

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 555**

51 Int. Cl.:

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015 PCT/EP2015/064843**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001221**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015 E 15732706 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3164441**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles y dispositivo para el mismo**

30 Prioridad:

03.07.2014 EP 14175606

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

02.07.2018

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**BRAUN, STEFANIE;
ZWICK, HORST;
WOHAK, MATTHIAS;
HOFMANN, JÖRG;
WOLF, AUREL;
TRAVING, MICHAEL y
BACHMANN, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 674 555 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 de polietercarbonatopolioles y dispositivo para el mismo

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor principal y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo como reactor posterior. La invención se refiere asimismo a un dispositivo para llevar a cabo este procedimiento.

La producción de polietercarbonatopolioles mediante adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) se examinó intensamente desde hace más de 40 años (Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and epóxidos with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción está representada esquemáticamente en el Esquema (I), en el que R representa un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como por ejemplo O, S, Si etc., y en el que e y f representan un número entero, y en el que el producto mostrado en este caso en el Esquema (I) para el polietercarbonatopoliol se entenderá únicamente de modo que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliol obtenido, el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador puede en cambio variar y no está limitada al polietercarbonatopoliol mostrado en el Esquema (I). Esta reacción (véase el Esquema (I)) es muy ventajoso desde el punto de vista ecológico, dado que esta reacción representa la reacción de un gas invernadero tal como dióxido de carbono (CO₂) para dar un polímero. Como producto adicional se genera el carbonato cíclico mostrado en la fórmula (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno).



La formación de copolímeros de epóxidos (por ejemplo óxido de propileno) y dióxido de carbono es conocida desde hace tiempo. De este modo, por ejemplo el documento US 4500704 describe la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno con el uso de catalizadores de DMC. En el caso del procedimiento se trata de un procedimiento por lotes, es decir el catalizador y la cantidad completa de óxido de propileno se introducen antes del comienzo de la reacción y se exponen a dióxido de carbono antes del calentamiento. Mediante el llenado del autoclave con la cantidad total de epóxido resulta sin embargo la desventaja de que se dispone una gran cantidad de óxido de propileno, que puede llevar, en el caso de una homopolimerización para la liberación de aproximadamente 1400 kJ/kg de polímero. Cantidades de calor elevadas de este tipo pueden dominarse solo con dificultad en una marmita agitadora y conllevan por lo tanto desventajas por motivos de un funcionamiento seguro.

Por un modo de proceder por lotes en el sentido de esta invención se entiende que todos los eductos, es decir epóxido(s), dado el caso sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H y dióxido de carbono, se introducen antes del comienzo de la reacción en el reactor. En el contexto de esta invención, por un modo de proceder semicontinuo se entiende que al menos se alimenta una de las sustancias mencionadas anteriormente a lo largo de un cierto periodo de tiempo al reactor.

El documento WO-A 2006/103213 describe a modo de ejemplo un procedimiento semicontinuo, en el que se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H y el catalizador y allí se secan. Después de la activación del catalizador mediante adición de una cantidad parcial del óxido de propileno se dosifica óxido de propileno adicional en cuenta, entre otras cosas, un concepto de seguridad mejorado. Una desventaja de este modo de proceder en relación con un autoclave o marmita agitadora es sin embargo, que dé como resultado, en función del volumen del reactor, el nivel de llenado del reactor, las propiedades de la fase líquida, la composición de la fase gaseosa y otros parámetros a una presión inicial ajustada previamente y una temperatura ajustada previamente, una cantidad variable de dióxido de carbono en el reactor. Esto significa que durante la reacción la cantidad disponible de dióxido de carbono a temperatura constante es diferente en función de los parámetros mencionados anteriormente. Para mantener constante la presión es necesario dosificar posteriormente dióxido de carbono, debiendo considerarse también los efectos de solubilidad. Asimismo, al comienzo de la reacción existe en primer lugar una cantidad de catalizador elevada y después en el transcurso de la reacción una cantidad de catalizador que disminuye de forma continua. Estos parámetros influyen por regla general sobre las propiedades del producto. Además cabe esperar que en este concepto de procedimiento, de acuerdo con la divulgación del documento WO-A 2008/092767, catalizadores de DMC con sustancias iniciadoras con funcionalidad H de bajo peso molecular (tal como por ejemplo agua, propilenglicol, glicerol) presentan un comportamiento de reacción muy pobre, o no muestran reacción alguna. Dado que las sustancias iniciadoras de bajo peso molecular actúan de forma inhibitoria, estas no pueden emplearse o solo escasamente en particular en procesos discontinuos o semicontinuos, en los que se dispone toda la cantidad de sustancia iniciadora con funcionalidad H.

El documento WO-A 2008/092767 divulga un procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con funcionalidad H con el uso de catalizadores de DMC, disponiéndose una o varias sustancias iniciadoras de alto peso molecular (por ejemplo poli(óxido de propileno) de masa molar 460 g/mol) en el reactor y dosificándose una o varias sustancias iniciadoras de bajo peso molecular (por ejemplo monopropanol; masa molar 76 g/mol; véase el Ejemplo 1) así como óxido de alquileo durante la reacción de forma continua en el reactor. De acuerdo con el documento WO-A 2008/092767, la cantidad del dióxido de carbono incorporado en el polímero depende de la presión de CO₂ en el reactor, teniendo una de presión de CO₂ más alta, una mayor incorporación de dióxido de carbono en el polímero. Esto tiene las desventajas de que en la adquisición son necesarios aparatos de alta presión de coste elevado para una producción a gran escala de polietercarbonatopolioles y al mismo tiempo, debido al volumen de gas relativamente grande debe proporcionarse un concepto de seguridad costoso.

Otra desventaja de los procedimientos por lotes o procedimientos semicontinuos divulgados en el estado de la técnica es el hecho de que el catalizador debe activarse en primer lugar (véase por ejemplo el documento WO-A 2008/092767; Ejemplo 1), lo que está relacionado de manera desventajosa con una etapa adicional y por lo tanto provoca costes adicionales.

Otra desventaja de una marmita agitadora es la baja relación de manera desfavorable de superficie con respecto a volumen, que lleva a que los calores que se liberan durante la polimerización (> 1000 kJ/kg de polímero) puede disiparse solo con escasa eficiencia a través de la superficie del reactor, lo que puede repercutir desventajosamente sobre un control de temperatura de la reacción. Si la disipación de calor se efectúa por medio de un intercambiador de calor interno o externo, esto tiene la desventaja de que la adquisición de un intercambiador de calor lleva a una suma de inversión mayor para la instalación y con ello a mayores costes. Si no se ajusta una disipación de calor suficiente y con ello una temperatura óptima de la mezcla de reacción, esto puede llevar a una selectividad desfavorable de la reacción o pérdida de actividad de catalizador. Además, mediante una temperatura demasiado alta puede descomponerse el producto tal como también el catalizador puede desactivarse de forma irreversible. Si la disipación de calor de un reactor de marmita agitadora no es suficiente, no puede aprovecharse por completo la alta velocidad de reacción posible de los catalizadores de DMC altamente activos, es decir tiene lugar una limitación de las velocidades de reacción máximas debido a la capacidad de disipación de calor limitada de estos tipos de reactor, estando limitados a este respecto por regla general también reactores con intercambiadores de calor internos tal como también con intercambiadores de calor externos. La consecuencia es que la reacción solo puede desplazarse hasta una velocidad de dosificación de óxido de alquileo determinada a temperatura constante, aunque debido a la alta actividad del catalizador de DMC podría alcanzarse una velocidad de dosificación de óxido de alquileo superior.

Otra desventaja fundamental de un procedimiento semicontinuo o discontinuo consiste en que para la extracción de producto debe detenerse el procedimiento y por lo tanto resulta una pérdida de tiempo.

Una reacción continua de óxidos de alquileo y CO₂ puede tener lugar en un reactor retromezclado (marmita agitadora continua) o en un reactor continuo sin retromezcla. Los reactores continuos con retromezcla se caracterizan en general por las mismas desventajas que la marmita agitadora que funciona de manera discontinua o semicontinua.

El documento WO-A 2007/135154 divulga una unidad de reacción con varias capas A, B dispuestas una sobre otra en paralelo, que están microestructuradas, de tal manera que cada capa presenta una pluralidad de canales dispuestos en paralelo entre sí, que forman un recorrido de flujo continuo desde un lado de la placa hasta el lado opuesto del mismo. Esta puede emplearse para la producción de polieterpolioles de uno o varios óxidos de alquileo y dado el caso dióxido de carbono y uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H. Para permitir una producción a gran escala (*world-scale*), debe llevarse a cabo una denominada "enumeración", lo que, debido al gasto técnico de regulación, lleva a una producción no rentable. En el caso del uso de un catalizador heterogéneo suspendido, por ejemplo de un catalizador de DMC de manera correspondiente al procedimiento de la presente invención, pueden esperarse sin embargo problemas en cuanto al depósito de catalizador en el microrreactor y las placas dispuestas en paralelo, lo que llevaría a obstrucciones en un procedimiento que funciona de forma continua.

El documento EP 2441 788 A1 describe un procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles en un reactor tubular. No se describe el uso de un segundo reactor, conectado aguas abajo.

Por el documento EP 1 448 662 B1 se conoce un procedimiento en el que se emplea un dispositivo a partir de un reactor principal con un reactor tubular conectado aguas abajo como reactor posterior para la producción de polieterpolioles. Por el contrario, no se describe la producción de polietercarbonatopolioles.

El documento EP 2 604 641 A1 describe un procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles con dos reactores. No se describe un aumento de la temperatura en el segundo reactor.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de polietercarbonatopolioles con el que pueden producirse polietercarbonatopolioles con alto rendimiento y alta selectividad en cuanto a los compuestos lineales a una velocidad de producción relativamente alta. Asimismo se

pondrá a disposición un dispositivo adecuado para este fin.

Este objetivo se consigue en el caso de un procedimiento del tipo mencionado al principio porque en la salida del reactor tubular se ajusta una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal.

