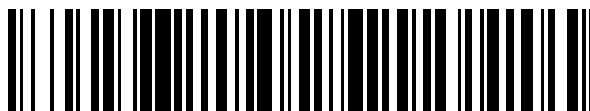


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 276**

51 Int. Cl.:

B01J 19/18 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015 PCT/EP2015/057234**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15155098**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015 E 15712981 (8)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.06.2018 EP 3129424**

54 Título: **Procedimiento de producción continua de polioles de poliéter**

30 Prioridad:

09.04.2014 EP 14164026

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

24.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GROSSE-WILLERICH, JULIA;
 WISS, KERSTIN;
 WASSMER, KARL-HEINZ;
 DEGLMANN, PETER;
 BUSS, CHRISTIAN y
 CHILEKAR, VINIT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 687 276 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 de producción continua de polioles de poliéter

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción continua de polioles de poliéter, polioles de poliéter producidos por el procedimiento continuo de la invención y su uso en aplicaciones de poliuretano.

5 Los poliéterpolioles iniciados con tolueno-diamina vicinal (TDA, también denominada tolilendiamina o tolulendiamina) se usan principalmente en aplicaciones de espuma rígida de poliuretano. Estos poliéteroles también se podrían producir usando un co-iniciador junto con TDA tal como cualquier iniciador con funcionalidad H (alcoholes, p. ej., dioles, glicerina, aminas o agua). La producción de estos polioles se realiza de forma convencional en un procedimiento semicontinuo. Se desarrolla un nuevo concepto de procedimiento para producirlos en el
10 procedimiento continuo usando el potencial del catalizador de amina.

En el documento WO2009/077517 A1, se describió un procedimiento continuo de producción de poliéter-alcoholes, basado en la catálisis con aminas, basado principalmente en el catalizador de DMEOA. Se ha observado que el catalizador de DMEOA muestra degradación térmica con el tiempo que conduce a la desactivación del catalizador en el reactor. La desactivación del catalizador conduce a problemas en el procedimiento, tales como tiempos de lote
15 largos e inusuales, es decir, tiempos de residencia más largos en reactores continuos y conversión incompleta de óxido de alquileo en el producto. La operación a temperatura más baja aumenta la viscosidad del producto y también conduce a tasas de producción más bajas. Se requirió hallar un catalizador que mantenga una alta actividad a las temperaturas de reacción con el fin de mejorar la operación del procedimiento y minimizar el tamaño del equipo, principalmente reduciendo la inversión.

20 En el documento WO 2013/014153, se describe un procedimiento que usa imidazol con un rendimiento mucho mejor. Pero en el caso del iniciador de TDA, si TDA y el catalizador de amina se cargan de manera continua en el primer reactor, no hay una conversión completa del iniciador. La gran cantidad residual de TDA es indeseable, por lo que el procedimiento continuo debe modificarse para TDA.

25 El documento US 2011/0263742 A1 desvela un procedimiento de producción de polioles de poliéter haciendo reaccionar aminas aromáticas con óxidos de alquileo que comprenden principalmente óxido de propileno, en el que se usa una amina como catalizador. Los polioles resultantes están supuestamente casi libres de TDA residual; sin embargo, el procedimiento descrito en este documento no es un procedimiento continuo.

30 El documento US 6.410.801 B1 desvela un procedimiento continuo de producción de polioles de poliéter. El catalizador preferente que se usa en todos los ejemplos es KOH, lo que hace inevitable la elaboración del producto. El documento no describe una disposición que comprenda al menos un reactor de flujo en pistón y/o una cascada de al menos dos reactores de tanque con agitación continua.

35 El documento WO 2013/149860 describe un procedimiento continuo para la producción de poliéteroles mediante la adición catalizada de al menos un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad hidrógeno, en el que al menos un catalizador exhibe el elemento estructural R1/R2C=N-R3. La publicación se centra en los iniciadores con funcionalidad hidrógeno que son sólidos a temperatura ambiente, en particular azúcares tipo sacarosa, en lugar de compuestos iniciadores con funcionalidad amina; los catalizadores preferentes no incluyen imidazoles. El procedimiento desvelado es un procedimiento de una sola etapa, en el que el catalizador añadido está presente desde el comienzo. En los ejemplos experimentales, solo se usa un RTAC.

