

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 874**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10006324 .7**
96 Fecha de presentación: **18.06.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2267056**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.2010**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polioléteres de cadena corta a partir de iniciadores con un contenido ultra bajo mediante catálisis con DMC**

30 Prioridad:
23.06.2009 US 489522

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2012

73 Titular/es:
**Bayer MaterialScience LLC
100 Bayer Road
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:
**Pazos, Jose F.;
Browne, Edward P. y
Loveday, Anthony**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 382 874 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de polioléteres de cadena corta a partir de iniciadores con un contenido ultra bajo de agua mediante catálisis con DMC

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a la producción de polioléter y, más específicamente, a la producción de polioléteres de cadena corta a partir de moléculas iniciadoras con un contenido de agua ultra bajo acidificadas usando catálisis con cianuro de doble metal (DMC). La invención describe los polioléteres de cadena corta preparado por alcoxilación de un iniciador de contenido de agua ultra bajo acidificado en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal activado.

Antecedentes de la invención

10 La adición en continuo de iniciador en un procedimiento de preparación de polioxialquilenos-poliéteres con catalizadores de DMC se describe en el documento de patente de Estados Unidos 5.777.177. Este procedimiento añade en continuo al menos un iniciador a lo largo del procedimiento de preparación de un polioxialquilenos-poliol. También puede usarse un iniciador de partida en el procedimiento, pero no es necesario. Los iniciadores
15 adecuados para añadir en continuo en este procedimiento incluyen agua o polioles de bajo peso molecular que tienen uno o varios grupos hidroxilo y un peso molecular numérico promedio inferior a 300. Los polioxialquilenos-polioles preparados en el documento de patente 5.777.177 tienen pesos moleculares relativamente altos y, por lo tanto, índices de hidroxilo bajos.

20 La patente de Estados Unidos 5.689.012 divulga un procedimiento de preparación de polioxialquilenos-poliéteres usando catalizadores de DMC como catalizador de polioxialquilación y usando la adición en continuo de óxido de alquilenos junto con la adición en continuo de iniciador y catalizador a un reactor de oxialquilación en continuo. La mezcla catalizador/iniciador activada de Pazos y col., se agita y se calienta a 105 °C, y se destila por arrastre de vapor al vacío para eliminar trazas de agua del iniciador de triol. Todos los polioxialquilenos-polioles preparados tienen pesos moleculares relativamente altos y bajos índices de hidroxilo.

25 La patente de Estados Unidos 6.359.101 divulga un procedimiento de fabricación de polioléteres. Este procedimiento polimeriza un epóxido en presencia de un catalizador de DMC con un primer iniciador, añadiéndose en continuo al reactor el epóxido y el primer iniciador durante esta polimerización para formar un intermedio poliol y, después, se hace reaccionar epóxido adicional con el intermedio poliol para formar el polioléter. Los compuestos adecuados divulgados como primeros iniciadores para este procedimiento no son los iniciadores típicos en la
30 preparación de polioxialquilenos-polioles. En este procedimiento se tienen condiciones de reacción específicas y niveles de impureza.

La patente de Estados Unidos 6.835.801 se describe una mezcla de iniciador activado. Esta mezcla de iniciador activado que puede usarse para preparar polioxialquilenos-polioles y un procedimiento de preparación de una
35 mezcla de iniciador activada que está compuesta por un compuesto iniciador de peso molecular bajo. Esta invención elimina la necesidad de sintetizar de forma cara compuestos iniciadores de peso molecular alto mediante catálisis con KOH en un reactor especializado aparte.

La polioxialquilación directa de glicerina y de otros iniciadores de peso molecular bajo con un catalizador de DMC en un procedimiento CAOS (adición en continuo de iniciador) se describe en la patente de Estados Unidos 6.077.978. Este documento de patente describe iniciadores tales como glicerina que son sensibles a ácidos y
40 divulga que estos iniciadores deberían acidificarse (o tratarse de forma similar) antes de ser introducidos en el reactor ya que hay presencia de diversas impurezas en estos iniciadores que desactivan el catalizador de DMC. El efecto del agua de la corriente de alimentación del iniciador sobre la desactivación del catalizador no se menciona en la patente de Estados Unidos 6.077.978.