- 5 Esta solución es sorprendente dado que habitualmente cabe esperar que al aumentar la temperatura de reacción se produzca un empeoramiento de la selectividad en cuanto a los productos lineales deseados en la dirección de los productos cíclicos. En el caso de los productos cíclicos se trata de productos de adición de óxido de alquileo sin reaccionar y dióxido de carbono. De este modo, el producto bruto transferido desde el reactor principal hasta el reactor posterior contiene en función del control del procedimiento aun por ejemplo del 3 al 4 % en peso de óxidos de alquileo. Estos pueden reaccionar entonces en el reactor posterior con el dióxido de carbono igualmente presente de manera catalizada con DMC para dar carbonatos de alquileo cíclicos, por ejemplo para dar carbonato de propileno cíclico (cPc) en el caso del uso de óxido de propileno.

- 15 Como fuente adicional, a partir de la que pueden generarse los productos secundarios cíclicos mencionados anteriormente, se tiene en cuenta el polietercarbonatopoliol lineal ya formado. De este modo, principalmente a temperaturas de reacción elevadas en presencia del catalizador de DMC, puede producirse el denominado “back-biting”, en el que pueden escindirse, en particular en los extremos de cadena del polietercarbonatopoliol lineal, miembros de cadena individuales que pueden reaccionar entonces a su vez para dar carbonatos de alquileo cíclicos.

- 20 La formación de los compuestos cíclicos es indeseada para la mayoría de los fines de aplicación de los polietercarbonatopoliolos. Además se reduce con ello el rendimiento de polietercarbonatopoliolos deseados y la rentabilidad del procedimiento es más baja debido al menor aprovechamiento de las corrientes de educto. Los compuestos cíclicos tienen que separarse a continuación de forma costosa en la reacción, de modo que habitualmente el objetivo del control de la reacción es mantener desde el principio lo más baja posible la formación de los compuestos cíclicos. En el contexto de la presente invención se ha comprobado sin embargo que, en contra de los conocimientos y expectativas anteriores del experto, temperaturas de reacción elevadas exclusivamente en el reactor posterior no llevan a un empeoramiento de este tipo de la selectividad, tal como sería el caso cuando estas temperaturas de reacción reinaran en el reactor principal.

- 25 Un primer objeto de la presente invención es por lo tanto un procedimiento para la producción de polietercarbonatopoliolos mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor principal y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo como reactor posterior, caracterizándose el procedimiento porque en la salida del reactor tubular se ajusta una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal.

- 30 En una configuración ventajosa del procedimiento de acuerdo con la invención, en la salida del reactor tubular se ajusta una temperatura que se encuentra de 10 a 40 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal, en particular de 15 a 35 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal. Esto es especialmente ventajoso dado que a estas temperaturas, por un lado, puede conseguirse una velocidad de reacción relativamente alta y, no obstante, la reacción con transcorre con una selectividad adecuada en cuanto a los productos lineales.

- 35 Como reactor principal se usa de acuerdo con la invención normalmente un reactor agitado que funciona de manera continua. Valores típicos para la temperatura en el interior del reactor principal durante su funcionamiento se encuentran en de 95 a 110 °C, en particular de 100 a 107 °C.

- 40 En el procedimiento de acuerdo con la invención, puede ajustarse además la temperatura en la salida del reactor tubular también en función de la cantidad de óxido de alquileo sin reaccionar en la entrada del reactor tubular. En concreto, en este caso puede ajustarse la temperatura en la salida del reactor tubular de tal manera que este por % en peso de óxido de alquileo sin reaccionar medido en la entrada del reactor tubular se encuentra de 2,5 a 12 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal, en particular de 3 a 7 °C por % en peso de óxido de alquileo sin reaccionar. También en esta configuración del procedimiento de acuerdo con la invención es especialmente ventajoso que a estas temperaturas pueda conseguirse por un lado una velocidad de reacción relativamente alta y no obstante la reacción transcurra con una selectividad adecuada en cuanto a los productos lineales. La cantidad de óxido de alquileo sin reaccionar puede determinarse por ejemplo a través de sondas de MIR en línea.

- 45 Para la realización de la temperatura más alta en comparación con el reactor principal en la salida del reactor tubular puede procederse de manera que el ajuste de la temperatura en la salida del reactor tubular tiene lugar mediante un equipo de calefacción que está asociado al reactor tubular o mediante un aislamiento adecuado del reactor tubular. Si se usa un equipo de calefacción, este se regula convenientemente con ayuda de una sonda de temperatura situada en la salida del reactor tubular y un equipo de control adecuado conectado con la misma.

- 50 En el caso del uso de un aislamiento es conveniente usar un aislamiento de este tipo que permite la más baja

posible radiación térmica, conducción de calor o emisión de calor por convección del reactor tubular. Idealmente se usa en este sentido un aislamiento que permite la menor pérdida de calor posible hacia el exterior, de modo que la reacción posterior en el reactor tubular puede transcurrir prácticamente en condiciones adiabáticas. A continuación, un reactor posterior de este tipo se denomina de forma abreviada como “reactor posterior adiabático”.

- 5 Los materiales aislantes típicos tienen en el intervalo de temperatura de 0 - 200 °C conductividades térmicas λ de 0,03 - 0,1 W/(mK) (VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 10.1007/978-3-642-19981-3), sección D6.5, S.674). Opcionalmente, revestimientos evacuados del reactor tubular pueden reducir adicionalmente las pérdidas de calor. Según VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 10.1007/978-3-642-19981-3), sección E1, pág.721 y siguientes, las pérdidas de calor de tubos aislados y reactores tubulares pueden calcularse según la ecuación para varias capas de tubo concéntricas.
- 10 Por ejemplo, la pérdida de calor de una tubería con dos capas puede calcularse según

$$\frac{\dot{Q}}{l} = \frac{\pi(\vartheta_i - \vartheta_a)}{\frac{1}{\alpha_i d_1} + \frac{1}{2\lambda_1 \ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)} + \frac{1}{2\lambda_2 \ln\left(\frac{d_3}{d_2}\right)} + \frac{1}{2\lambda_3 \ln\left(\frac{d_4}{d_3}\right)} + \frac{1}{\alpha_a d_4}}$$

- con Q como corriente térmica, l como sección longitudinal de la tubería aislada, con α_i como coeficiente de transmisión térmica interior según Kap. G1 del VDI Wärmeatlas, α_a como coeficiente de transmisión térmica exterior con aire estático según Kap. F2 del VDI Wärmeatlas con inclusión de la parte de radiación según Kap. K1 del VDI Wärmeatlas, d_1 como diámetro interno del tubo interior, d_2 como diámetro exterior del tubo interior, d_3 como diámetro exterior de la primera capa aislante interior, d_4 como diámetro exterior de la segunda capa aislante exterior, $(\vartheta_i - \vartheta_a)$ como diferencia de temperatura entre el interior del tubo interior (ϑ_i) y el exterior del tubo exterior (ϑ_a), λ_1 como conductividad térmica local del material del tubo del tubo interior, λ_2 como conductividad térmica local de la primera capa aislante interior y λ_3 como conductividad térmica local de la segunda capa aislante exterior.

- 20 Para poder definir las pérdidas de calor independientemente de la escala del proceso y del nivel de temperatura en

- el interior del tubo y de la temperatura del entorno, es conveniente referir el cociente determinado $\frac{\dot{Q}}{l}$ de corriente térmica y sección longitudinal de la tubería aislada a la superficie de tubo A_1 del tubo interior con diámetro d_1 ($A_1 = \pi d_1 l$) por sección longitudinal l y a la diferencia de temperatura del tubo interior (ϑ_i) y fuera del tubo exterior (ϑ_a). Las pérdidas de calor específicas k se denominan coeficiente de coeficiente de transición térmica y se calculan de acuerdo con la Fórmula:

$$k = \frac{\frac{\dot{Q}}{l}}{\frac{A_1}{l}(\vartheta_i - \vartheta_a)}$$

- Este método de determinación de las pérdidas de calor de acuerdo con VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 10.1007/978-3-642-19981-3), sección E1 se emplea en el presente caso en un reactor tubular dotado de una capa aislante. Después pueden conseguirse, en función de la diferencia de temperatura entre la temperatura interior y la temperatura del entorno, material aislante usado, así como diámetro del tubo, coeficientes de transición térmica k 0,1 - 12 W/(m²K), en particular de 0,3 - 12 W/(m²K). Un reactor tubular aislado de manera correspondiente tiene por ejemplo un coeficiente de transición térmica k de como máximo 12 W/(m²K), en particular de como máximo 8 W/(m²K), preferentemente de como máximo 2 W/(m²K), de manera especialmente preferente a lo sumo 0,5 W/(m²K). Para alcanzar estos coeficientes de transición térmica, el reactor tubular puede estar dotado por ejemplo de una doble camisa evacuada, de manera similar a una camisa de vidrio azogada, tal como se encuentra también en el caso de las columnas de vidrio para fines de destilación. También en este caso es conveniente, para el control de temperatura, colocar un sensor de temperatura en la salida del reactor tubular con cuya ayuda puede monitorizarse el cumplimiento de la temperatura mínima deseada. Pueden generarse pérdidas de calor adicionales mediante la instalación de bridas, válvulas, elementos de fijación, distribuidores y otros equipos auxiliares.

- 40 El diseño del reactor tubular en su tiempo de permanencia garantiza que a la temperatura mínima ajustada han reaccionado por completo los óxidos de alquileno. Si se quedara por debajo de la temperatura mínima, la mezcla de reacción puede devolverse al reactor principal y hacerse funcionar en un modo de proceder en circuito. Una corrección del modo de proceder del reactor principal por ejemplo mediante disminución del tiempo de permanencia en el reactor principal sería asimismo posible. Este modo de proceder en circuito es en particular de importancia para la puesta en marcha de un reactor posterior que funciona de manera adiabática. Por medio del modo de proceder en circuito, el reactor posterior adiabático puede llevarse hasta la temperatura de reacción del reactor principal. Con ello pueden compensarse las pérdidas de calor por calentamiento de los componentes del reactor a partir de la mezcla de reacción. Solo cuando el reactor tubular está suficientemente atemperado, se cambia al modo de proceder continuo. La ventaja de este modo de proceder es que se evitan inversiones caras para un intercambiador de calor para los escasos procesos de arranque de un reactor tubular que funciona de forma continua. Además, un calentamiento instalado para los procesos de arranque significaría también en el estado desconectado posteriormente desventajas en el funcionamiento adiabático en forma de mayores pérdidas de calor. Si se superara la temperatura permitida en la salida del reactor tubular, puede tener lugar asimismo una corrección de la regulación del reactor principal, por ejemplo aumentando el tiempo de permanencia en el reactor principal.

