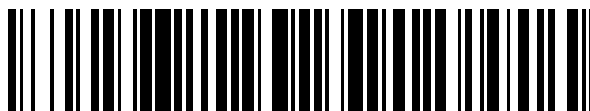


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 571**

51 Int. Cl.:  
**C08G 65/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09163083 .0**  
96 Fecha de presentación: **18.06.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2275470**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2011**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de óxidos de monohidroxipolialquileno**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.04.2012**

73 Titular/es:  
**BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:  
**Klumpe, Markus y**  
**Zipplies, Matthias**

74 Agente/Representante:  
**Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 379 571 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de óxidos de monohidroxipolialquileo.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de óxidos de monohidroxipolialquileo (MPO), que están sensiblemente exentos de dioles.

5 El procedimiento es apropiado para la obtención de mezclas de óxidos de monohidroxipolialquileo con una distribución de peso molecular oligomodal, que presentan al menos dos máximos, ascendiendo la diferencia de pesos molares medios de dos máximos a un 80 % hasta un 125 % de peso molar del componente con la máxima fracción en la mezcla, y ascendiendo los componentes a asignar a los máximos aislados respectivamente a 30 hasta 1000 veces el componente que se debe asignar al máximo con el siguiente peso molar más elevado. Son objeto de la invención procedimientos según la reivindicación 1.

De las sub-reivindicaciones y de la descripción se pueden extraer formas de ejecución preferentes.

15 Los óxidos de monohidroxipolialquileo de peso molecular elevado se emplean, entre otras, en gran cantidad en la obtención de agentes dispersantes y rectificadores de fluidez para materiales de construcción minerales. Tales poliéteres se esterifican habitualmente tras su obtención con un ácido carboxílico con insaturación olefínica, como ácido acrílico o ácido metacrílico. Estos ésteres se copolimerizan en un paso adicional con una pluralidad de posibles monómeros para dar el rectificador de fluidez deseado. Esto se describe, por ejemplo, en la EP 1 507 815 y en la EP 884 290.

20 Los óxidos de monohidroxipolialquileo se obtienen en general mediante polimerización con apertura de anillo de óxidos de alquileo con monoalcoholes como iniciador y catalizadores básicos. En este caso se forma en general una fracción significativa de productos secundarios con dos grupos OH libres, a continuación denominados dioles, a partir del óxido de alquileo y agua presente en la mezcla de reacción, o dioles ya presentes en la mezcla de reacción. El agua se puede introducir en la mezcla de reacción por diversas vías. De este modo, los materiales de partida empleados contienen ya frecuentemente cantidades menores de agua. Por ejemplo, si se emplean hidróxidos metálicos sólidos como catalizadores, se forma agua en la reacción del catalizador con los grupos 25 hidroxilo alcohólicos presentes. Una fuente no despreciable de agua está constituida además por residuos de la limpieza de depósitos de reacción.

30 La EP 965605 describe la limpieza de un reactor. A tal efecto se barre el mismo con agua, a continuación se sopla con nitrógeno, y seguidamente se calienta en vacío para el secado subsiguiente. En un segundo paso para la eliminación de agua se lava el reactor de nuevo con metanol y acetonitrilo, se sopla con nitrógeno, y se seca en vacío a temperatura elevada. Solo entonces el reactor está preparado para el etoxilado, que se lleva a cabo bajo empleo de metilato sódico sólido como catalizador.

La US 2006/0074200 describe el etoxilado de un alcohol iniciador bajo empleo de hidruro potásico en dietilenglicoldimetiléter, efectuándose antes de la reacción una limpieza del reactor con dietilenglicoldimetiléter.

35 La DE 10 2004 059489 describe el alcoxilado de un alcohol iniciador bajo empleo de un catalizador sólido básico, deshidratándose los componentes dispuestos para la reacción antes del alcoxilado a 80 hasta 90°C en vacío.