La solicitud de patente publicada de Estados Unidos Nº 2005/0209438 transferida legalmente, a nombre de Brown, describe la adición de ácido en una cantidad en exceso respecto a la que se necesita para la mera neutralización de la corriente de alimentación de producción de poliol para producir polioles de peso molecular bajo catalizados por DMC. Esta solicitud, sin embargo, no menciona la naturaleza higroscópica de iniciadores tales como glicerina.

La solicitud de patente publicada de Estados Unidos Nº 2008/0021191 en trámite transferida legalmente (Reese y col.) se refiere a un procedimiento de producción de polioxialquilenos-polioles que es tolerante a un contenido de
50 agua elevado. Este procedimiento es también un procedimiento de adición en continuo de iniciador (CAOS) catalizado por DMC. Los iniciadores de peso molecular bajo adecuados para este procedimiento son iniciadores no sensibles a ácidos que contienen de 200 ppm a 5.000 ppm de agua y están acidificados con 10 ppm a 2.000 ppm de al menos un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico. Todos los polioxialquilenos-polioles producidos mediante este procedimiento son polioles con pesos moleculares relativamente altos e índices de hidroxilo bajos.

55 Como saben los expertos en la técnica, materiales tales como glicerina son muy higroscópicos y difíciles de secar. Cuando se usa glicerina que no se ha sometido a destilación por arrastre de vapor, que tiene típicamente 500 - 1000 ppm de agua, en un procedimiento de adición en continuo de iniciador (CAOS) catalizado por DMC, el límite

superior del índice de hidroxilo es aproximadamente de 240. La desactivación del catalizador de DMC tiene lugar más allá de dicho punto. Por lo tanto, existe en la técnica la necesidad de un procedimiento de producción de polioléteres de cadena corta (es decir, polioles que tienen un índice de hidroxilo de más de 250 a 500) a partir de iniciadores higroscópicos tales como glicerina, sin desactivación del catalizador de DMC.

5 Sumario de la invención

En consecuencia, la presente invención proporciona un procedimiento de polioxialquilación de un iniciador que implica establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal, introducir en continuo al reactor al menos un óxido de alquileo y al menos un iniciador con contenido de agua ultra bajo acidificado, en el que el ácido comprende más de 100 ppm y el iniciador contiene menos de 200 ppm de agua, sobre la base del peso del iniciador, y recuperar un producto polioléter de peso molecular bajo oxialquilado. El procedimiento de la invención permite la producción de polioléteres de cadena corta que tienen índices de hidroxilo de más de 250 hasta 500 y preferentemente de 300 a 500, a partir de iniciadores higroscópicos tales como glicerina sin desactivación del catalizador de DMC.

Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención se harán patentes mediante la *Descripción detallada de la invención* dada a continuación.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describirá ahora con fines ilustrativos y no de limitación. Los pesos equivalentes y los pesos moleculares que se dan en el presente documento en daltons (Da) son pesos equivalentes numéricos promedio y pesos moleculares numéricos promedio, respectivamente, a menos que se indique lo contrario.

Tal como se usa en el presente documento, el término "polioléter" se refiere a un compuesto que contiene al menos un grupo éter y que contiene al menos un grupo hidroxilo.

La presente invención proporciona un procedimiento de polioxialquilación de un iniciador que implica establecer condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal, introducir en continuo al reactor al menos un óxido de alquileo y al menos un iniciador con contenido de agua ultra bajo acidificado, en el que el iniciador contiene más de 100 ppm de ácido y menos de 200 ppm de agua, sobre la base del peso del iniciador, y recuperar un producto poliéter de peso molecular bajo oxialquilado. La presente invención proporciona también un polioléter preparado estableciendo condiciones de oxialquilación en un reactor de oxialquilación en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC), introduciendo en continuo al reactor al menos un óxido de alquileo y al menos un iniciador con contenido de agua ultra bajo acidificado, en el que el iniciador contiene más de 100 ppm de ácido y menos de 200 ppm de agua, sobre la base del peso del iniciador, y recuperando el polioléter. Los polioléteres descritos en el presente documento tienen índices de hidroxilo de más de 250 a 500 mg de KOH/g y preferentemente de 300 a 500 mg de KOH/g.