5 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención, la alimentación de la mezcla de reacción desde el reactor principal hasta el reactor tubular puede tener lugar de manera que la mezcla de reacción en la entrada del reactor tubular presenta un contenido en óxidos de alquileo sin reaccionar del 1 al 10 % en peso con respecto a la mezcla de reacción en este punto, en particular del 2 al 6 % en peso, preferentemente del 3 al 4 % en peso. Esto es ventajoso porque de esta manera puede alimentarse al reactor tubular una mezcla de reacción que ha reaccionado ya en su mayor parte, que contiene, debido al control de reacción adecuado, en el reactor principal solo un pequeño porcentaje de compuestos cíclicos. En particular, con las pequeñas cantidades de sustancia mencionadas anteriormente de sustancias de partida aún sin reaccionar, el reactor tubular puede funcionar bajo las temperaturas elevadas indicadas de acuerdo con la invención, sin que se produzca un aumento considerable del porcentaje de compuestos cíclicos.

10 En el caso del reactor tubular empleado de acuerdo con la invención se trata por ejemplo de un tubo calentado o con revestimiento térmico. Como calefacción puede emplearse una calefacción eléctrica o una camisa calefactora que funciona con un fluido calefactor. Opcionalmente pueden dosificarse posteriormente eductos. En particular catalizador de DMC, uno o varios óxidos de alquileo y/o dióxido de carbono pueden alimentarse de forma continua al reactor tubular en su abertura dirigida al reactor principal, es decir su entrada. El producto resultante, que se compone esencialmente de polietercarbonatopoliol, se extrae entonces de forma continua en el otro extremo del reactor tubular (salida).

15 El reactor tubular puede presentar una relación de longitud de tubo l con respecto a diámetro interior de tubo del tubo de reacción d_R de l / d_R 10 a 100. En el caso de un reactor posterior adiabático, d_R designa el diámetro interno del tubo interior.

20 Las alimentaciones a los mezcladores y recipientes o al reactor principal y reactor tubular montado aguas abajo pueden preferentemente calentarse, de modo que también pueden usarse sustancias iniciadoras con funcionalidad H sólidas o altamente viscosas.

25 El reactor tubular se produce preferentemente a partir de acero inoxidable, pero es asimismo posible que puedan usarse también otros materiales, siempre que el material sea compatible con respecto a los eductos/productos, presiones, etc.

30 El reactor tubular puede estar formado o bien a partir de un fragmento continuo de tubo o a partir de al menos dos tubos unidos entre sí, por ejemplo también con propiedades diferentes, tales como diámetro interno diferente. El diámetro interno del reactor tubular puede ser igual o distinto a lo largo de toda la longitud. El diámetro interno del reactor tubular asciende preferentemente a de 1,1 mm a 900 mm. Por ejemplo, el reactor tubular en una primera subsección, que se extiende a lo largo del 20 al 60 % de toda su longitud, presenta un diámetro interno de 1,1 mm a < 100 mm, y a lo largo de una segunda subsección que sigue aguas abajo a la primera subsección, que se extiende a lo largo del 80 al 40 % de toda su longitud, presenta un diámetro interno de 100 mm a 500 mm, preferentemente de 100 mm a 250 mm.

35 El reactor tubular puede componerse también de varios tubos de reacción que discurren en paralelo. En general es ventajoso emplear formas de realización habituales técnicamente, tales como, por ejemplo intercambiadores de calor de haces de tubos. Una ventaja esencial de los tubos dispuestos en paralelo es que pueden alcanzarse mayores velocidades de flujo en el tubo de reacción. Esto último mejora la transmisión de calor, y es con ello un modo constructivo preferido en el caso de una realización calentada del reactor tubular.

40 Preferentemente, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, en el reactor tubular se ajustan tiempos de permanencia medios de 0,5 minutos a 6 horas, preferentemente de 1 minuto a 4 horas, de manera especialmente preferente de 1 minuto a 60 minutos. El tiempo de permanencia medio puede determinarse a partir de la relación entre el flujo volumétrico y el volumen de reactor, resultando este último del diámetro interno del tubo o de los tubos y la longitud del tubo o la longitud de las secciones de tubo individuales. En el caso de tiempos de permanencia demasiado cortos, en general la conversión es incompleta, y un tiempo de permanencia demasiado largo es en general desventajoso con respecto al rendimiento espacio - tiempo y hace con ello que el proceso sea menos rentable.

45 En la elección de una realización con calentamiento del reactor tubular es ventajoso ajustar el flujo volumétrico de modo que se ajuste un perfil de flujo turbulento (número adimensional de Reynolds superior a 2300). Si el reactor tubular se hace funcionar de manera adiabática, se prefieren números de Reynolds más bajos, en la zona laminar o de transición (< 2300).

50 Si el reactor tubular se compone de al menos dos tubos unidos entre sí, entonces es posible ajustarlos a diferentes temperaturas (por ejemplo mediante calentamiento o enfriamiento).

55 En principio es también posible dotar al reactor tubular de varios sitios de adición a lo largo de su extensión longitudinal, de modo que en distintos sitios del reactor pueden añadirse óxido de alquileo o una mezcla de varios óxidos de alquileo y sustancias iniciadoras con funcionalidad H o una mezcla de sustancias iniciadoras con funcionalidad H. De este modo es posible generar copolímeros de bloque.

Preferentemente, un reactor tubular con un diámetro interno de 1,1 mm a 250 mm puede hacerse funcionar sin piezas montadas posteriormente. Preferentemente, un reactor tubular con un diámetro interno de > 250 mm a 500 mm puede contener uno o varios mezcladores estáticos o una combinación de mezcladores estáticos e intercambiadores de calor (por ejemplo serpentines refrigerantes).

5 En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse catalizadores de DMC sin etapas de activación precedentes (en presencia o ausencia de dióxido de carbono). Esto tiene la ventaja de que con respecto a un procedimiento por lotes o semicontinuo en marmitas agitadoras puede suprimirse una etapa de activación precedente que requiere mucho tiempo y coste del catalizador de DMC. En principio es sin embargo también posible activar en primer lugar en una etapa anterior el catalizador de DMC y entonces emplearla en el procedimiento de acuerdo con la invención. La etapa anterior para la activación del catalizador de DMC puede tener lugar en un reactor conectado aguas arriba del reactor principal, que puede ser en sí a su vez un reactor tubular o una marmita agitadora.

15 Como activación del catalizador de DMC se denomina una etapa en la que se añade una cantidad parcial del óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC y entonces se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileno, observándose, debido a una reacción química exotérmica posterior, un pico de temperatura ("hotspot") y/o una caída de presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta la reducción del hotspot. En general, aguas arriba de la etapa de activación puede estar dispuesta una etapa para secar el catalizador de DMC y dado el caso el iniciador mediante temperatura elevada y/o presión reducida, no siendo esta etapa del secado parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

20 En otra forma de realización se trata de un procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles mediante adición de uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, caracterizado porque la adición se lleva a cabo en un reactor principal y un reactor tubular conectado aguas abajo, en el que

(i) el catalizador de DMC se suspende en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H o carbonato de propileno cíclico,
 (ii) la suspensión de (i) se reúne con uno o varios óxidos de alquileno y con 10 a 200 bar de dióxido de carbono, preferentemente de 15 a 180 bar, de manera especialmente preferente de 20 a 120 bar de dióxido de carbono,
 y
 (iii) la mezcla resultante de (ii) se hace reaccionar en el reactor principal a una temperatura de 80 a 150 °C, preferentemente de 90 a 135 °C y preferentemente a una presión de reacción de 10 a 200 bar, de manera especialmente preferente de 15 a 180 bar, de manera muy especialmente preferente de 20 a 120 bar,

35 en el que en el reactor tubular se ajustan en particular esencialmente las mismas presiones que en el reactor principal.

Preferentemente, las corrientes de educto sin embargo se alimentan por separado al reactor principal y solo se mezclan en el mismo y se hacen reaccionar entre sí. Es decir, en esta variante preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador de DMC, la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileno y el dióxido de carbono se alimentan directamente al reactor principal y se hacen reaccionar en el mismo, en particular a una temperatura de 90 a 135 °C y una presión de reacción de 20 a 180 bar. Una variante especialmente preferida es alimentar directamente al reactor principal el catalizador de DMC como dispersión en la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileno y el dióxido de carbono.

45 Por presión de reacción se entiende la presión en el reactor principal (etapa iii). Esta presión puede regularse por ejemplo porque para aumentar la presión se introduce dióxido de carbono adicional en el reactor principal o se provoca una reducción de presión a través de una válvula en el reactor principal y / o en el reactor tubular situado aguas abajo.

Si el reactor principal y también el reactor tubular se hacen funcionar a la presión de reacción indicada, esto tiene la ventaja de que los eductos se encuentran de forma líquida también a temperatura elevada. Además, una alta presión provoca una mayor selectividad y una mayor formación de CO₂.

50 En la etapa (ii), la reunión de los componentes individuales puede tener lugar al mismo tiempo o sucesivamente, antes de la adición al reactor principal o en el reactor principal; por una "reunión sucesiva" de los componentes individuales se entiende que

(ii-1) la suspensión de (i) se reúne en primer lugar en un primer mezclador con uno o varios óxidos de alquileno y a continuación en un segundo mezclador con 10 a 200 bar, preferentemente de 15 a 180 bar, de manera especialmente preferente de 20 a 120 bar de dióxido de carbono, o
 (ii-2) la suspensión de (i) se reúne en primer lugar en un primer mezclador con 10 a 200 bar, preferentemente de 15 a 180 bar, de manera especialmente preferente de 20 a 120 bar de dióxido de carbono y a continuación en un segundo mezclador con uno o varios óxidos de alquileno.