Era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento sencillo que fuera apropiado para obtener óxidos de monohidroxipolialquileo altamente puros, que estuvieran sensiblemente exentos de dioles. Se pretendía que el procedimiento funcionara independientemente del contenido en agua del catalizador empleado. Además, el procedimiento debía ser realizable de manera eficiente bajo aprovechamiento elevado de los dispositivos utilizados.

40 La tarea se solucionó mediante el procedimiento citado inicialmente para la obtención de MPO, que comprende la reacción de al menos un monoalcohol como iniciador con al menos un óxido de alquileo en presencia de al menos un catalizador básico, empleándose el catalizador como disolución en agua o alcohol, o en mezclas de disolventes, que contienen agua y/o alcohol.

Son objeto de la invención procedimientos según las reivindicaciones 1 a 9.

45 Como catalizador básico, en principio es apropiada cualquier base. Entre los catalizadores apropiados cuentan en especial aquellos que tienen un valor de  $pK_B$  menor que 4,5, preferentemente menor o igual que 1,74. El valor de  $pK_B$  es el logaritmo negativo decimal de la constante de disociación de bases. Se determina según procedimientos conocidos por el especialista. En especial, según la definición de uso común para el especialista son preferentes bases fuertes o muy fuertes, que se presentan en lo esencial completamente disociadas en disolución acuosa (véase, por ejemplo, Matthias Otto, Analytische Chemie, Wiley Verlag, 3ª edición 2006, páginas 51 y siguientes). Bases apropiadas pueden ser compuestos orgánicos o inorgánicos. Bases inorgánicas apropiadas son, por ejemplo, sales metálicas de ácidos inorgánicos u óxidos o hidróxidos metálicos. En una forma de ejecución preferente se emplean hidróxidos metálicos. Además son preferentes sales de ácidos inorgánicos con metales alcalinos o alcalinotérreos. Son especialmente preferentes hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos. Son muy 55 especialmente preferentes hidróxido sódico, hidróxido potásico o hidróxido de calcio. En especial es preferente

hidróxido potásico. Bases orgánicas apropiadas pueden ser iónicas o no iónicas, o tener carácter parcialmente iónico. En una forma de ejecución son bases apropiadas compuestos orgánicos sin componente metálico. En otra forma de ejecución se emplean compuestos organometálicos. En una forma de ejecución preferente, el catalizador es un alcoholato metálico. Son preferentes alcoholatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, son especialmente preferentes alcoholatos de sodio o potasio. Además son preferentes alcoholatos de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos. El empleo de alcoholatos aromáticos es posible, pero según la invención es menos preferente. Son especialmente preferentes alcoholatos de alcoholes lineales o ramificados, en especial aquellos de alcoholes con 1 a 5 átomos de carbono. Son muy especialmente preferentes metanolatos y etanolatos. En especial son preferentes metanolato sódico y metanolato potásico. Del mismo modo es posible emplear mezclas de diversos catalizadores.

Según la invención, el catalizador se emplea disuelto en agua o alcohol, o en mezclas de disolventes, que contienen agua y/o al menos un alcohol. En este caso, la fracción de agua y alcohol puede variar en amplios límites, pero la fracción de agua y/o alcohol en la mezcla de disolventes asciende al menos a un 10 %, de modo especialmente preferente al menos un 50 %, de modo muy especialmente preferente un 80 %. De modo especialmente preferente, el disolvente para el catalizador está constituido por agua o un alcohol en al menos un 80 %. Alcoholes preferentes son alcoholes lineales o ramificados, de modo especialmente preferente con uno a cinco átomos de carbono. Si la base es un alcoholato, convenientemente se emplea como disolvente de modo preferente el correspondiente alcohol. Formas de ejecución especialmente preferentes del procedimiento según la invención emplean disoluciones de hidróxido sódico o hidróxido potásico en agua, o disoluciones de metanolato sódico o metanolato potásico en metanol. De este modo, el catalizador no se emplea como producto sólido, sino como disolución, se puede añadir y dosificar de manera muy sencilla. El peligro de una dosificación errónea y de inhomogeneidades en la mezcla con los demás componentes se minimiza frente a productos sólidos. Además, las disoluciones de catalizador, en comparación con catalizadores sólidos, son inofensivas desde el punto de vista de higiene en el trabajo, ya que no forman polvo y se pueden almacenar, sin que se presenten aglomeraciones, compactados o similares.

