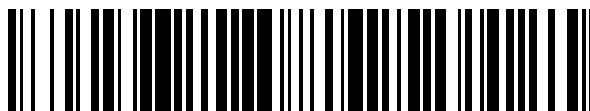


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 044**

51 Int. Cl.:
C08G 65/00 (2006.01)
C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07821852 .6**
96 Fecha de presentación: **25.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205658**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Método para la producción de polieteralcoholes a partir de indicadores insaturados con átomos activos de hidrógeno**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.09.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
GROSCH, Georg Heinrich;
ZIPPLIES, Matthias;
OSTROWSKI, Thomas;
ANNEN, Ulrich y
KLUMPE, Markus

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 387 044 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

Método para la producción de polieteralcoholes a partir de iniciadores insaturados con átomos activos de hidrógeno

La presente invención se refiere a un método para la producción de polieteralcoholes mediante reacción de por lo menos un óxido de alquileo con por lo menos un iniciador insaturado con por lo menos un átomo activo de hidrógeno por molécula bajo catálisis básica,

caracterizado porque se ejecuta la alcoxilación en por lo menos dos etapas,

donde en la etapa (I) se realiza la alcoxilación del o de los iniciadores con máximo 10 mol de óxido de alquileo por mol de iniciador con una concentración del catalizador de máximo 0,00415 mol de catalizador básico por mol de iniciador, y

en la etapa (II) y las, dado el caso, siguientes etapas se hace reaccionar el o los iniciadores alcoxilados de la etapa (I) con otro óxido de alquileo a una concentración del catalizador de por lo menos 0,015 mol del catalizador básico por mol de iniciador.

Los alcoholes alcoxilados se usan de manera muy versátil, por ejemplo como emulsificantes y como o para la producción de mejoradores de la fluidez en materiales de construcción como por ejemplo concreto. Ellos se producen comúnmente mediante alcoxilación de alcoholes.

EP 1,069,139 describe, además de la producción y empleo de dispersiones acuosa de polímeros, la producción de alil- o vinileteralcoholalcoxilatos mediante transformación de alil- o vinileteralcoholes (por ejemplo 4-hidroxibutilvinileter) bajo catálisis básica (metanolato de sodio como catalizador) con óxido de alquileo (óxido de etileno y/u óxido de propileno). La reacción del 4-hidroxibutilviniléter con óxido de alquileo ocurre en una etapa después de la adición de 0,2 mol de solución de metanolato como catalizador.

DE 100,20,670 describe derivados de organosiloxanilo modificados con polialquilenglicol, los cuales son obtenidos mediante reacción de organosiloxanos con vinileteralcoxilatos. Tales vinileteralcoxilatos son producidos así mismo mediante alcoxilación de vinileteralcoholes (hidroxibutilvinileter) bajo catálisis básica (0,2 mol de solución de metanolato).

En los escritos citados se describe que para la reacción con el óxido de alquileo, el iniciador insaturado está presente con una concentración relativamente alta de catalizador básico (0,459 mol de solución de metanolato de sodio por mol de vinileteralcohol). Elevadas concentraciones de catalizador básico conducen a una elevada velocidad de reacción del óxido de alquileo con el iniciador, lo cual es muy deseable por razones de rendimiento espacio-tiempo y con ello de la economía del método.

Sin embargo, las mediciones de calorimetría diferencial dinámica sobre mezclas de iniciadores sensibles como en particular alil- o vinileteralcoholes con catalizadores básicos, por ejemplo hidróxido o metanolato de sodio o potasio revelan que a elevadas concentraciones de catalizador (mayores a 0,07 mol de catalizador básico por mol de alcohol iniciador), éstas mezclas de alil- o vinileteralcoholes con los catalizadores básicos, ya a temperaturas arranque de 150 a 170°C muestran reacciones secundarias que son tan exotérmicas que conducen a estados incontrolables en el reactor.

En el marco de la presente invención se entiende por temperaturas de arranque, aquellas temperaturas a las cuales comienzan a ocurrir reacciones peligrosamente exotérmicas (más de 200 kJ/kg). Pueden determinarse las temperaturas de arranque ventajosamente mediante la calorimetría diferencial (DSC), por ejemplo mediante calorimetría diferencial dinámica. Puesto que tales temperaturas de arranque determinadas exhiben una dependencia frente a la velocidad de calentamiento de la calorimetría diferencial dinámica, las temperaturas de arranque mencionadas se refieren siempre a una velocidad de calentamiento de 2,5 K/min (o bien 2,5 °C/min).