La etapa (ii) puede llevarse a cabo a una temperatura de 5 a 50 °C. De esta manera se consigue que debido a la temperatura relativamente baja no se emplee polimerización alguna en el mezclador.

En el procedimiento se añade preferentemente catalizador de DMC seco (por ejemplo 50 °C a 100 mbar) como suspensión en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Las concentraciones típicas del catalizador de DMC en la suspensión de catalizador se encuentran entre el 0,1 - 50 % en peso, preferentemente del 0,1 - 25 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,1 - 10 % en peso con respecto a la suspensión de catalizador de catalizador de DMC y sustancias iniciadoras con funcionalidad H. La suspensión será en cualquier caso de tal manera que pueda seguir bombeándose con bombas convencionales (por ejemplo bombas de membrana).

Es ventajoso triturar el catalizador de DMC antes del uso hasta un tamaño de partícula determinado. Han demostrado ser factibles partículas menores de 500 µm. En principio pueden evitarse tamaños de partícula más pequeños de un modo aún mejor, para evitar obstrucciones.

Los polietercarbonatopolioles obtenidos de acuerdo con la invención pueden presentar en general una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 2 a 8, de manera especialmente preferente de 2 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente de 500 a 6000 g/mol.

En general, para el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden emplearse óxidos de alquileo (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata por ejemplo de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poliepoxiadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol tales como por ejemplo metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, alilglicidil éter, metacrilato de glicidilo así como alquioxisilanos epoxifuncionales tales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, como óxidos de alquileo se emplean óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como sustancia iniciadora con funcionalidad H pueden emplearse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son por ejemplo -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, preferentemente son -OH y -NH₂, de manera especialmente preferente es -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se emplea por ejemplo uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en agua, alcoholes mono- o polihidroxilados, aminas mono- o polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatpolioles, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo las denominadas Jeffamines® de Huntsman, tales como por ejemplo D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como por ejemplo polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF, tal como por ejemplo PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuraminas (BASF Producto politetrahidrofuramina 1700), polietertioles, poliactilato-polioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos, y ésteres de ácidos alquil C₁-C₂₄-grasos, que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos alquil C₁-C₂₄-grasos, que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula, se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF SE), los tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), los tipos Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los tipos Soyol® (empresa USSC Co.).

Como compuestos iniciadores monofuncionales pueden emplearse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Como tioles monofuncionales pueden usarse: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se mencionan: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Alcoholes polihidroxilados adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son por ejemplo alcoholes dihidroxilados (tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentantandiol, metilpentanodiol (tales como por ejemplo 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como por ejemplo 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxilados (tales como por ejemplo trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de tris-hidroxiétilo, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tales como por ejemplo pentaeritritol); polialcoholes (tales como por ejemplo sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas hidroxifuncionalizadas y aceites, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con diferentes cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los polieterpolioles, en particular aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Se prefieren polieterpolioles, que están formados por unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con un porcentaje del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con un porcentaje del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. En este sentido puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Polieterpolioles adecuados, formados por unidades de repetición de óxido de propileno y/o de óxido de etileno son por ejemplo los poliéter-polióles Desmophen®, Acclaim®, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex® Baygal®, PET® y poliéter-polióles de Bayer MaterialScience AG (tales como por ejemplo Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, Acclaim® Polyol 2200, Acclaim® Polyol 40001, Arcol® Polyol 1004, Arcol® Polyol 1010, Arcol® Polyol 1030, Arcol® Polyol 1070, Baycoll® BD 1110, Bayfill® VPPU 0789, Baygal® K55, PET® 1004, Polyether® S180). Otros homo-poli(óxidos de etileno) adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol® E de BASF SE, homo-(óxidos de polipropileno) adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol® P de BASF SE, copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son por ejemplo las marcas Pluronic® PE o Pluriol® RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los poliesterpolioles, en particular aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como poliesterpolioles se emplean al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles se componen de unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes de ácido se emplean por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes de alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si como componente de alcohol se emplean polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxilados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir asimismo como sustancias iniciadoras para la producción de los polietercarbonatopolióles. Preferentemente se emplean polieterpolioles con $M_n = 150$ a 2000 g/mol para la producción de los poliestereterpolioles.

Además, como sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden emplearse policarbonatodiolos, en particular aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500, que se producen por ejemplo mediante reacción de fosgeno, dimetilcarbonato, dietilcarbonato o difenilcarbonato y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos se encuentran por ejemplo en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo pueden usarse como policarbonatodiolos los tipos Desmophen® C de Bayer MaterialScience AG, tal como por ejemplo Desmophen® C 1100 o Desmophen® C 2200.

En otra forma de realización de la invención pueden emplearse polietercarbonatopolióles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular se emplean polietercarbonatopolióles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención que se describe en el presente documento. Estos polietercarbonatopolióles empleados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se producen para ello previamente en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H presentan en general una funcionalidad (es decir número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se emplean o bien individualmente o bien como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferidas son alcoholes de fórmula general (II),



en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Si los alcoholes son sólidos o altamente viscosos a 20 °C, entonces es ventajoso calentar las alimentaciones al reactor tubular. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferidas son neopentilglicol,

trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) con ϵ -caprolactona, por ejemplo productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerol con ϵ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Además preferentemente se emplean como sustancias iniciadoras con funcionalidad H agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioles, formadas por unidades de repetición de poli(óxido de alquileno).

De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polieterpolioles di- y trifuncionales, estando formado el polieterpoliol por una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional y óxido de propileno o una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioles tienen preferentemente un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3 y en particular un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 3000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La producción de los polietercarbonatopolioles tiene lugar mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno en sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Por "funcionalidad H" se entiende en el sentido de la invención el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula del compuesto iniciador.

Los catalizadores de DMC son en principio conocidos por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores de DMC, que se describen por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y permiten la producción de polieterpolioles a concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que ya no es necesaria dado el caso una separación del catalizador del producto acabado. Como catalizador de DMC se emplea por ejemplo un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y cobalto. Por ejemplo, los catalizadores de DMC altamente activos contienen un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de zinc), un ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol) y polieterpoliol con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol; los catalizadores de DMC de este tipo se describen por ejemplo en el documento EP-A 700 949.

Es también posible emplear los catalizadores de DMC alcalinos divulgados en la solicitud EP con número 10163170.3.

Salas de metal libres de cianuro adecuadas para la producción de los compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (III),



en la que

M se selecciona de los cationes de metal Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , preferentemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

X son uno o varios (es decir, distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

n es 1, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

n es 2, cuando X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o las sales de metal libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (IV),



en la que

M se selecciona de los cationes de metal Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} ,

X son uno o varios (es decir, distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

r es 2, cuando X = sulfato, carbonato u oxalatos y

r es 1, cuando X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o las sales de metal libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (V),



en la que

M se selecciona de los cationes de metal Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+}

X son uno o varios (es decir, distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

s es 2, cuando X = sulfato, carbonato o oxalato y

5 s es 4, cuando X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o las sales de metal libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VI),



en la que

M se selecciona de los cationes de metal Mo^{6+} y W^{6+}

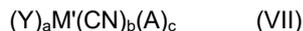
10 X son uno o varios (es decir, distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

t es 3, cuando X = sulfato, carbonato o oxalato y

t es 6, cuando X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

15 Ejemplos de sales de metal libres de cianuro adecuadas son cloruro de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). Pueden emplearse también mezclas de distintas sales de metal.

20 Las sales de cianuro de metal adecuadas para la producción de los compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (VII)



en la que

25 M' se selecciona de uno o varios cationes de metal del grupo que consiste en Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V), preferentemente M' es uno o varios cationes de metal del grupo que consiste en Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

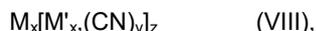
Y se selecciona de uno o varios cationes de metal del grupo que consiste en metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

30 A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que consiste en haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato o nitrato y

a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores para a, b y c de modo que se da la electroneutralidad de la sal de cianuro de metal; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c tiene preferentemente el valor 0.

Ejemplos de sales de cianuro de metal adecuadas son hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato(III) de litio.

35 Compuestos de cianuro de metal doble preferidos, que están contenidos en los catalizadores de DMC, son compuestos de fórmula general (VIII)



en la que M se define tal como en la fórmula (III) a (VI) y

M' se define en la fórmula (VII), y

40 x, x', y y z son de número entero y se seleccionan de modo que se da la electroneutralidad del compuesto de cianuro de metal doble.

Preferentemente es

x = 3, x' = 1, y = 6 y z = 2,

M = Zn(II), Fe(II), Co(II) o Ni(II) y

45 M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) o Ir(III).

Ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados son hexacianocobaltato(III) de zinc, hexacianoiridato(III) de zinc, hexacianoferrato(III) de zinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II). Otros Ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados se desprenden por ejemplo del documento US 5 158 922 (columna 8, filas 29 - 66). De manera especialmente preferente se usa hexacianocobaltato(III) de zinc.

50 Los ligandos de complejo orgánicos añadidos durante la producción de los catalizadores de DMC se divulgan por ejemplo en los documentos US 5 158 922 (véase en particular la columna 6, filas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086. Por ejemplo, como ligandos de complejo orgánicos se emplean compuestos orgánicos, solubles en agua con

heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble. Los ligandos de complejo orgánicos preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos de complejo especialmente preferidos son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol) y compuestos, que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos tal como también grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butil éter, dietilenglicol-mono-terc-butil éter, tripropilenglicolmono-metil éter y 3-metil-3-oxetan-metanol). Ligandos de complejo orgánicos sumamente preferidos se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butil éter y 3-metil-3-oxetan-metanol.

Opcionalmente, en la producción de los catalizadores de DMC se emplean uno o varios componente(s) formadores de complejos de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitano, polialquilenglicolglicidil éteres, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetil éteres, polivinil etil éteres, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidil éteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxilados, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados o compuestos activos en superficie o tensioactivos.