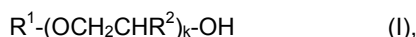
El procedimiento según la invención se puede realizar en un amplio intervalo para la concentración de bases. De modo preferente se trata de disoluciones con un contenido en base de un 1 a un 80 % en peso, preferentemente de un 5 a un 70 % en peso, de modo muy especialmente preferente de un 10 a un 60 % en peso, y en especial preferentemente de un 30 a un 50 %.

En el procedimiento según la invención, los iniciadores tienen la función de iniciar la reacción con los óxidos de alquileo. Como iniciadores son concebibles en principio todas las sustancias que pueden reaccionar con grupos epóxido bajo apertura de anillo. La cantidad molar empleada de iniciador en el procedimiento según la invención es generalmente reducida frente a la proporción molar de óxido de alquileo.

Según la invención se emplean como iniciadores monoalcoholes que no contienen esencialmente dioles. La fracción de dioles en el iniciador puede ascender, por ejemplo, a menos de 10000 ppm, pero por regla general asciende a menos de 4000 ppm. La fracción de dioles en el iniciador asciende preferentemente a menos de 1000 ppm. En el caso del iniciador se trata de monoéteres u oligoéteres, que están constituidos por uno o varios óxidos de alquileo. A tal efecto, en general son preferentes los mismos óxidos de alquileo que son preferentes también para la reacción con el iniciador para la obtención de MPAO. No obstante, no es esencial que en una reacción el iniciador esté constituido por los mismos óxidos de alquileo con los que se hace reaccionar el mismo. El iniciador contiene preferentemente una a 15 unidades óxido de alquileo iguales o diferentes. De modo especialmente preferente, el iniciador contiene una a cinco unidades óxido de alquileo, de modo muy especialmente preferente dos a tres unidades óxido de alquileo. Los iniciadores apropiados son conocidos en sí, o se pueden obtener por medio de métodos que son conocidos en sí por el especialista. Para la síntesis de iniciadores se hace reaccionar al menos un óxido de alquileo con al menos un monoalcohol, que es un monoalcohol alifático o aromático. Preferentemente se trata de un alcohol lineal o ramificado con uno a doce átomos de carbono, de modo especialmente preferente se trata de metanol, etanol, propanol o butanol. De modo especialmente preferente se trata de metanol. Para el procedimiento según la invención es igualmente posible emplear mezclas de diversos iniciadores.

En una forma de ejecución especial, el iniciador se obtuvo igualmente conforme a un procedimiento según la invención.

Como iniciadores se emplean compuestos o mezclas de compuestos de la fórmula general (I)



donde  $R^1$  significa un resto alifático o un resto aromático,

$R^2$  significa hidrógeno o un resto alifático o un resto aromático,

k significa un número entero de 1 a 15.

Preferentemente, k es un número entero de 1 a 5, de modo especialmente preferente, k es un número entero de 1 a 3.  $R^1$  es preferentemente un resto alifático, de modo especialmente preferente  $R^1$  es un resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 13 átomos de carbono, de modo muy especialmente preferente  $R^1$  es metilo, etilo, propilo, butilo o decilo, de modo especialmente preferente  $R^1$  es metilo.

$R^2$  es preferentemente hidrógeno o un resto alquilo. De modo especialmente preferente,  $R^2$  es H,  $-CH_3$  o  $-CH_2CH_3$ .

Según la invención, el iniciador o la mezcla de iniciadores se hace reaccionar con óxido de alquileo.