En la presente invención, se ha encontrado inesperadamente que usando una corriente de alimentación de CAOS acidificada con un contenido de agua ultra bajo, es posible preparar polioléteres que tienen índices de hidroxilo altos (es decir, superiores a 250 mg de KOH/g) y que, por lo tanto, tienen pesos moleculares (numéricos promedio) bajos (Da). Más específicamente, estos polioléteres tienen índices de hidroxilo de más de 250 a 500 mg de KOH/g, y preferentemente de 300 á 500 mg de KOH/g. Además, la funcionalidad de estos polioléteres varía de 1 a 8, preferentemente de 1 a 6 y más preferentemente de 2 a 4. Según la presente invención, los polioléteres del presente documento pueden tener cualquier combinación de estos intervalos superiores e inferiores de funcionalidades.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "en continuo" significa una forma de adición de un reactivo relevante de tal modo que se mantenga una concentración eficaz del reactivo sustancialmente de forma continua. La adición de iniciador en continuo, por ejemplo, puede ser verdaderamente en continuo o puede ser en incrementos relativamente poco espaciados. No se desviaría del presente procedimiento la adición progresiva de un reactivo de tal modo que la concentración del material añadido disminuya a un nivel muy bajo (5 - 10 ppm) durante algún periodo anterior a la siguiente adición progresiva. La adición CAOS puede terminarse antes de completar la adición de óxido de alquileo como un procedimiento que disminuye la distribución de peso molecular del producto. El catalizador puede añadirse bien inicialmente o bien puede añadirse mediante adición progresiva. La adición progresiva de reactivo que no afecta sustancialmente la naturaleza del producto es todavía "en continuo", tal como se usa la expresión en el presente documento.

En el procedimiento de la invención se preparan polioxialquileo-polioléteres por oxialquilación del iniciador con contenido de agua ultra bajo acidificado en presencia de un catalizador de complejo de cianuro de doble metal activado. En procedimientos en lotes convencionales que usan catalizadores de DMC, se añade todo el iniciador inicialmente al reactor, se añade el catalizador de DMC y se añade un pequeño porcentaje de la alimentación de óxido de alquileo. Una caída significativa de la presión indica que el catalizador se ha activado. Alternativamente puede usarse una mezcla maestra preactivada de catalizador mezclado con iniciador. La temperatura del reactor se mantiene a entre 70 °C y 150 °C, y el resto del óxido de propileno se añade a presión relativamente baja, es decir, menos de 69 kPa (10 psig). En el procedimiento convencional, se usan iniciadores oligoméricos que tienen un peso

equivalente en el intervalo de 200-700 Da o superior.

En el procedimiento CAOS típico, la polioxilalquilación se realiza por adición de una pequeña cantidad de iniciador oligomérico junto con catalizador y óxido de alquileo inicial para la activación como en el procedimiento convencional. No obstante, en el procedimiento de adición en continuo de iniciador (CAOS), se añade en continuo iniciador de peso molecular bajo además de óxido de alquileo a lo largo del procedimiento de polioxilalquilación. El iniciador que se añade en continuo puede añadirse como una corriente aparte o, preferentemente, como una corriente de alimentación mixta. La cantidad de iniciador que se añade en continuo puede variar del 0,05 % en peso al 30 % en peso, sobre la base del peso total de las alimentaciones combinadas (es decir, el óxido de alquileo y el iniciador). En el procedimiento CAOS, la adición de los iniciadores de peso molecular bajo puede ser discontinua antes de la alimentación de óxido de alquileo como procedimiento para disminuir la distribución de peso molecular del producto. Otro procedimiento adecuado para reducir la polidispersidad del producto polioli es una etapa no-CAOS en la que se añade sólo óxido de alquileo.

En la patente de Estados Unidos 5.777.177 se divulgan detalles adicionales sobre la adición en continuo de iniciador, cuya descripción se incorpora al presente documento por referencia.