Preferentemente, en la producción de los catalizadores de DMC en la primera etapa, se hacen reaccionar las soluciones acuosas de la sal de metal (por ejemplo cloruro de zinc), empleadas en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles con respecto a la sal de cianuro de metal, es decir al menos una relación molar de sal de metal libre de cianuro con respecto a sal de cianuro de metal de 2,25 con respecto a 1,00) y de la sal de cianuro de metal (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), de modo que se forma una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de zinc), agua, sal de metal libre de cianuro en exceso, y los ligandos de complejo orgánicos. El ligando de complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal de metal libre de cianuro y/o de la sal de cianuro de metal, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ser ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal de metal libre de cianuro y de la sal de cianuro de metal y los ligandos de complejo orgánicos con agitación fuerte. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación con un componente complejante adicional. El componente complejante se emplea a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligandos de complejo orgánicos. Un procedimiento preferido para llevar a cabo la primera etapa (es decir la producción de la suspensión) tiene lugar con el uso de una tobera mezcladora, de manera especialmente preferente con el uso de un dispersador de chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

En la segunda etapa tiene lugar el aislamiento del sólido (es decir el precursor del catalizador) de la suspensión mediante técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

En una variante de realización preferida para la producción del catalizador se lava el sólido aislado a continuación en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando de complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y posterior aislamiento de nuevo mediante filtración o centrifugación). De esta manera puede eliminarse del catalizador por ejemplo productos secundarios solubles en agua, tales como cloruro de potasio. Preferentemente, la cantidad del ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 y el 80 % en peso, con respecto a la solución total.

Opcionalmente, en la tercera etapa de la solución de lavado acuosa se agrega componente complejante adicional, preferentemente en el intervalo entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto a la solución total.

Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Para ello puede repetirse por ejemplo el primer paso de lavado. Preferentemente se prefiere en cambio para procesos de lavado adicionales no usar soluciones acuosas, por ejemplo una mezcla de ligandos de complejo orgánicos y otro componente complejante.

El sólido aislado y dado el caso lavado se seca a continuación, dado el caso después de pulverización, a temperaturas de en general 20 - 100 °C y a presiones de en general 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar).

Un procedimiento preferido para el aislamiento de los catalizadores de DMC a partir de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta del filtro y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

Preferentemente se emplea un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol, dado que debido a la inercia de reacción de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse a través de la presión de reacción o a través del flujo volumétrico. Como presión de reacción en el reactor principal y reactor tubular ha resultado ser ventajoso el intervalo de 10 a 200 bar, de manera especialmente preferente de 15 a 180 bar,

de manera muy especialmente preferente de 20 a 120 bar para la copolimerización para la producción de los polietercarbonatopolioles. Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado además que la copolimerización en el reactor principal para la producción de los polietercarbonatopolioles en el reactor principal se lleva a cabo ventajosamente a de 80 a 150 °C, preferentemente de 90 a 135 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 80 °C en el reactor principal, tal como por ejemplo 50 °C, se paraliza la reacción. A temperaturas por encima de 150 °C en el reactor principal aumenta fuertemente la cantidad de productos secundarios indeseados. Además es ventajoso que el CO₂, en la elección de la presión y temperatura se encuentre de la forma más posible en estado líquido y/o supercrítico.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un dispositivo para la producción de polietercarbonatopolioles mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, que comprende un reactor principal y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo como reactor posterior, estando caracterizado el dispositivo porque el reactor tubular está configurado de tal manera que en su salida puede ajustarse una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal, estando asociado para el ajuste de la temperatura en la salida del reactor tubular al mismo un equipo de calefacción o estando dotado el reactor tubular de un aislamiento, de modo que este presenta un coeficientes de transición térmica k tal como se definió anteriormente de acuerdo con VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 10.1007/978-3-642-19981-3), sección E1 de como máximo 12 W/(m²K), en particular de como máximo 8 W/(m²K). El reactor principal está configurado en particular como un reactor agitado que funciona de manera continua.

El dispositivo puede estar configurado de tal manera que el reactor tubular está equipado en su salida con un sensor de temperatura, estando acoplado el sensor de temperatura en particular para el control del equipo de calefacción del reactor tubular con el equipo de calefacción.

La invención se explica en detalle a continuación por medio de las Figuras 1 a 4 así como con ayuda de ejemplos de realización. En estos muestran

la Figura 1 la estructura esquemática de una disposición de ensayo para la producción de polietercarbonatopolioles,

la Figura 2 una disposición de ensayo alternativa para la producción de polietercarbonatopolioles,

la Figura 3 una primera forma de realización de un reactor tubular de acuerdo con la invención con calefacción,

la Figura 4 una segunda forma de realización de un reactor tubular de acuerdo con la invención con aislamiento térmico.

En la Figura 1 se muestra una estructura esquemática de una disposición de ensayo para la producción de polietercarbonatopolioles de acuerdo con la presente invención. En ella está contenida en un recipiente de depósito 1 una suspensión que se compone de una sustancia iniciadora con funcionalidad H así como catalizador de DMC molido y secado. En otro recipiente de depósito 2 se dispone óxido de propileno. La suspensión del recipiente de depósito 1 y el óxido de propileno del recipiente de depósito 2 se transportan en cada caso por medio de bombas (no representadas en el presente caso) asociadas a los recipientes de depósito respectivos 1, 2 a través de tuberías 3 hasta un mezclador 4 que está configurado como mezclador en cascada. Como bombas se emplean en el presente caso bombas de HPLC. En el mezclador en cascada 4 se mezclan los componentes alimentados a una temperatura de aproximadamente 40 °C, no produciéndose aún ninguna reacción.

Esta mezcla así generada se alimenta adicionalmente a través de una tubería 3 a un mezclador adicional 5, en el presente caso un mezclador en cascada, al que se alimenta al mismo tiempo dióxido de carbono desde un recipiente de depósito 6, en el presente caso una botella de gas con tubo ascendente, por medio de una bomba. El mezclado tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 40 °C, no produciéndose asimismo tampoco reacción alguna.

Como mezcladores 4 y 5 pueden emplearse también los mezcladores mencionados en la publicación para información de solicitud de patente WO 2007/135154 A1, en particular los denominados mezcladores de división-recombinación (*split-recombine*), tales como por ejemplo el "mezclador en cascada 2S" de la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH. Un mezclador de división-recombinación de este tipo se caracteriza por etapas de separación y reunión recurrentes de corrientes. En cada una de estas etapas se dobla sucesivamente el número de láminas y de esta manera se reduce a la mitad el grosor de lámina y el recorrido de difusión. El mezclado puede realizarse, en lugar de esto, también mediante un mezclador estático convencional, por medio de toberas así como a través de mezcladores con piezas montadas posteriormente móviles, giratorias.

Desde el mezclador en cascada 5 se carga la mezcla de reacción a través de otra tubería 3 en un reactor principal 8 equipado con un agitador 7, que está equipado con una calefacción. El reactor principal 8 está diseñado como reactor de presión, en el que la mezcla se hace reaccionar a 105 °C y una presión de 50 bar.

Siempre que la mezcla de reacción 9 contenida en el reactor de presión 8 ha alcanzado un grado de conversión, al que la mezcla de reacción 9 presenta un contenido en óxido de propileno residual de aproximadamente el 3 al 4 %

en peso con respecto a la mezcla de reacción 9, la mezcla de reacción 9 se alimenta a través de una salida de producto previo 10 a través de una tubería 3 a un reactor posterior 11, que en el presente caso está configurado como reactor tubular. El reactor tubular 11 tiene una entrada 19, una camisa calefactora 12 atemperable por medio de un fluido calefactor así como una salida 13. Mediante la camisa calefactora 12 se calienta el reactor tubular 11 de manera que la mezcla de reacción 9 que fluye a través del mismo en la dirección de la flecha presenta en la salida 13 del reactor tubular 11 una temperatura de 125 °C, es decir aproximadamente 20 °C por encima de la temperatura del reactor de presión 8.

El polietercarbonatopoliol que abandona el reactor tubular 11 en su salida 13 prácticamente ya no contiene nada de óxido de propileno libre y tiene solamente un porcentaje adicional muy bajo del carbonato de propileno cíclico con respecto a la mezcla de reacción 9 en la salida de producto previo 10.

La Figura 2 muestra esquemáticamente una configuración preferida de una disposición de ensayo para la producción de polietercarbonatopoliolos de acuerdo con la presente invención. La estructura se diferencia a este respecto de la representada en la Figura 1 porque los recipientes de depósito 1, 2, 6 están conectados directamente a través de tuberías 3 con el reactor de presión 8, de modo que tiene lugar un mezclado de los eductos solo en el reactor de presión 8.

En la Figura 3 está representado de forma ampliada el reactor tubular 11 usado en la Figura 1 y la Figura 2. En esta puede apreciarse que la camisa calefactora 12 tiene una admisión 14 y una descarga 15 para un fluido calefactor, que atraviesa la camisa calefactora 12 en la dirección indicada por mediante flechas y a este respecto la mezcla de reacción 9 que atraviesa el reactor tubular 11 asimismo en la dirección indicada con flechas se calienta hasta la temperatura deseada, medida en la salida 13.

En esta forma de realización del reactor tubular 11 se ajusta la temperatura deseada en la salida 13 del reactor tubular 11 en parte mediante el calor suministrado por medio de la camisa calefactora 12 y por otra parte mediante la energía térmica que se libera durante la reacción química de la mezcla de reacción 9. Para el control de la temperatura deseada en la salida 13 del reactor tubular 11 este está equipado en su salida 13 con un sensor de temperatura 16. El sensor de temperatura 16 está conectado a su vez a un equipo de control no representado en el presente caso, que regula la velocidad de flujo y / o la temperatura del fluido calefactor que atraviesa la camisa calefactora 12.