Oxidos de alquileo apropiados para la obtención de MPAO pueden ser líquidos o gaseosos bajo condiciones normales o bajo las condiciones de reacción. Pueden contener un grupo epoxi en posición terminal o media. Son preferentes óxidos de alquileo con grupo epóxido terminal. Los óxidos de alquileo apropiados pueden ser no substituidos, monosubstituidos o disubstituidos. Preferentemente son monosubstituidos o disubstituidos. Los óxidos de alquileo substituidos pueden portar uno o varios restos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos. Son preferentes óxidos de alquileo apropiados con una cadena de alquilo lineal o ramificada. En una forma de ejecución preferente, esta cadena de alquilo tiene uno a diez átomos de carbono, a modo de ejemplo uno a cinco átomos de carbono. Los óxidos de alquileo especialmente preferentes son seleccionados a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de n-butileno, óxido de iso-butileno, 1,2-epoxipentano, óxido de deceno y óxido de estireno. Los óxidos de alquileo se pueden emplear por separado o como mezcla de diferentes óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo empleados presentan un contenido en agua de menos de 300 ppm, de modo especialmente preferente menos de 50 ppm.

La adición de iniciador y catalizador puede tener lugar simultánea o sucesivamente. El orden de adición no es esencial generalmente según la invención.

Un paso de destilación se efectúa preferentemente antes de la adición de óxido de alquileo. Preferentemente se destila a temperaturas de 80 a 145°C, de modo especialmente preferente a 120 hasta 135°C. Habitualmente se aplica un vacío de destilación de 10 a 500 mar, preferentemente 60 a 200 mar, de modo especialmente preferente 150 a 170 mar. En una forma preferente de ejecución de la invención, el paso de destilación se lleva a cabo de tal manera que se calientan iniciador y catalizador con evacuación simultánea bajo vacío de destilación. Al alcanzar la temperatura de destilación, la mezcla se somete a las condiciones de destilación durante un cierto intervalo de tiempo. Este intervalo de tiempo puede ser corto, por ejemplo se puede situar por debajo de una hora. La duración de este intervalo de tiempo se ajusta, por ejemplo, a las condiciones marginales de instalación y a las sustancias de empleo aplicadas. Se puede adaptar correspondientemente por el especialista. Para la destilación puede ser razonable pasar sucesivamente fases con diferentes presiones y temperaturas. Las temperaturas de destilación y presiones se pueden mantener constantes durante un intervalo de tiempo, pero también se pueden controlar como gradientes, en los que la presión y/o la temperatura se aumentan o se reducen de manera constante. En el procedimiento reivindicado se destila no sólo la cantidad de agua presente en la mezcla de iniciador y disolución de catalizador, sino también una parte de iniciador dispuesto. Posiblemente, el iniciador actúa como agente de arrastre para eliminar de la mezcla dispuesta componentes no identificados que influyen desfavorablemente sobre el desarrollo de la reacción, y por ejemplo sobre el índice de color del producto. Se destila al menos un 0,1 % en peso de iniciador. En una forma de ejecución preferente, la destilación se ejecuta de tal manera que se destila una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso de alcohol iniciador dispuesto. Preferentemente se destila un 0,1 a un 25 % en peso, de modo especialmente preferente un 1 a un 20 % en peso. Por ejemplo, en una forma de ejecución se destila un 5 a un 15 % en peso de alcohol iniciador, en otra un 10 a un 20 % en peso. Una vez concluida la destilación, la mezcla de iniciador/catalizador contiene menos de 1000 ppm de agua. La destilación se lleva a cabo preferentemente de modo que en la mezcla están contenidas menos de 500 ppm o menos de 200 ppm de agua. En una forma de ejecución preferente, el iniciador destilado se puede reunir y emplear de nuevo.