Los compuestos iniciadores adecuados para añadir en continuo según la presente invención incluyen iniciadores de peso molecular bajo que contienen uno o varios grupos OH. Más específicamente, estos compuestos iniciadores tienen típicamente funcionalidades de 1 a 8. Preferentemente, la funcionalidad de los compuestos iniciadores varía de 1 a 6 y, más preferentemente, de 2 a 4. Según la presente invención, cualquier combinación de estos intervalos de funcionalidades superiores e inferiores son adecuados para los compuestos iniciadores del presente documento. Los ejemplos de compuestos iniciadores adecuados incluyen metanol, etano, propanol, butanol, glicerina, diglicerol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etc.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "contenido de agua ultra bajo" con respecto al iniciador significa un iniciador que tiene un contenido de agua inferior a 200 ppm, más preferentemente inferior a 150 ppm y del modo más preferente de 120 ppm o inferior.

Aunque virtualmente cualquier ácido orgánico o inorgánico es adecuado para su uso en el procedimiento de la presente invención, los ácidos útiles incluyen, pero no están limitados a, los ácidos minerales y los ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos y otros ácidos. Es preferente el ácido fosfórico como ácido mineral, mientras que el ácido cítrico y los ácidos 1,3,5-benceno-tricarboxílicos pueden ser útiles como ácidos orgánicos. Los derivados de ácidos que son reactivos con bases, tales como cloruros de ácidos y anhídridos de ácidos y similares también son útiles. También pueden usarse ácidos orgánicos tales como ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos, por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, y similares. Los ejemplos de ácidos minerales que son adecuados incluyen ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido sulfúrico, entre otros, mientras que los ácidos carboxílicos útiles o sus derivados acidificados incluyen ácido fórmico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, cloruro de adipóilo, anhídrido adípico y similares. Los precursores de ácidos inorgánicos tales como cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, cloruro de carbonilo, trióxido de azufre, cloruro de tionilo, pentóxido de fósforo, oxitricloruro de fósforo y similares se consideran ácidos minerales en el presente documento.

Tal como se divulga en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos 2005/0209438 transferida legalmente, la cantidad de ácido añadido al iniciador está en exceso con respecto a la necesaria para la mera neutralización de la glicerina, es decir, es superior a 100 ppm, más preferentemente la cantidad de ácido varía de más de 100 ppm a 2.000 ppm y del modo más preferente de 200 ppm a 300 ppm. El ácido puede añadirse al iniciador usado en el procedimiento de la presente invención en una cantidad que varía entre cualquier combinación de los valores indicados anteriormente, incluyendo los valores indicados.

En teoría, el límite superior de la cantidad de ácido añadido al iniciador está limitado solamente por el punto en el que empiezan a deteriorarse los resultados o propiedades del iniciador de polioliéter resultante.

En la versión en continuo del procedimiento CAOS, la reacción puede iniciarse usando un iniciador oligomérico, pero una vez comience se inicia en continuo mediante iniciador adicional. Estos compuestos iniciadores adicionales añadidos son los compuestos iniciadores de peso molecular bajo divulgados previamente en el presente documento. Se añade óxido de alquileo junto con iniciador con contenido de agua ultra bajo acidificado en varios puntos a lo largo del reactor que puede ser, por ejemplo, un reactor tubular ("adición de varios puntos"); también pueden usarse un reactor de tanque agitado continuamente (CSTR) o un reactor de remezcla. Los ejemplos de reactores tubulares adecuados para la presente invención incluyen los divulgados en la solicitud de patente publicada de Estados Unidos N° 2004/0260056, cuya divulgación se incorpora al presente documento por referencia.

Los óxidos de alquileo útiles en el procedimiento de la invención incluyen, pero no están limitados a, óxido de etileno, óxido de propileno, oxetano, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorohidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y los óxidos de alquileo superiores tales como los óxidos de α -alquileo C₅-C₃₀. También pueden usarse mezclas de estos alquilenos. Son preferentes óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno u otro óxido de alquileo. Pueden usarse también otros monómeros

polimerizables, por ejemplo anhídridos y otros monómeros tal como se divulga en los documentos de patente de Estados Unidos N° 3.404.109, 3.538.043 y 5.145.883, cuyas divulgaciones se incorporan al presente documento por referencia.