En la Figura 4 está representada una configuración alternativa de un reactor tubular 17, que puede usarse en una estructura de acuerdo con la Figura 1 y la Figura 2 en lugar del reactor tubular calentado 11. El reactor tubular 17 tiene esencialmente la misma estructura que el reactor tubular 11, no obstante, a diferencia del último puede estar dotado de un revestimiento térmicamente aislante 18 en lugar de un equipo de calefacción, que rodea el tubo de reacción del reactor tubular 17. El calentamiento de la mezcla de reacción 9 fluye a través del reactor tubular 17 en la dirección indicada con flechas se consigue en esta forma de realización exclusivamente mediante el calor de reacción que se libera durante la reacción posterior de la mezcla de reacción 9 en el reactor tubular 17. La camisa térmicamente aislante 18 está configurada en el presente caso como tubo doble concéntrico con un tubo interior 18a, un tubo exterior 18b y una capa aislante 18c aplicada sobre el tubo exterior 18b. El espacio intermedio entre el tubo interior 18a y el tubo exterior 18b está evacuado, de modo que el reactor tubular 17 presenta en las zonas aisladas, un coeficiente de transición térmica k de acuerdo con VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 10.1007/978-3-642-19981-3), sección EI, página 721 y siguientes de 1,0 W/m²K.

Después de llevarse a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción del polietercarbonatopoliol, la mezcla de reacción resultante contiene el catalizador de DMC por regla general en forma de partículas de sólido dispersadas finas. Por lo tanto, puede ser deseable eliminar el catalizador de DMC de la forma más completa posible de la mezcla de reacción resultante. La separación del catalizador de DMC tiene por un lado la ventaja de que el polietercarbonatopoliol resultante cumple los valores límite relevantes para la industria o certificación por ejemplo con respecto a los contenidos en metal o emisiones resultantes en otro caso con respecto a una permanencia de catalizador activado en el producto y, por otro lado, sirve para la recuperación del catalizador de DMC.

El catalizador de DMC puede eliminarse con ayuda de distintos métodos en su mayor parte o por completo: El catalizador de DMC puede separarse por ejemplo con ayuda de la filtración de membrana (nanofiltración, ultrafiltración o filtración de corriente transversal), con ayuda de la filtración de torta, con ayuda de la filtración de revestimiento primario (de revestimiento primario) o por medio de centrifugación del polietercarbonatopoliol.

Preferentemente, para la separación del catalizador de DMC se emplea un procedimiento de varias etapas que se compone de al menos dos etapas.

Por ejemplo, en una primera etapa se divide la mezcla de reacción que va a filtrarse en una primera etapa de filtración en una corriente parcial mayor (filtrado), en la que se separó una gran parte del catalizador o todo el catalizador, y una corriente residual menor (material retenido), que contiene el catalizador separado. En una segunda etapa se somete entonces la corriente residual a una filtración *dead-end*. A partir de esta se obtuvo una corriente de filtrado adicional, en la que se separó una gran parte del catalizador o de todo el catalizador, así como

un residuo de catalizador de húmedo a mayormente seco.

5 Como alternativa, el catalizador contenido en el polietercarbonatopoliol puede someterse también a una primera etapa de una adsorción, aglomeración/coagulación y/o floculación, a la que le sigue en una o varias etapas siguientes la separación de la fase sólida del polietercarbonatopoliol. Adsorbentes adecuados para la adsorción
 10 mecánica-física y/o química comprenden, entre otros, tierras arcillosas activadas o no activadas o tierras descolorantes (sepiolitas, montmorillonitas, talco, etc.), silicatos sintéticos, carbones activos, tierras de sílice/tierras de diatomeas y tierras de sílice/tierras de diatomeas activadas en intervalos de cantidades típicas del 0,1 % en peso al 2 % en peso, preferentemente del 0,8 % en peso al 1,2 % en peso con respecto al polietercarbonatopoliol a temperaturas de 60 °C a 140 °C preferentemente de 90 °C a 110 °C y tiempos de permanencia de 20 min a 100 min,
 15 preferentemente de 40 min a 80 min, pudiendo llevarse a cabo la etapa de adsorción incluyendo el mezclado del adsorbente por lotes o de forma continua.

Un procedimiento preferido para la separación de esta fase sólida (que se compone por ejemplo de adsorbente y catalizador de DMC) del polietercarbonatopoliol representa la filtración de revestimiento primario. En este sentido, la
 20 superficie del filtro se recubre dependiendo del comportamiento de filtración que se determina por la distribución del tamaño de partícula de la fase sólida que va a separarse, resistencia específica media de la torta del filtro resultante así como la resistencia total de la capa de revestimiento primario y torta del filtro, con un adyuvante de filtración permeable/penetrable (por ejemplo inorgánico: Celite, perlita; orgánico: celulosa) con un grosor de capa de 20 mm a 250 mm preferentemente de 100 mm a 200 mm ("pre-coat"). La separación de la mayor parte de la fase sólida (que se compone por ejemplo de adsorbente y catalizador de DMC) tiene lugar a este respecto en la superficie de la capa
 25 de de revestimiento primario en combinación con una filtración profunda de las partículas más pequeñas dentro de la capa de de revestimiento primario. La temperatura del producto bruto que va a filtrarse se encuentra a este respecto en el intervalo de 50 °C a 120 °C, preferentemente, de 70 °C a 100 °C.

Para garantizar una corriente de producto suficiente a través de la capa de revestimiento primario y la capa de torta que crece sobre la misma, pueden retirarse la capa de torta así como una pequeña parte de la capa de
 30 revestimiento primario (periódicamente o de forma continua) por medio de un rascador o cuchilla y eliminarse del proceso. El desplazamiento del rascador o cuchilla tiene lugar a este respecto con velocidades de avance de aproximadamente 20 µm/min - 500 µm/min, preferentemente en el intervalo de 50 µm/min - 150 µm/min.

En cuanto la capa de revestimiento primario se retire mediante este proceso en su mayor parte o por completo, se detiene la filtración y se coloca una nueva capa de revestimiento primario sobre la superficie del filtro. En este
 35 sentido, el adyuvante de filtro puede estar suspendido por ejemplo en carbonato de propileno cíclico. Normalmente, esta filtración de revestimiento primario se lleva a cabo en filtros de tambor de vacío. Para, en el caso de una corriente de alimentación viscosa, realizar rendimientos de filtrado técnicamente relevantes en el intervalo de 0,1 m³/(m²·h) a 5 m³/(m²·h), el filtro de tambor puede realizarse también como filtro de tambor de presión con diferencias de presión de hasta 6 bar y más entre el medio que va a filtrarse y el lado del filtrado.

En principio, la separación del catalizador de DMC de la mezcla de reacción resultante del procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar tanto antes de la eliminación de los constituyentes volátiles (tales como por
 40 ejemplo carbonato de propileno cíclico) como también después de la separación de constituyentes volátiles.

Asimismo la separación del catalizador de DMC de la mezcla de reacción resultante del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo con o sin la adición adicional de un disolvente (en particular carbonato de
 45 propileno cíclico) con el fin de reducir la viscosidad antes o durante las etapas individuales, descritas, de la separación del catalizador.

En una primera forma de realización, la invención se refiere por lo tanto a un procedimiento para la producción de polietercarbonatopoliol mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias
 50 sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor principal (8) y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo (11, 17) como reactor posterior, caracterizado porque en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) se ajusta una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8).

En una segunda forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la primera forma de realización, caracterizado porque en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) se ajusta una temperatura, que se
 55 encuentra de 10 °C a 40 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8), en particular de 15 a 35 °C.

En una tercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la primera o segunda forma de realización, caracterizado porque en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) la temperatura se ajusta de tal manera que esta, por % en peso de óxido de alquileo sin reaccionar medido en la entrada (19) del reactor
 60 tubular (11, 17) se encuentra de 2,5 a 12 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8), en particular de 3 a 7 °C por % en peso de óxido de alquileo sin reaccionar.

En una cuarta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 3, caracterizado porque el ajuste de la temperatura en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) tiene

lugar mediante un equipo de calefacción (12), que está asociado al reactor tubular (11, 17) o mediante un aislamiento (18) del reactor tubular (11, 17).

5 En una quinta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 4, caracterizado porque la alimentación de la mezcla de reacción (9) tiene lugar desde el reactor principal (8) hasta el reactor tubular (11, 17) de manera que la mezcla de reacción (9) en la entrada (19) del reactor tubular (11, 17) presenta un contenido en óxidos de alquileo sin reaccionar del 1 al 10 % en peso con respecto a la mezcla de reacción (9), en particular del 2 al 6 % en peso, preferentemente del 3 al 4 % en peso.

En una sexta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 5, caracterizado porque

- 10 (i) el catalizador de DMC se suspende en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
 (ii) la suspensión de (i) se reúne con uno o varios óxidos de alquileo y con 10 a 200 bar de dióxido de carbono, en particular de 15 a 180 bar y
 (iii) la mezcla resultante de (ii) se hace reaccionar en el reactor principal (8) a una temperatura de 80 a 150 °C,

15 en el que en el reactor tubular (11, 17) se ajustan en particular esencialmente las mismas presiones que en el reactor principal (8), donde preferentemente

- (ii-1) la suspensión de (i) se reúne en primer lugar en un primer mezclador (4) con uno o varios óxidos de alquileo y a continuación en un segundo mezclador (5) con 10 a 200 bar de dióxido de carbono, o
 (ii-2) la suspensión de (i) se reúne en primer lugar en un primer mezclador con 10 a 200 bar de dióxido de carbono y a continuación en un segundo mezclador con uno o varios óxidos de alquileo.

20 En una séptima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 5, caracterizado porque el catalizador de DMC, la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo y el dióxido de carbono se alimentan directamente al reactor principal (8) y se hacen reaccionar en el mismo, en particular a una temperatura de 90 a 135 °C y una presión de reacción de 20 a 180 bar, en el que se alimentan directamente al reactor principal (8) el catalizador de DMC preferentemente como dispersión en la
 25 sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo y el dióxido de carbono.

En una octava forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 7, caracterizado porque el diámetro interno del reactor tubular (11, 17) asciende al menos por secciones o a lo largo de toda su longitud a de 1,1 mm a 900 mm.

30 En una novena forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 8, caracterizado porque el reactor tubular (11, 17) está formado por un fragmento continuo de tubo o por al menos dos tubos sucesivos en la dirección de flujo.