40 Sorprendentemente, se descubrió que usando un RFP o una cascada de reactores de tanque con agitación con al menos 2, preferentemente al menos 3 reactores para una reacción autocatalítica de aminas aromáticas, como TDA, con uno o más óxidos de alquileo dosificados en uno o más puntos en el procedimiento como una primera etapa de reacción y, finalmente, la adición de catalizador y uno o más óxidos de alquileo en una segunda etapa del reactor podría reducir significativamente el contenido residual de aminas aromáticas, como TDA, en el producto final. De este modo, se alcanzaron valores de TDA residual inferiores a 1.000 ppm.

45 Por consiguiente, el objeto de la presente invención es un procedimiento de producción continua de poliéter-alcoholes, en el que

(a) al menos una amina aromática (AA) se añade de forma continua en un punto de dosificación D1 a una disposición R1 que comprende al menos un reactor de flujo en pistón (RFP) y/o una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres reactores de tanque con agitación continua (RTACs), y reacciona con al menos
50 un óxido de alquileo 1 (OA1) que se dosifica de manera continua en la disposición R1 en uno o más puntos de dosificación D2 para generar el producto intermedio (I), y posteriormente

(b) el producto intermedio (I) se transfiere de manera continua, preferentemente por medio de una bomba, en otra disposición R2 que comprende al menos un reactor adicional, y reacciona con al menos un óxido de

alquileo 2 (OA2) en presencia de al menos un compuesto de amina (CA), que preferentemente se añade de manera continua.

5 Otros objetos de la presente invención son un poliol de poliéter, que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención, y un procedimiento de producción de un poliuretano, en el que al menos un poliéter-alcohol, que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención, reacciona con al menos un di- o poliisocianato, opcionalmente en presencia de un agente de soplado.

En una realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en una cascada de dos reactores de tanque con agitación continua (RTACs).

10 En otra realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en una cascada de tres RTACs; en una realización adicional del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en una cascada de cuatro RTACs.

En otra realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) comprende una cascada de al menos cinco RTACs.

15 En una realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en un reactor de flujo en pistón (RFP). En otra realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en dos RFPs; en una realización adicional del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en tres RFPs.

En otra realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) comprende al menos cuatro RFPs.

20 En una realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en un reactor de flujo en pistón (RFP) y un reactor de tanque con agitación continua (RTAC).

25 En otra realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en un RFP y una cascada de dos reactores de tanque con agitación continua (RTACs); en una realización adicional del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en un RFP y una cascada de tres reactores de tanque con agitación continua (RTACs).

En una realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en dos reactores de flujo en pistón (RFPs) y un reactor de tanque con agitación continua (RTAC).

30 En otra realización del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en dos reactores de flujo en pistón (RFPs) y una cascada de dos reactores de tanque con agitación continua (RTACs); en una realización adicional del procedimiento de la invención, la disposición R1 en la etapa (a) consiste en dos RFPs y una cascada de tres reactores de tanque con agitación continua (RTACs).

Al igual que las aminas aromáticas (AA), en principio es posible usar todas las aminas aromáticas conocidas que tienen al menos uno, preferentemente al menos dos y en particular preferentemente dos grupos amino. Los grupos amino son generalmente grupos amino primarios.

35 En una realización preferente del procedimiento de la invención, las aminas aromáticas se seleccionan entre el grupo que consiste en anilina, TDA, MDA y p-MDA, en particular preferentemente entre el grupo que consiste en TDA y p-MDA. En particular, se usa TDA.

40 Cuando se usa TDA, es posible usar todos los isómeros, solos o en cualquier mezcla entre ellos. En particular, es posible usar 2,4-TDA, 2,6-TDA, mezclas de 2,4-TDA y 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA, mezclas de 3,4-TDA y 2,3-TDA, y también mezclas de todos los isómeros mencionados.