La adición de óxido de alquileo se efectúa ventajosamente una vez concluida la destilación. Los óxidos de alquileo reaccionan con el iniciador dispuesto. Si los óxidos de alquileo empleados son gaseosos bajo condiciones normales, la adición se efectúa convenientemente bajo presión elevada. La adición de óxido de alquileo se efectúa preferentemente distribuida durante un intervalo de tiempo más largo, por ejemplo durante varias horas. En este caso, la adición se puede interrumpir y establecer de nuevo a continuación. Si se emplean diferentes óxidos de alquileo, éstos se pueden añadir como mezcla o sucesivamente. Una vez se ha añadido la cantidad total de óxido de alquileo, la mezcla de reacción se puede agitar aún hasta constancia de presión a temperatura ambiente, para garantizar una conversión lo más completa posible de óxido de alquileo. Mediante aplicación de vacío se pueden eliminar cantidades residuales de óxido de alquileo libre.

Una vez concluida la reacción, la mezcla de reacción se neutraliza generalmente con al menos un ácido. Opcionalmente se pueden añadir además estabilizadores u otros aditivos. Ácidos y otros aditivos se pueden añadir directamente una vez concluida la reacción, o en un momento posterior. Esto se puede efectuar en el mismo depósito en el que se llevó a cabo también la reacción, o en otro punto. A modo de ejemplo, la adición se puede llevar a cabo en otra caldera de agitación, o continuamente en un conducto tubular. Preferentemente se neutraliza en primer lugar, y se añaden aditivos adicionalmente en pasos sucesivos. Los ácidos apropiados para la neutralización de MPAO son en principio todos los ácidos orgánicos o inorgánicos. Ácidos apropiados tienen generalmente una acidez más elevada que los alcoholes obtenidos. El Pas del ácido respecto al de alcoholes generados mediante la neutralización presenta preferentemente una diferencia de al menos dos. Ácidos inorgánicos preferentes son, por ejemplo, ácido clorhídrico y ácido fosfórico. Además son preferentes ácidos orgánicos. Son muy especialmente preferentes ácido acético, ácido isononanoico, ácido láctico o ácido para-toluenosulfónico. También se pueden emplear mezclas de diferentes ácidos. Como estabilizadores se pueden emplear, por ejemplo, estabilizadores antisolares y de oxidación conocidos por el especialista. En especial éstos son fenoles y aminas con

impedimento estérico (HALS). Por ejemplo son preferentes 2,6-di-<sup>terc</sup>butil-4-metilfenol (BHT), para-metoxifenol, hidroquinona y fenoles con impedimento estérico, como se distribuyen, por ejemplo, bajo el nombre comercial Irgastab<sup>TM</sup> Pur, Irganox<sup>TM</sup> o Tinuvin<sup>TM</sup>. En caso dado, el estabilizador puede contener aún estabilizadores secundarios, como fosfitos o fosfonitos.