El procedimiento de la presente invención puede usar cualquier catalizador de cianuro bimetalico (DCM). Los catalizadores de complejos de cianuro de doble metal son complejos no estequiométricos de un agente complejante orgánico de peso molecular bajo y opcionalmente otros agentes complejantes con una sal de cianuro de doble metal, por ejemplo hexacianocobaltato de cinc. Los catalizadores de DMC adecuados son conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos de catalizadores de DMC incluyen los adecuados para la preparación de polioxialquileno-polioléteres de baja insaturación, tales como los divulgados en las patentes de Estados Unidos N° 3.427.256; 3.427.334; 3.427.335; 3.829.505; 4.472.560; 4.477.589 y 5.158.922, cuyas divulgaciones se incorporan al presente documento en su totalidad por referencia. Los catalizadores de DMC más preferentes en el procedimiento de la presente invención son los capaces de preparar polioléteres de insaturación "ultrabaja". Dichos catalizadores se describen en las patentes de Estados Unidos N° 5.470.813 y 5.482.908, 5.545.601, 5.712.216, 6.689.710 y 6.764.978, cuyas divulgaciones se incorporan al presente documento por referencia. Son particularmente preferentes en el procedimiento de la invención los catalizadores de hexacianocobaltato de cinc preparados usando los procedimientos descritos en las patentes de Estados Unidos 5.482.908 y 5.712.216, cuyas divulgaciones se incorporan en su totalidad al presente documento por referencia a las mismas.

La concentración de catalizador de DMC se elige de modo que se asegure un buen control de la reacción de polioxialquilación en las condiciones de reacción dadas. La concentración del catalizador se encuentra preferentemente en el intervalo del 0,0005 % en peso al 1 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,001 % en peso al 0,1 % en peso, del modo más preferente en el intervalo del 0,001 al 0,01 % en peso, sobre la base de la cantidad de polioléter que se desea producir. El catalizador de DMC puede estar presente en el procedimiento de la presente invención en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados.

Los polioléteres de cadena corta preparados mediante el procedimiento de la invención tienen un índice de hidroxilo de más de 250 a 500. Preferentemente, estos polioléteres tienen un índice de hidroxilo de al menos 300 y más preferentemente de al menos 350. El índice de hidroxilo de los polioléteres de cadena corta producidos por medio de la presente invención puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores mencionados.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente, pero no se pretende que esté limitada, con los ejemplos siguientes. Se entiende que todas las cantidades dadas en "partes" o "porcentajes" son en peso, a menos que se indique lo contrario. El catalizador usado en los Ejemplos fue un catalizador de cianuro de doble metal ("DCM") preparado según la patente de Estados Unidos 5.482.908.

Ejemplo 1

En este ejemplo se realizó el intento de producir un triol de óxido de propileno total de índice de hidroxilo de 350 mg de KOH/g usando glicerina que no se ha sometido a destilación por arrastre de vapor (es decir, que tiene un contenido de agua de 700 ppm).

Más específicamente, la glicerina que no se había sometido a destilación por arrastre de vapor que se usa en el Ejemplo 1 tenía un contenido de agua de 700 ppm y se acidificó con 240 ppm de ácido fosfórico.

Se cargó al reactor una carga de LHT-240 (2300 g). El LHT-240 es un triol que tiene un índice de hidroxilo de 240 y un peso molecular numérico promedio de 700 Da. A continuación se cargó un catalizador de hexacianocobaltato de cinc (150 ppm) en el reactor que contenía el LHT-240. El catalizador se activó alimentando una pequeña cantidad de óxido de propileno al reactor, seguido de calentamiento a 130 °C. Una caída de la presión después de varios minutos indicó que el catalizador se había activado. Una vez se activó el catalizador, se alimentaron al reactor dos corrientes diferentes (una corriente de óxido de propileno y una segunda corriente de glicerina no sometida a destilación por arrastre de vapor, cada una de ellas en continuo. La cantidad total de óxido de propileno fue de 12.475 g, que se alimentaron en continuo al reactor en un periodo de 5 horas. La cantidad total de glicerina no sometida a destilación por arrastre de vapor fue de 3.225 g, que se alimentaron en continuo al reactor en un periodo de 4 horas. De este modo, la corriente de alimentación de glicerina se detuvo una hora antes de detener la corriente de alimentación de óxido de propileno.