45 2,3-TDA y 3,4-TDA también se denominan frecuentemente orto-TDA o TDA vicinal (TDA-vic, también denominado TDAv). Los dos términos se usan como sinónimos. La TDA puede ser exclusivamente TDA vicinal. En una realización particularmente preferente del procedimiento de la invención, la TDA comprende al menos 90 % en peso, en particular preferentemente al menos 95 % en peso y en particular al menos 98 % en peso, en cada caso basándose en el peso de la TDA, de la TDA vicinal.

En una realización preferente del procedimiento de la invención, la relación de isómeros en TDA-vic está en el intervalo de 50 a 70 % en peso de 3,4-TDA y de 30 a 50 % en peso de 2,3-TDA, basándose en la suma del peso de ambos isómeros de TDA.

En una realización adicional de la invención, las aminas aromáticas AA pueden usarse en combinación con otros compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos hacia grupos isocianato. Estos compuestos son preferentemente alcoholes o aminoalcoholes que tienen un peso molecular de 40-400 g/mol, en particular 60-120 g/mol, y de 1 a 8, preferentemente 2 o 3, grupos hidroxilo. Estos compuestos también se denominarán en lo sucesivo como co iniciadores.

En una realización, al menos un alcohol al menos difuncional AD se usa como co iniciador.

Los alcoholes al menos difuncionales AD se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol y productos de reacción de los mismos con óxidos de alquileo.

Los co iniciadores, como los alcoholes difuncionales AD, se usan preferentemente en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente de 0,1 a 10 % en peso, en particular de 0,1 a 5 % en peso, en cada caso basándose en la suma de los pesos de los componentes AA, AO1 y AD.

Sin embargo, se prefiere que no se usen alcoholes difuncionales AD adicionales como co iniciadores.

Como óxidos de alquileo OA1 y OA2, se da preferencia al uso exclusivo de óxido de propileno. Para aplicaciones individuales, puede resultar ventajoso que se use adicionalmente una pequeña cantidad de óxido de etileno. Preferentemente, la proporción de óxido de etileno no debe superar el 10 % en peso. El contenido de óxido de etileno está, en la presente realización, preferentemente en el intervalo de > 0 a 10 % en peso, en particular preferentemente de > 0 a 5 % en peso y en particular de > 0 a 2 % en peso, en cada caso basándose en el peso de los óxidos de alquileo OA1 y OA2.

Si se usa óxido de etileno, se puede añadir como un bloque o como una mezcla con óxido de propileno. Cuando se añade como un bloque, la reacción de adición se produce preferentemente sin catalizar al comienzo de la reacción. La adición de mezclas también se puede llevar a cabo durante toda la reacción.

El compuesto de amina CA en la etapa (b) puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria. Además, se pueden usar aminas alifáticas o aromáticas. En el caso de aminas alifáticas, se prefieren aminas terciarias; sin embargo, también se pueden usar aminas alifáticas primarias y/o secundarias. Las aminas también incluyen aminoalcoholes. En una realización del procedimiento de la invención, las aminas pueden ser compuestos heterocíclicos aromáticos que tienen al menos uno, preferentemente al menos dos átomos de nitrógeno en el anillo.

Las aminas usadas como compuestos de amina CA se seleccionan preferentemente entre el grupo que consiste en trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N'-dimetiletanolamina, N,N'-dimetilciclohexilamina, dimetiletilamina, dimetilbutilamina, N,N'-dimetilaniлина, 4-dimetilaminopiridina, N,N'-dimetilbencilamina, piridina, imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 1-hidroxi-propilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, N-fenilimidazol, 2-fenilimidazol, 4-fenilimidazol, guanidina, guanidinas alquiladas, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno, 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. Los compuestos de amina CA se pueden usar solos o en cualquier mezcla entre ellos.

En una realización de la invención, el compuesto de amina alifática CA se selecciona entre el grupo que consiste en N,N'-dimetiletanolamina, trimetilamina, trietilamina, dimetiletilamina, N,N'-dimetilciclohexilamina.