35 En una décima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 9, caracterizado porque el reactor tubular (11, 17) en una primera subsección, que se extiende a lo largo del 20 al 60 % de toda su longitud, presenta un diámetro interno de 1,1 mm a < 100 mm, y a lo largo de una segunda subsección que sigue aguas abajo a la primera subsección, que se extiende a lo largo del 80 al 40 % de toda su longitud, un diámetro interno de 100 mm a 500 mm.

En una undécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 10, caracterizado porque el reactor tubular (11, 17) presenta una relación de longitud de tubo l con respecto a diámetro interior de tubo d_R de $l / d_R > 50$.

40 En una duodécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 11, caracterizado porque el reactor principal (8) es un reactor agitado que funciona de manera continua.

45 En una decimotercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 12, caracterizado porque la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona de al menos uno del grupo que consiste en polieterpoliol, poliesterpoliol, polietercarbonatopoliol, agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentantanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de tris-hidroxietilo, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol,
 50 hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizado de almidón, celulosa, hidrolizado de celulosa, grasas hidroxifuncionalizadas y aceites hidroxifuncionalizados.

55 En una decimocuarta forma de realización, la invención se refiere a un dispositivo para la producción de polietercarbonatopoliol mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, que comprende un reactor principal (8) y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo (11, 17) como reactor posterior,

caracterizado porque el reactor tubular (11, 17) está configurado de tal manera que en su salida (13) puede ajustarse una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8), en el que para el ajuste de la temperatura en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) está asociado al mismo un equipo de calefacción (12) o el reactor tubular (11, 17) está dotado de un aislamiento (18), de modo que este presenta una pérdida de calor de acuerdo con VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 10.1007/978-3-642-19981-3), sección E1 de como máximo 12 W/m²K, en particular de como máximo 8 W/m²K.

En una decimocuarta forma de realización, la invención se refiere a un dispositivo de acuerdo con la decimocuarta forma de realización, caracterizado porque el reactor tubular (11, 17) en su salida (13) está equipado con un sensor de temperatura (16), estando acoplado el sensor de temperatura (16) en particular para el control del equipo de calefacción (12) del reactor tubular (11, 17) con el equipo de calefacción (12).

En una decimosexta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de polietercarbonatopoliol mediante adición de uno o varios óxidos de alqueno y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor principal (8) y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo (11, 17) como reactor posterior, caracterizado porque en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) se ajusta una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8).

Los polietercarbonatopoliol que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden procesarse sin problemas, en particular mediante reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular para dar espumas blandas de poliuretano (tales como por ejemplo espumas de bloque blandas de poliuretano y espumas moldeadas blandas de poliuretano), elastómeros de poliuretano, materiales termoplásticos de poliuretano, espumas rígidas de poliuretano, para dar materias primas de lacas a base de poliuretano y para dar recubrimientos a base de poliuretano. Para las aplicaciones de poliuretano se emplean preferentemente polietercarbonatopoliol, que se basan en una sustancia iniciadora con funcionalidad H, que tiene una funcionalidad de al menos 2. Además, los polietercarbonatopoliol que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o material textil o formulaciones cosméticas. Es conocido por el experto que en función del campo de aplicación respectivo, los polietercarbonatopoliol que van a usarse deben cumplir ciertas propiedades de materiales tales como por ejemplo peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos:

El índice de OH se determinó de acuerdo con las instrucciones de la norma DIN 53240. Los datos de la unidad en "mg/g" se refiere a mg de [KOH]/g de [polietercarbonatopoliol].

El porcentaje de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante así como la relación de carbonato de propileno (carbonato cíclico) con respecto a polietercarbonatopoliol se determinó por medio de RMN de ¹H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera dl: 10s, 64 exploraciones). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en la RMN de ¹H (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue:

carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) resonancia a 4,5 ppm, carbonato lineal, resultante del dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias a de 5,1 a 4,8 ppm), PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpolioliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado dado el caso como molécula iniciadora con una resonancia a de 1,6 a 1,52 ppm.

El porcentaje en moles del carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula según la fórmula (IX) tal como sigue, usándose las siguientes abreviaturas:

F(4,5) = superficie de la resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)
 F(5,1-4,8) = superficie de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliol y un átomo de H para carbonato cíclico.
 F(2,4) = superficie de la resonancia a 2,4 ppm para PO libre, sin reaccionar
 F(1,2-1,0) = superficie de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para polieterpolioliol
 F(1,6-1,52) = superficie de la resonancia a de 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol empleado dado el caso (iniciador)

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, de acuerdo con la siguiente fórmula (IX) para el carbonato unido de forma polimérica ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción se convierte en % en moles:

$$LC = \frac{F(5,1-4,8) - F(4,5)}{F(5,1-4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2-1,0) + 0,25 * F(1,6-1,52)} * 100 \quad (IX)$$

El porcentaje en peso (en % en peso) de carbonato unido de forma polimérica (LC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (X),

$$LC' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (X)$$

calculándose el valor de N ("denominador" N) según la fórmula (XI):

$$N = [F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6-1,52) * 146 \quad (XI)$$

5 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de la de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno y el factor 146 resulta de la masa molar del iniciador empleado dado el caso 1,8-octanodiol.

10 El porcentaje en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XII),

$$CC' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (XII)$$

en la que el valor de N se calcula según la fórmula (XI).

15 Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición con respecto al porcentaje de polímero (que se compone de polieterpoliol, que se formó como iniciador, y polietercarbonatopoliol, formado como iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante la copolimerización), se eliminaron del cálculo los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico así como óxido de propileno sin reaccionar, dado el caso presente). El porcentaje en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en un porcentaje en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F=44/(44+58)$. El dato del contenido en CO₂ en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véanse los Ejemplos siguientes) está normalizado al porcentaje de la molécula de polietercarbonatopoliol que no se compone del iniciador.

Materias primas empleadas:

polietercarbonatopoliol: polietercarbonatopoliol con una funcionalidad OH = 2,8, un índice de OH = 56 mg de KOH/g y un contenido en CO₂ = 21 % en peso)
 catalizador de DMC: un catalizador de DMC secado y molido (catalizador de cianuro de metal doble), preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO 2001/80994-A1
 glicerol: empresa Sigma Aldrich
 propilenglicol: empresa Sigma Aldrich

Ejemplo 1 (comparativo):

25 En un reactor de presión de 60 l que funciona de forma continua con equipo dosificador de gas y turo de salida de producto se dispusieron 32,9 l de un polietercarbonatopoliol (funcionalidad OH = 2,8; índice de OH = 56 mg de KOH/g; contenido en CO₂ = 21 % en peso) que contenía 200 ppm del catalizador de DMC.

A una temperatura de 107 °C y una presión de 74 bar (absoluta) se dosificaron con agitación (7 Hz) los siguientes componentes con las velocidades de dosificación indicadas:

- 30 - óxido de propileno con 6,4 kg/h
 - dióxido de carbono con 2,4 kg/h
 - mezcla de glicerol/propilenglicol (85 % en peso / 15 % en peso) que contiene el 0,66 % en peso de catalizador de DMC (no activado) y 170 ppm (con respecto a la mezcla de iniciador) de H₃PO₄ (en forma de una solución acuosa al 85 %) con 0,26 kg/h.

35 La mezcla de reacción se extrajo a través del tubo de salida de producto de forma continua del reactor de presión, de modo que el volumen de reacción (32,9 l) se mantuvo constante. Para completarse la reacción se transfirió la mezcla de reacción a un reactor posterior atemperado a 105 °C (reactor tubular con 2,0 l de volumen de reacción). El producto se descomprimió a continuación en una marmita agitadora (volumen 350 l). Por último se separaron los constituyentes volátiles mediante evaporación de capa fina a una temperatura de 140 °C y una presión de 1 mbar
 40 (absoluta) con una velocidad de dosificación de aproximadamente 9 kg / h.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención):

La realización tuvo lugar de acuerdo con el Ejemplo 1 (comparativo), ascendiendo la temperatura del reactor posterior atemperado a 120 °C.

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

La realización tuvo lugar de acuerdo con el Ejemplo 1 (comparativo), ascendiendo la temperatura del reactor posterior atemperado a 130 °C.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

5 La realización tuvo lugar de acuerdo con el Ejemplo 1 (comparativo), ascendiendo la temperatura del reactor posterior atemperado a 140 °C.

A continuación se determinó el contenido en dióxido de carbono incorporado, la relación de carbonatos cíclicos con respecto a carbonatos lineales y el índice de OH de los polietercarbonatopoliolos obtenidos de acuerdo con los ensayos 1 a 4. Los resultados están recogidos en la siguiente Tabla 1:

10

Tabla 1:

	Ej. 1 (comp.)	Ej. 2 (inv.)	Ej. 3 (inv.)	Ej. 4 (inv.)
Temperatura reactor posterior [°C]	105	120	130	140
Relación carbonatos cíclicos/lineales	0,177	0,170	0,172	0,179
Contenido en CO ₂ [% en peso]	20,0	20,0	19,7	19,6
Índice de OH [mg de KOH/g]	56,6	55,9	56,4	56,7