La presión del reactor alcanzó 275 kPa (40 psia) cerca del final del lote debido a que el catalizador perdió actividad, lo que dio como resultado mucho óxido de propileno no reaccionado. Le costó más de una hora al óxido de propileno residual presente en el reactor cocerse después de detener la alimentación del PO (óxido de propileno). Esto se considera inaceptable para un procedimiento comercial debido a que el catalizador estaba virtualmente desactivado.

Este ejemplo ilustra el efecto negativo de un iniciador añadido en continuo que contiene más de 500 ppm de agua sobre un catalizador de DMC en un procedimiento CAOS.

Ejemplo 2

5 Se repitieron en el Ejemplo 2 el proceso y las condiciones del Ejemplo 1 tal como se establecieron anteriormente, con la excepción de que la glicerina fue sometida a destilación por arrastre de vapor con nitrógeno para reducir el contenido de agua de 700 ppm a menos de 200 ppm. Como en el Ejemplo 1, la concentración de catalizador fue de 150 ppm y el tiempo de alimentación fue de 5 horas para el óxido de propileno y de 4 horas para la glicerina. De este modo, como en el Ejemplo 1, la corriente de alimentación de glicerina se detuvo una hora antes de detener la corriente de alimentación de óxido de propileno.

La glicerina del Ejemplo 2 contenía menos de 200 ppm de agua y se acidificó con 240 ppm de ácido fosfórico.

10 En el Ejemplo 2, la presión del reactor nunca alcanzó los 138 kPa (20 psia) y el catalizador mantuvo su actividad a lo largo del lote. El cocido del óxido de propileno no reaccionado después de interrumpir la corriente la alimentación fue muy rápido, lo que indicó que sólo había presencia de una pequeña cantidad de óxido de propileno no reaccionado y que el catalizador de DMC fue muy activo a lo largo del procedimiento.

El polioxialquilenol-poliol producido en el Ejemplo 2 fue un triol de óxido de propileno total que tenía un índice de hidroxilo de 350 mg de KOH/g.

15 Los siguientes ejemplos de la presente invención son con fines ilustrativos y no de limitación. Será patente para los expertos en la técnica que las realizaciones descritas en el presente documento se pueden modificar o revisar de diversas formas sin desviarse del espíritu y el alcance de la invención. El alcance de la invención debe medirse mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la polioxialquilación de un iniciador que comprende:

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

5 (b) introducir en continuo en el reactor al menos un óxido de alquileo y al menos un iniciador con un contenido de agua ultra bajo acidificado, en el que el iniciador contiene más de 100 ppm de ácido y menos de 200 ppm de agua, en la base al peso del iniciador; y

(c) recuperar el producto de bajo peso molecular oxialquilado, en el que dicho polioléter tiene un índice de hidroxilo de más de 250 a 500 mg de KOH/g.

10 **2.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, propanol, glicerina, diglicerol, poliglicerol, etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el iniciador se acidifica con un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácidos minerales, ácidos carboxílicos orgánicos, ácidos fosfónicos, ácidos sulfónicos y combinaciones de los mismos.

15 **4.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido cítrico, ácidos 1,3,5-benceno-tricarboxílicos, ácidos fosfónicos, ácido p-toluenosulfónico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácido cítrico, ácido acético, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, cloruro de adipoilo, anhídrido adípico, cloruro de tionilo, tricloruro de fósforo, cloruro de carbonilo, trióxido de azufre, cloruro de tionilo, pentóxido de fósforo, oxiclururo de fósforo y combinaciones de los mismos.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorohidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y óxidos de α -alquileo C₅-C₃₀.

20 **6.** Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende adicionalmente detener la introducción de dicho al menos un iniciador con un contenido de agua ultra bajo acidificado en el reactor en la etapa b) y continuar introduciendo al menos un óxido de alquileo en el reactor.