En la invención, al menos uno, preferentemente la totalidad de los al menos un compuesto de amina CA se selecciona(n) entre el grupo que consiste en imidazoles, por ejemplo, N-metilimidazol u otros derivados de imidazol sustituidos con alquilo.

Más preferentemente, se usa imidazol no sustituido.

El compuesto de amina CA se usa preferentemente en una cantidad de 0,1-1,0 % en masa basándose en la masa total del producto final. Esta cantidad es particularmente preferente cuando se usan aminas alifáticas.

Los compuestos de amina CA heterocíclica, los imidazoles, se usan preferentemente en una cantidad de 0,01 a 0,5 % en masa basándose en la masa total del producto final.

En una realización preferente, el compuesto de amina CA se añade de forma continua en la etapa (b).

Los poliéter-alcoholes que pueden obtenerse mediante el procedimiento continuo de la invención se pueden usar para producir poliuretanos, en particular espuma rígida de poliuretanos, haciéndolos reaccionar con al menos un di- o poliisocianato, opcionalmente en presencia de al menos un agente de soplado.

Las aplicaciones típicas para las espumas rígidas de poliuretano son, entre otros, electrodomésticos, por ejemplo, aislamiento para refrigeradores y materiales aislantes para el hogar.

Algunos dibujos se añaden para mostrar ciertas realizaciones preferentes de la presente invención. En estos dibujos, "OA" denota óxido de alquileo, AA significa "amina aromática", "I" denota producto intermedio I, y "M" representa un "motor" (motor agitador).

La Figura 1 ilustra ciertas realizaciones de la presente invención en las que al menos se usan dos reactores de tanque con agitación continua (RTACs), pero no reactores de flujo en pistón (RFPs) para la etapa (a) del procedimiento según la reivindicación 1.

- 5 La Figura 2 ilustra ciertas realizaciones de la presente invención en las que al menos se usan un RFP, pero no RTACs para la etapa (a) del procedimiento según la reivindicación 1.

La Figura 3 ilustra ciertas realizaciones de la presente invención en las que se usa una combinación de RFPs y RTACs para la etapa (a) del procedimiento según la reivindicación 1.

- 10 Los siguientes ejemplos ilustran algunos aspectos de la presente invención. No tienen por objeto limitar el alcance de las reivindicaciones de ninguna manera.

En los siguientes ejemplos, el contenido de TDA residual se midió de la siguiente manera.

- 15 El contenido de TDA se determinó por cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 7890 equipado con un inyector fraccionado/no fraccionado y un detector de ionización de llama (DIL). Las condiciones por CG se describen a continuación:

Columna:	DB17, 30 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm de espesor de película
Gas portador:	helio
Flujo:	constante, 1,9 ml/min
Flujo dividido:	73 ml/min
Volumen de inyección:	1 µl
Temperatura de entrada:	250 °C
Temperatura del detector:	300 °C
Programa del horno:	temperatura inicial: 75 °C (4 minutos de espera) primera rampa: 150 °C (2 minutos de espera, velocidad: 10°/min) segunda rampa: 250 °C (30 minutos de espera, velocidad: 10°/min)

Se realizó una calibración convencional externa de nueve puntos para cada isómero de TDA (2,3-TDA, 3,4-TDA, 2,4-TDA y 2,6-TDA).

- 20 Para cada medición, se disolvieron 600 mg de solución patrón o de muestra en 2 ml de metanol. La concentración de soluciones patrón estaba en el intervalo de 5-1.000 ppm por isómero de TDA.

La cantidad de OP libre en el reactor se determina midiendo la densidad de la mezcla reactiva con un medidor de flujo másico Coriolis, calibrado con una solución no reactiva; además, la concentración se mide mediante mediciones por IRC (infrarrojo cercano), calibradas con una solución no reactiva.