Este hallazgo fue tanto más sorprendente puesto que los vinileteralcoholes son estabilizados por regla general con bases (por ejemplo KOH) y los vinileteralcoholes puros estabilizados con bases en las mediciones de calorimetría diferencial dinámica por regla general no muestran hasta 320 a 350°C estas reacciones secundarias.

Para garantizar la seguridad de una instalación de alcoxilación, debe operarse ésta de modo que la temperatura máxima que se puede alcanzar mediante la conducción de la reacción, la cual en el caso extremo puede tomar algún tiempo, está aproximadamente 100 °C por debajo de la temperatura de arranque más baja de una reacción secundaria exotérmica.

Para poder operar segura y al mismo tiempo económicamente una instalación de alcoxilación, la temperatura de arranque de la reacción secundaria no debería caer por debajo de 290°C.

Por consiguiente había el objetivo de encontrar un método para la reacción de compuestos insaturados, los cuales exhibieran por lo menos un átomo activo de hidrógeno por molécula, con óxidos de alquileo bajo catálisis básica, que fuera económico, por consiguiente permitiera altos rendimientos espacio-tiempo, y garantizara la seguridad de la instalación de producción.

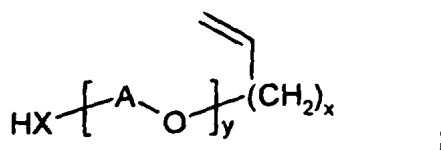
Una posible solución para hacer factible la alcoxilación de tales iniciadores sensibles, fue dotar la instalación de alcoxilación con enormes medidas de seguridad como por ejemplo depósitos de extinción. Por regla general un depósito de extinción es un gran contenedor de presión cuyo volumen es varias veces el de la carga que se va a producir y el cual siempre está lleno hasta un cierto porcentaje con agua u otro líquido. En el caso de que durante una alcoxilación la temperatura en el reactor alcance un valor por dentro de la zona de 100 K de la temperatura de arranque, se comprime el contenido del reactor en un tiempo muy corto mediante el sistema de seguridad en el contenedor de extinción y así se detiene la reacción no deseada. Sin embargo la instalación del depósito de extinción está ligada con elevadas inversiones y no siempre es posible en instalaciones existentes debido a limitaciones espaciales. Por regla general, tales medidas adicionales de seguridad son por consiguiente muy costosas.

El objetivo pudo ser logrado mediante el método definido al principio.

Los estudios muestran que las temperaturas de arranque para las peligrosas reacciones secundarias exotérmicas de los iniciadores insaturados catalizadas con bases muestran una dependencia con la concentración del catalizador básico en el iniciador.

En el método acorde con la invención para la producción de polieteralcoholes mediante reacción de por lo menos un óxido de alquileo con por lo menos un iniciador insaturado con por lo menos un átomo activo de hidrógeno por molécula bajo catálisis básica, se procede de modo que la alcoxilación es ejecutada en por lo menos dos etapas, por ejemplo dos a cuatro etapas, en particular dos etapas, donde en la etapa (I) se ejecuta la alcoxilación del o de los iniciadores con máximo 10 mol de óxido de alquileo por mol de iniciador con una concentración de catalizador de máximo 0,00415 mol de catalizador básico por mol de iniciador, y en la etapa (II) y las dado el caso subsiguientes etapas se transforman el o los iniciadores alcoxilados de la etapa (I) con otro óxido de alquileo a una concentración de catalizador de por lo menos 0,015 mol de catalizador básico por mol de iniciador.

