactor de oxialquilación continua se hace reaccionar hasta que el contenido del óxido de alquileo sin reaccionar de la mezcla se reduzca a 0,001 % o menos en peso.

45