25 1) Ejemplo comparativo

- La toluendiamina vicinal (TDAv) se bombeó de forma continua a un reactor de tanque con agitación continua (RTAC) a 140 °C con un tiempo de residencia de 1,5 h. Se añadieron 2,7 mol de óxido de propileno (OP) por mol de TDAv de manera continua al reactor. El OP libre en el RTAC era de 4,9 % en peso. El producto intermedio autocatalítico tenía un contenido de TDAv residual de 6,5 % en peso. El producto intermedio se bombeó a un RTAC a 140 °C con un tiempo de residencia de 6 h y un reactor de flujo en pistón (RFP) con un tiempo de residencia de 2 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añadieron otros 3,6 mol de OP por mol de TDAv al RTAC. El OP libre en el RTAC fue del 5,20% en peso. El poliol final tenía un valor OH de 423 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,17 % en peso.

2) Ejemplo comparativo

- 35 La TDAv fue bombeada de forma continua a un RTAC a 150 °C con un tiempo de residencia de 2,6 h. Se añadieron 2,7 mol de OP por mol de TDAv de forma continua al reactor. El OP libre en el RTAC fue del 3,5 % en peso. El producto intermedio autocatalítico tenía un contenido de TDAv residual de 6,8 % en peso. El producto intermedio se bombeó a un RTAC a 140 °C con un tiempo de residencia de 6 h y un RFP con un tiempo de residencia de 2 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añadieron otros 3,6 mol de OP por mol de TDAv al RTAC. El OP libre en el RTAC fue del 4,5 % en peso. El poliol final tenía un valor OH de 427 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,23 % en peso.

3) Ejemplo de la invención

- 45 La TDAv se bombea de manera continua a un reactor de flujo en pistón a 110 °C con un tiempo de residencia de 1,3

h. Se añaden de forma continua 2,35 mol de OP por mol de TDAv en 7 puntos de dosificación de tal manera que el OP libre en el reactor nunca excede el 15 % en peso. El OP libre a la salida del RFP no es detectable. El producto intermedio autocatalítico tiene un contenido de TDAv libre de 1,5 % en peso. El producto intermedio se bombea a una cascada de 2 RTACs a 130 °C con un tiempo de residencia de 4 h y 2 h y un RFP con un tiempo de residencia de 4 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añaden otros 3,6 mol de OP por mol de TDAv al primer RTAC. El OP libre en el primer RTAC es del 10 % en peso y en el segundo RTAC del 6 % en peso. El polioliol final tiene un valor OH de 416 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,08 % en peso. Por lo tanto, está por debajo del límite de 1.000 ppm.

10 4) Ejemplo de la invención

La TDAv se bombea de manera continua a un reactor de flujo en pistón a 130 °C con un tiempo de residencia de 0,9 h. Se añaden de forma continua 2,55 mol de OP por mol de TDAv en 5 puntos de dosificación de tal manera que el OP libre en el reactor nunca exceda el 18 % en peso. El OP libre a la salida del RFP no es detectable. El producto intermedio autocatalítico tiene un contenido de TDAv libre de 0,6 % en peso. El producto intermedio se bombea a una cascada de 2 RTACs a 130 °C con un tiempo de residencia de 4 h y 2 h y un RFP con un tiempo de residencia de 4 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añaden otros 4 mol de OP por mol de TDAv al primer RTAC. El OP libre en el primer RTAC es del 10 % en peso y en el segundo RTAC del 6 % en peso. El polioliol final tiene un valor OH de 389 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,03 % en peso. Por lo tanto, está por debajo del límite de 1.000 ppm.

20 5) Ejemplo de la invención

La TDAv se bombea de manera continua en un reactor de flujo en pistón a 150 °C con un tiempo de residencia de 1 h. Se añaden de forma continua 2,4 mol de OP por mol de TDAv en 5 puntos de dosificación de tal manera que el OP libre en el reactor nunca exceda el 15 % en peso. El OP libre a la salida del RFP no es detectable. El producto intermedio autocatalítico tiene un contenido de TDAv libre de 1 % en peso. El producto intermedio se bombeó a una cascada de 2 RTACs a 130 °C con un tiempo de residencia de 4 h y 2 h y un RFP con un tiempo de residencia de 4 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añadieron otros 3,9 mol de OP por mol de TDAv al primer RTAC. El OP libre en el primer RTAC fue del 9,5 % en peso y en el segundo RTAC del 5,5 % en peso. El polioliol final tenía un valor OH de 410 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,04 % en peso. Por lo tanto, estaba por debajo del límite de 1.000 ppm.