Después puede reconocerse que en los Ejemplos de acuerdo con la invención 2 a 4, a pesar de la temperatura de reacción claramente elevada, no puede establecerse un cambio significativo de las propiedades del producto. Esto se refiere en particular a la selectividad prácticamente inalterada que se expresa a través de la relación de carbonato cíclico con respecto a carbonato lineal.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de polietercarbonatopolioles mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, en el que la reacción se lleva a cabo en un reactor principal (8) y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo (11, 17) como reactor posterior, **caracterizado porque** en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) se ajusta una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) se ajusta una temperatura, que se encuentra de 10 °C a 40 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8), en particular de 15 a 35 °C.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) la temperatura se ajusta de tal manera que, por % en peso de óxido de alquileo sin reaccionar medido en la entrada (19) del reactor tubular (11, 17), se encuentra de 2,5 a 12 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8), en particular de 3 a 7 °C por % en peso de óxido de alquileo sin reaccionar.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ajuste de la temperatura en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) tiene lugar mediante un equipo de calefacción (12), que está asociado al reactor tubular (11, 17) o mediante un aislamiento (18) del reactor tubular (11, 17).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la alimentación de la mezcla de reacción (9) desde el reactor principal (8) hasta el reactor tubular (11, 17) tiene lugar de manera que la mezcla de reacción (9) en la entrada (19) del reactor tubular (11, 17) presenta un contenido en óxidos de alquileo sin reaccionar del 1 al 10 % en peso con respecto a la mezcla de reacción (9), en particular del 2 al 6 % en peso, preferentemente del 3 al 4 % en peso.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**
- (i) se suspende el catalizador de DMC en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
 - (ii) se reúne la suspensión de (i) con uno o varios óxidos de alquileo y con 10 a 200 bar de dióxido de carbono, en particular de 15 a 180 bar y
 - (iii) se hace reaccionar la mezcla resultante de (ii) en el reactor principal (8) a una temperatura de 80 a 150 °C,
- en donde en el reactor tubular (11, 17) se ajustan en particular esencialmente las mismas presiones que en el reactor principal (8), donde preferentemente
- (ii-1) se reúne la suspensión de (i) en primer lugar en un primer mezclador (4) con uno o varios óxidos de alquileo y a continuación en un segundo mezclador (5) con 10 a 200 bar de dióxido de carbono, o
 - (ii-2) se reúne la suspensión de (i) en primer lugar en un primer mezclador con 10 a 200 bar de dióxido de carbono y a continuación en un segundo mezclador con uno o varios óxidos de alquileo.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el catalizador de DMC, la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo y el dióxido de carbono se alimentan directamente al reactor principal (8) y se hacen reaccionar en el mismo, en particular a una temperatura de 90 a 135 °C y una presión de reacción de 20 a 180 bar, en donde el catalizador de DMC preferentemente como dispersión en la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo y el dióxido de carbono se alimentan directamente al reactor principal (8).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el diámetro interno del reactor tubular (11, 17) asciende al menos por secciones o a lo largo de toda su longitud a de 1,1 mm a 900 mm.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor tubular (11, 17) está formado por un fragmento continuo de tubo o por al menos dos tubos sucesivos en la dirección de flujo.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor tubular (11, 17) en una primera subsección, que se extiende a lo largo del 20 al 60 % de toda su longitud, presenta un diámetro interno de 1,1 mm a < 100 mm, y a lo largo de una segunda subsección que sigue aguas abajo a la primera subsección, que se extiende a lo largo del 80 al 40 % de toda su longitud, un diámetro interno de 100 mm a 500 mm.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor tubular (11, 17) presenta una relación de longitud de tubo l con respecto a diámetro interior de tubo d_R de $l/d_R > 50$.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el reactor principal (8) es un reactor agitado que funciona de manera continua.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona de al menos uno del grupo que consiste en polieterpoliol, poliesterpoliol,

5 polietercarbonatopoliol, agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentantanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de tris-hidroxiétilo, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizado de almidón, celulosa, hidrolizado de celulosa, grasas hidroxifuncionalizadas y aceites hidroxifuncionalizados.

10 14. Dispositivo para la producción de polietercarbonatopoliol mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de DMC, que comprende un reactor principal (8) y un reactor tubular conectado aguas abajo al mismo (11, 17) como reactor posterior, **caracterizado porque** el reactor tubular (11, 17) está configurado de tal manera que en su salida (13) puede ajustarse una temperatura que se encuentra al menos 10 °C por encima de la temperatura en el interior del reactor principal (8), en donde para el ajuste de la temperatura en la salida (13) del reactor tubular (11, 17) está asociado al mismo un equipo de calefacción (12) o el reactor tubular (11, 17) está dotado de un aislamiento (18), de modo que este presenta una pérdida de calor de acuerdo con VDI-Wärmeatlas, 2013 (DOI 15 10.1007/978-3-642-19981-3), sección E1 de como máximo 12 W/m²K, en particular de como máximo 8 W/m²K.

15 15. Dispositivo según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el reactor tubular (11, 17) está equipado en su salida (13) con un sensor de temperatura (16), en donde el sensor de temperatura (16) en particular para el control del equipo de calefacción (12) del reactor tubular (11, 17) está acoplado con el equipo de calefacción (12).

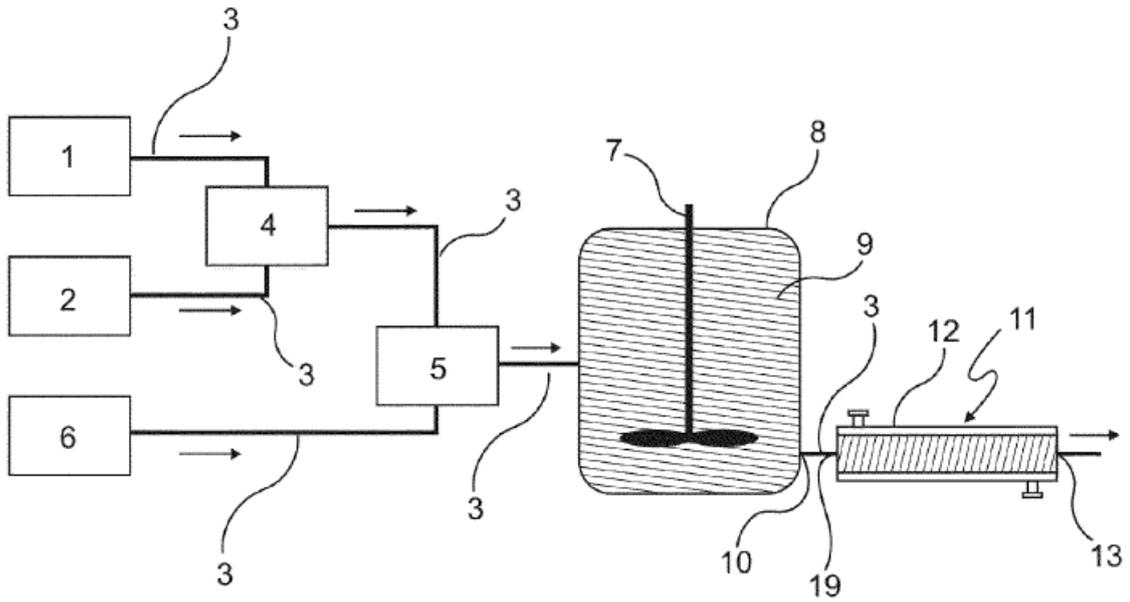


Fig. 1

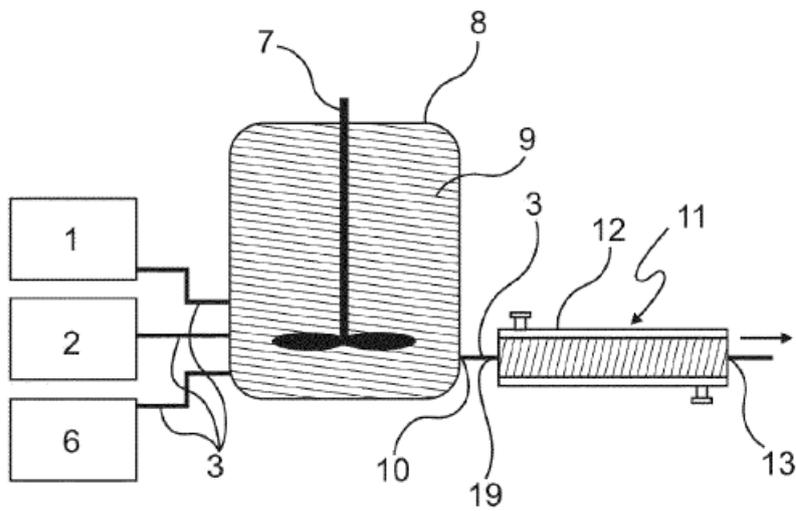


Fig. 2

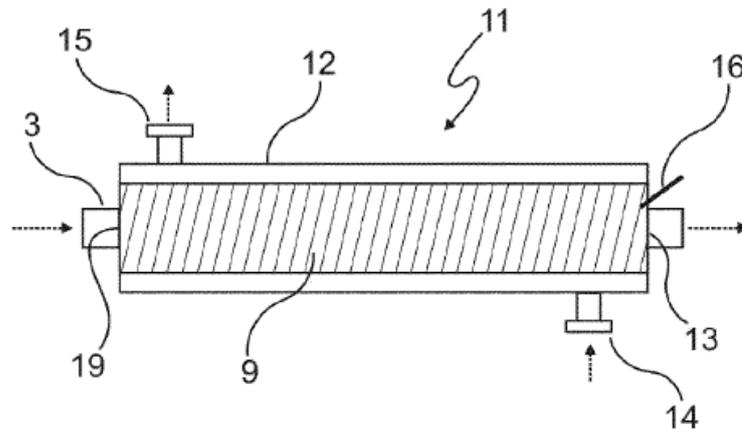


Fig. 3

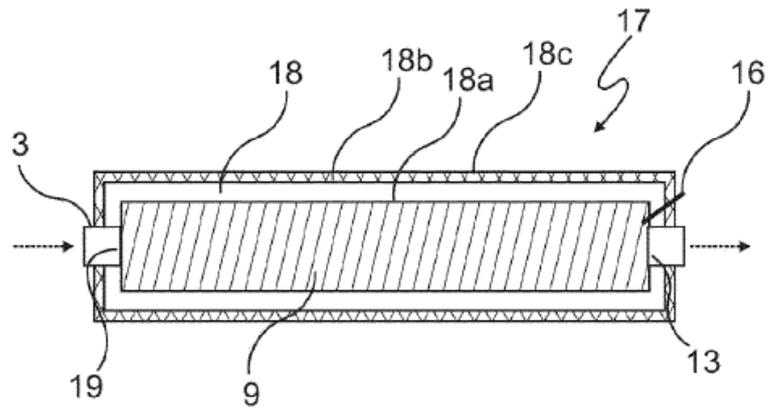


Fig. 4