En una forma de ejecución de la invención, a los pasos de procedimiento citados anteriormente se antepone un paso de limpieza del reactor. Esto se puede llevar a cabo, por ejemplo, con vapor de agua o con agua líquida. En una forma de ejecución preferente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo sin que el reactor se someta a una limpieza tras la descarga de la mezcla de reacción de la partida de producción precedente. La capacidad útil del reactor se aumenta claramente pudiéndose llevar a cabo el procedimiento según la invención sin pasos de limpieza entre las partidas de producción. Además, mediante el ahorro de disolventes para el barrido, que se pueden emplear además en forma anhidra con frecuencia, se pueden ahorrar costes, y se puede mejorar el balance de desechos del proceso. Si se lleva a cabo una limpieza del depósito de reacción, antes de la adición de componentes en el reactor se encuentra aún hasta un 2 % en peso de capacidad del reactor de MPAO de la carga de producción precedente. Las propiedades de los productos obtenidos de este modo respecto a contenido en diol, peso molecular medio, índice de color y viscosidad, y propiedades reológicas, son comparables a las de aquellos antes de cuya obtención se ha purificado el reactor, y que tienen un peso molecular medio comparable. El procedimiento con este rasgo es preferente para polímeros con un peso molecular medio de 300 a 20000 g/mol, de modo especialmente preferente de 500 a 10000 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 750 a 8000 g/mol, en especial preferentemente de 10000 a 5000 g/mol. El procedimiento según la invención es apropiado para la obtención de mezclas de MPAO que muestran distribuciones de peso molecular oligomodales, que presentan al menos dos máximos. Las mezclas de MPAO contienen un producto principal cuya fracción es claramente más elevada que la de los demás componentes polímeros. La diferencia de peso molar respecto al siguiente máximo superior y al siguiente máximo inferior asciende generalmente de un 80 % a un 125 %, preferentemente de un 90 % a un 115 % de peso molar de componente con la máxima fracción en la mezcla. El contenido de los componentes a asignar a los máximos aislados asciende respectivamente a 30 hasta 1000 veces, preferentemente 50 a 500 veces, de modo especialmente preferente de 75 a 200 veces el componente que se asigna al máximo con el siguiente peso molar superior. Las mezclas de MPAO tienen propiedades comparables en relación con propiedades reológicas y contenido en diol, como mezclas de MPAO con distribuciones de peso molecular monomodal, con el mismo peso molar promedio, aunque las presentes mezclas tienen una fracción de polímeros con un peso molecular claramente más elevado. A tal efecto presentan algunas ventajas adicionales. De este modo, son muy características las distribuciones de polímero exactas. Las mezclas de MPAO muestran una huella digital específica de instalación. De este modo se puede facilitar un control de calidad de productos al poderse asignar posteriormente cargas de producción aisladas a productores aislados, e incluso instalaciones de producción aisladas, en caso dado incluso a campañas de producción aisladas.

Los óxidos de monohidroxipolialquilenos MPAO, que se han obtenido conforme al procedimiento según la invención, presentan un contenido en diol de un máximo de 10000 ppm, de modo especialmente preferente de un máximo de 6000 ppm, de modo muy especialmente preferente de un máximo de 4000 ppm, en especial preferentemente de 3000 ppm. Estos pueden estar constituidos por un óxido de alquilenos, o se puede tratar de copolímeros de diferentes óxidos de alquilenos. En el caso de los copolímeros se puede tratar de copolímeros estadísticos o de copolímeros en bloques. Los MPAO comprenden preferentemente hasta 4000 unidades óxido de alquilenos, de modo especialmente preferente 10 a 200, de modo muy especialmente preferente 15 a 100, y en especial preferentemente 20 a 50. El índice de OH de los polímeros se determina según DIN 53240, y se puede convertir en el peso molecular medio por el especialista. MPAO que están constituidos sólo por óxido de etileno tienen, por ejemplo, un peso molecular medio de 300 a 20000 g/mol, preferentemente de 500 a 10000, de modo especialmente preferente de 750 a 8000 g/mol, en especial preferentemente de 1000 a 5000 g/mol.

El peso molecular de MPAO se puede controlar y reproducir muy convenientemente conforme al procedimiento según la invención. Si el procedimiento según la invención se lleva a cabo varias veces sucesivamente, los índices de OH muestran únicamente una anchura de oscilación reducida. Para productos que contienen exclusivamente óxido de etileno como óxido de alquilenos, los índices de OH oscilan, por ejemplo, como máximo en 2,0 mg de KOH/100 g, preferentemente 1,0 mg, de modo especialmente preferente en 0,7 mg, y muy especialmente 0,5 mg de KOH/100 g.

Los contenidos en diol de los MPAO se distribuyen únicamente con una desviación standard de un máximo de 2500 ppm.

Los polímeros conforme al procedimiento según la invención son apropiados para la reacción subsiguiente para la aplicación en emulsionantes, agentes dispersantes y rectificadores de fluidez para materiales de construcción minerales. Se debe entender por materiales de construcción minerales en especial preparados que contienen como componentes esenciales agentes aglutinantes minerales, como cal, yeso y/o en especial cemento, así como arenas, guijarros, minerales fracturados, u otras cargas que sirven como áridos, como por ejemplo fibras naturales o sintéticas.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos explicarán las propiedades de esta invención, pero sin limitarla.