30 6) Ejemplo de la invención

La TDAv se bombea de manera continua a una cascada de 3 RTACs a 140 °C con un tiempo de residencia de 0,25 h cada uno y un RFP con 0,3 h de tiempo de residencia. Se añaden 2,7 mol de OP por mol de TDAv divididos por igual entre los tres RTACs. El OP libre en el reactor nunca excede el 3 % en peso. El OP libre a la salida del RFP no es detectable. El producto intermedio autocatalítico tiene un contenido de TDAv libre de 1 % en peso. El producto intermedio se bombea a una cascada de 2 RTACs a 130 °C con un tiempo de residencia de 4 h y 2 h y un RFP con un tiempo de residencia de 4 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añaden otros 3,9 mol de OP por mol de TDAv al primer RTAC. El OP libre en el primer RTAC es del 10 % en peso y en el segundo RTAC del 6 % en peso. El polioliol final tiene un valor OH de 382 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,03 % en peso. Por lo tanto, está por debajo del límite de 1.000 ppm.

40 7) Ejemplo de la invención

La TDAv se bombea de manera continua a una cascada de 3 RTACs a 140 °C con un tiempo de residencia de 0,25 h cada uno y un RFP con un tiempo de residencia de 0,3 h. Se añaden 2,2 mol de OP y 0,5 moles de óxido de etileno (OE) por mol de TDAv divididos por igual entre los tres RTACs. El óxido de alquileno (OA) libre en el reactor nunca excede el 2,5 % en peso. El OA libre a la salida del RFP no es detectable. El producto intermedio autocatalítico tiene un contenido de TDAv libre de 0,9 % en peso. El producto intermedio se bombea a una cascada de 2 RTACs a 130 °C con un tiempo de residencia de 4 h y 2 h y un RFP con un tiempo de residencia de 4 h. El imidazol en solución acuosa como catalizador y se añaden otros 3,3 mol de OP por mol de TDAv al primer RTAC. El OP libre en el primer RTAC es de 8 % en peso y en el segundo RTAC de 4 % en peso. El polioliol final tiene un valor OH de 427 mg de KOH/g y un contenido de TDAv residual de 0,04 % en peso. Por lo tanto, está por debajo del límite de 1.000 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción continua de poliéter-alcoholes, en el que
 - (a) al menos una amina aromática (AA) se añade de forma continua a un punto de dosificación D1 a una disposición R1 que comprende al menos un reactor de flujo en pistón (RFP) y/o una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres reactores de tanque con agitación continua (RTAC), y reacciona con al menos un óxido de alquileno 1 (OA1) que se dosifica de forma continua en la disposición R1 en uno o más puntos de dosificación D2 para generar el producto intermedio (I), y posteriormente
 - (b) el producto intermedio (I) se transfiere de forma continua, preferentemente por medio de una bomba, en otra disposición R2 que comprende al menos un reactor adicional, y reacciona con al menos un óxido de alquileno 2 (OA2) en presencia de al menos un compuesto de amina (CA), que se añade preferentemente de forma continua, en el que al menos uno de al menos un compuesto de amina CA se selecciona entre el grupo que consiste en imidazoles.
2. Procedimiento de producción continua de poliéter-alcoholes según la reivindicación 1, en el que la etapa (a) implica una reacción autocatalítica.
3. Procedimiento de producción continua de poliéter-alcoholes según la reivindicación 1 o 2, en el que ningún compuesto adicional se añade en la etapa (a), además de al menos una amina aromática (AA) y al menos un óxido de alquileno 1 (OA1).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la disposición R1 en la etapa (a) consiste en una cascada de dos, preferentemente tres, más preferentemente cuatro, incluso más preferentemente cinco, reactores de tanque con agitación continua (RTACs).
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la disposición R1 en la etapa (a) consiste en un reactor de flujo en pistón, dos reactores de flujo en pistón o tres reactores de flujo en pistón.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la disposición R1 en la etapa (a) es una combinación de (i) al menos un reactor de flujo en pistón y (ii) un reactor de tanque con agitación continua (RTAC) o una cascada de al menos dos, preferentemente al menos tres, más preferentemente al menos cuatro, reactores de tanque con agitación continua.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que cada uno de los al menos un RFP y/o RTAC de la disposición R1 en la etapa (a) tiene al menos un punto de dosificación para el óxido de alquileno OA1.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la disposición R2 consiste en al menos un RTAC, preferentemente en una serie de RTACs o una combinación de RTACs con RFPs.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la etapa (b) se inicia cuando la cantidad de amina aromática (AA) libre en la etapa (a), como se determina mediante cromatografía de gases, es inferior al 2 % en peso, preferentemente 1,5 % en peso o menos, particularmente 1 % en peso o menos, en relación con la cantidad total del producto intermedio.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que al menos una amina aromática (AA), preferentemente todas las aminas aromáticas (AA), se selecciona(n) entre el grupo que consiste en aminas aromáticas que tienen al menos dos grupos amino, preferentemente al menos dos grupos amino primarios.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos una amina aromática (AA), preferentemente todas las aminas aromáticas (AA), es/son tolilendiamina (TDA).
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos una amina aromática (AA), preferentemente todas las aminas aromáticas (AA), es/son TDA-vic.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la relación de isómeros en TDA-vic está en el intervalo de 50 a 70 % en peso de 3,4-TDA y de 30 a 50 % en peso de 2,3-TDA, basándose en la suma del peso de ambos isómeros de TDA.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que, además de la al menos una amina aromática (AA), al menos un alcohol al menos difuncional (AD) se añade de forma continua en la etapa (a).
15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que los alcoholes al menos difuncionales AD se usan en una