En este documento, si no se indica lo contrario, se entiende por "partes", porcentaje o ppm, partes en peso.

La determinación del contenido en diol se efectuó mediante cromatografía líquida a través de HPLC. A tal efecto se derivatizaron los grupos OH libres de productos mediante reacción con un exceso de isocianato de fenilo. La separación cromatográfica se efectúa entonces por medio de una bomba de HPLC de tipo Varian® 9012 en una columna de gel de sílice de tipo Intersil ODS-3 (5µm 150\*4mm). La detección se efectuó con un detector UV de tipo Varian® 9050. El índice de OH se determinó según DIN 53240 mediante esterificado de los grupos OH con anhídrido de ácido acético y nueva titración de ácido acético no consumido. El peso molecular se determinó a partir del índice de OH determinado de este modo.

Obtención de monometiléter de polietilenglicol con un peso molecular medio de 1990 g/mol (MPAO 1)

- 10 En un reactor de agitación se dispusieron 1744 kg de monometiléter de dietilenglicol y 55,3 kg de una disolución al 45 % de hidróxido potásico en agua. La mezcla se calentó a hasta 125°C en 30 min en vacío (90 mbar), y a continuación se suprimió el vacío con nitrógeno. Seguidamente se introdujeron con dosificación 24137 kg de óxido de etileno a una temperatura de 150°C y una presión de un máximo de 5,2 bar. Una vez efectuada la dosificación se neutralizó el contenido del reactor mediante adición de 27,1 kg de ácido acético, y se vació el reactor.

- 15 Obtención de monometiléter de polietilenglicol con un peso molecular medio de 2900 g/mol (MPAO 2)

- En un reactor se dispusieron 1211 kg de monometiléter de dietilenglicol con 50,1 kg de hidróxido potásico al 45 % en peso. La mezcla se calentó a hasta 150°C en 30 min en vacío (90 mbar), y a continuación se suprimió el vacío con nitrógeno. Seguidamente se introdujeron 24669 kg de óxido de etileno a una temperatura de 150°C, y a una presión de un máximo de 5,6 bar. Una vez efectuada la dosificación se neutralizó el contenido del reactor mediante adición de 26,5 kg de ácido acético, y se vació el reactor. Durante el vaciado se dosificaron en la corriente de producto 2,2 kg de 2,6-di-<sup>terc</sup>butil-4-metilfenol tras la descarga de fondo.
- 20

Obtención de monometiléter de polietilenglicol con un peso molecular medio de 4700 g/mol (MPAO 3)

- En un reactor se dispusieron 796 kg de monometiléter de dietilenglicol en paralelo con 36,5 kg de hidróxido potásico al 45 % en peso. La mezcla se calentó a hasta 125°C en 30 min en vacío (90 mbar), y a continuación se suprimió el vacío con nitrógeno. Seguidamente se introdujeron con dosificación 25698 kg de óxido de etileno a una temperatura de 150°C y una presión de un máximo de 5,1 bar. Una vez efectuada la dosificación se neutralizó el contenido del reactor mediante adición de 27,1 kg de ácido acético, y se vació el reactor.
- 25

### Ejemplo 1

- Se realizaron los monometiléteres de polietilenglicol MPAO 1 a 3 en el orden indicado en la tabla 1, en el mismo reactor. El reactor no se sometió a limpieza entre los experimentos aislados. Se alcanzaron los valores analíticos indicados en la tabla 1.
- 30

Tabla 1

Ej.	Producto	Índice de OH [mg de KOH/100 g]	Contenido en diol [% en peso]
1.1	MPAO 2	19,7	0,1
1.2	MPAO 2	19,8	0,2
1.3	MPAO 2	19,1	0,2
1.4	MPAO 1	27,1	0,2
1.5	MPAO 3	12,3	0,3

### Ejemplo 2

- Se realizaron los monometiléteres de polietilenglicol MPAO 1 a 3 en el orden indicado en la tabla 2, en el mismo reactor. El reactor no se sometió a limpieza entre los experimentos aislados. Se alcanzaron los valores analíticos indicados en la tabla 2.
- 35