cantidad de 0,1 a 20 % en peso, preferentemente de 0,1 a 10 % en peso, basándose en la suma de pesos de los componentes AA, OA1 y AD.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, en el que al menos uno, preferentemente la totalidad de los alcoholes al menos difuncionales AD se selecciona(n) entre el grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerol y productos de reacción de los mismos con óxidos de alquileo.

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que ningún alcohol difuncional (AD) adicional se usa.

10 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que al menos un óxido de alquileo OA1, preferentemente todos los óxidos de alquileo OA1, se selecciona(n) entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, preferentemente mezclas que contienen óxido de propileno, incluso más preferentemente óxido de propileno, y/o en el que al menos un óxido de alquileo OA2, preferentemente todos los óxidos de alquileo OA2, se selecciona(n) entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, preferentemente mezclas que contienen óxido de propileno, incluso más preferentemente óxido de propileno.

15 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que el óxido de alquileo OA1 es el mismo que el óxido de alquileo OA2, o en el que el óxido de alquileo OA1 es diferente del óxido de alquileo OA2.

20 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que al menos un compuesto de amina CA en la etapa (b) tiene una actividad catalítica en la reacción del producto intermedio (I) y al menos un óxido de alquileo OA2.

20 21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la totalidad de los al menos un compuesto de amina CA se seleccionan entre el grupo que consiste en imidazoles, preferentemente imidazol.

25 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que los poliéter-alcoholes producidos tienen un índice de hidroxilo en el intervalo de 200 a 800 mg de KOH/g, preferentemente de 350 a 550 mg de KOH/g, en particular preferentemente de 350 a 470 mg KOH/g, y/o en el que los poliéter-alcoholes producidos tienen un contenido residual de amina aromática AA inferior a 1.000 ppm, preferentemente inferior a 900 ppm, más preferentemente inferior a 800 ppm, incluso más preferentemente inferior a 700 ppm, lo más preferentemente inferior a 600 ppm.