Tabla 2

Ej.	Producto	Indice de OH [mg de KOH/100 g]	Contenido en diol [% en peso]
2.1	MPAO 1	28,2	0,1
2.2	MPAO 1	28,0	0,5
2.3	MPAO 1	28,4	0,4
2.4	MPAO 1	29,0	0,6
2.5	MPAO 3	11,4	0,3

**Ejemplo 3**

Se obtuvo MPAO 2 cinco veces en el mismo reactor. El reactor no se sometió a limpieza entre los experimentos aislados. Se alcanzaron los valores analíticos indicados en la tabla 2.

Tabla 3

Ej.	Producto	Indice de OH [mg de KOH/100 g]	Contenido en diol [% en peso]
3.1	MPAO 2	19,3	0,1
3.2	MPAO 2	19,4	0,3
3.3	MPAO 2	19,3	0,2
3.4	MPAO 2	19,9	0,3
3.5	MPAO 2	19,1	0,3

**Ejemplo 4**

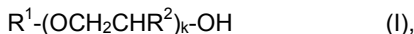
Se obtuvieron MPAO 1 a 3 en cualquier orden un total de 136 veces en el mismo reactor, interrumpiéndose la secuencia de partidas de MPAO por uno total de 94 limpiezas con agua y/o vapor de agua, y en cualquier orden, de modo que se obtuvieron entre una y ocho partidas de MPAO sucesivamente sin interrupción. En este caso se alcanzaron los siguientes valores analíticos y amplitudes de oscilación promedio:

Tabla 4

Producto	Ø índice de OH [mg de KOH/100 g]	± (OHZ) [mg de KOH/100 g]	Ø contenido en diol [ppm]	± (contenido en diol) [ppm]
MPAO 1	28,61	1,38	3950	2206
MPAO 2	19,22	0,42	2807	1735
MPAO 3	12,15	1,75	3000	1788

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de óxidos de monohidroxipolialquileno (MPAO), que contienen un máximo de 10000 ppm de diol, que comprende reacción de compuestos o mezclas de compuestos de la fórmula general (I)



5 donde  $R^1$  significa un resto alifático o un resto aromático,

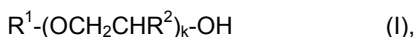
$R^2$  significa hidrógeno o un resto alifático o un resto aromático,

k significa un número entero de 1 a 15,

10 como iniciador con al menos un óxido de alquileo con un contenido en agua de menos de 300 ppm en presencia de al menos un catalizador básico, empleándose el catalizador como disolución en agua y/o alcohol, o en mezclas de de disolventes, que contienen al menos un 10 % en peso de agua y/o alcohol, disponiéndose iniciador y catalizador, sometiéndose la alimentación a una destilación hasta que ha destilado al menos un 0,1 % en peso de iniciador, y teniendo la mezcla de iniciador/catalizador un contenido en agua de menos de 1000 ppm una vez concluida la destilación.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, empleándose como catalizador un hidróxido metálico alcalino o metilato metálico alcalino.

3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, empleándose como iniciador un compuesto o mezclas de compuestos de la fórmula general I



donde  $R^1$  significa un resto alquilo con 1 a 13 átomos de carbono,

20  $R^2$  significa hidrógeno o un resto alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y

k significa un número entero de 1 a 5.

4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, siendo el iniciador monometiléter de dietilenglicol.

25 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, empleándose como óxido de alquileo óxido de etileno.

6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, conteniendo MPAO menos de 6000 ppm de dioles.

7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, comprendiendo MPAO 5 a 200 unidades óxido de alquileo.

30 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, conteniendo el reactor en la adición de iniciador y catalizador adicionalmente hasta un 2 % en peso del contenido del reactor máximo en MPAO, que se obtuvo según una de las reivindicaciones precedentes.

9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, obteniéndose el iniciador igualmente según una de las reivindicaciones precedentes.