En una forma de operar de la presente invención, se entienden por iniciadores, moléculas etilénicamente insaturadas con por lo menos un átomo activo de hidrógeno por molécula, en particular aminas y alcoholes con por lo menos un doble enlace etilénico por molécula. Preferiblemente se eligen iniciadores de eteraminas y eteralcoholes con por lo menos un doble enlace etilénico por molécula, por ejemplo de eteralcoholes de la fórmula general I



donde se definen las variables como sigue:

X es N-H o preferiblemente oxígeno,

x es un número entero en el rango de cero a cuatro, preferiblemente cero o uno,

y es cero o uno,

donde bien sea x o y son diferentes de cero

o x e y son ambos diferentes de cero,

A es elegido de entre grupos alquileo C₂-C₁₀, alquilo C₂-C₆ ramificado o preferiblemente lineal, por ejemplo CH(CH₃)-CH₂, [CH(CH₃)]₂, preferiblemente (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₇, (CH₂)₈, (CH₂)₉, (CH₂)₁₀, en particular lineal como (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₆, y (poli)óxidos de alquileo, en particular óxidos de polietileno, por ejemplo (CH₂)₂-O-(CH₂)₂, [(CH₂)₂-O]₂-(CH₂)₂, [(CH₂)₂-O]₃-(CH₂)₂, [(CH₂)₂-O]₄-(CH₂)₂,

ejemplos de compuestos preferidos de la fórmula I son alilalcohol, 2-hidroxiethylviniléter, 3-hidroxiethylviniléter, 4-hidroxiethylviniléter, 5-hidroxiethylviniléter, 6-hidroxiethylviniléter, dietilenglicolmonoviniléter, trietilenglicolmonoviniléter, 3-aminopropilviniléter o mezclas de ellos.

En una forma de operar de la presente invención se eligen iniciadores de entre alileteralcoholes o preferiblemente vinileteralcoholes. Se prefiere muy particularmente 4-hidroxiethylviniléter.

En una forma de operar de la presente invención se emplean varios iniciadores, los cuales son preferiblemente en cada caso compuestos de la fórmula general I. Sin embargo se prefiere ejecutar el método acorde con la invención con sólo un iniciador.

En otra forma de operar de la presente invención se emplea como iniciador una mezcla que contiene por lo menos 10 % en peso de por lo menos un compuesto de la fórmula general I y además hasta 90 % en peso de un alcohol o una amina sin doble enlace etilénico, por ejemplo un alcohol C₁-C₁₀ una amina C₁-C₁₀.

Bajo óxidos de alquileno en el marco de la presente invención pueden emplearse uno o varios óxidos de alquileno C₂-C₁₀. Como óxido de alquileno pueden emplearse preferiblemente óxido de butileno y en particular óxido de etileno u óxido de propileno, además se prefieren mezclas de óxido de etileno con óxido de propileno y/u óxido de butileno.

5 Cuando se emplean varios óxidos de de alquileno, pueden polimerizarse los óxidos de alquileno según las variantes de ejecución del método acorde con la invención, como bloque o distribuidos aleatoriamente sobre el iniciador.

10 En una forma de operar de la presente invención se emplea para la etapa (I) del método acorde con la invención el mismo óxido de alquileno que para la etapa (II) y dado el caso subsiguientes etapas. En otra forma de operar de la presente invención se emplea para la etapa (II) y dado el caso subsiguientes etapas del método acorde con la invención otro óxido de alquileno o bien mezcla de óxidos de alquileno diferente al de la etapa (I) del método acorde con la invención.

15 El método acorde con la invención es ejecutado en presencia de catalizador básico. Son adecuados compuestos básicos de metales alcalinotérreos y en particular compuestos básicos de metales alcalinos, por ejemplo óxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, hidróxidos de metales alcalinos, alcoholatos de metales alcalinotérreos y alcoholatos de metales alcalinos, en particular alcanolatos C₁-C₄ de metales alcalinos.

Se prefieren hidróxidos, óxidos y alcoholatos de sodio, potasio, rubidio y cesio así como calcio y magnesio.

Se prefieren particularmente hidróxidos y alcoholatos de sodio y potasio. Entre los alcoholatos se prefieren los metanolatos. Son particularmente preferidos el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metanolato de sodio y metanolato de potasio. También son adecuadas mezclas de dos o varios compuestos básicos de metales alcalinos.

20 En el método acorde con la invención en la etapa (I) reacciona el o los iniciadores con óxido de alquileno a una concentración de catalizador de máximo 0,00415 mol de catalizador básico por mol de iniciador y preferiblemente 0,00332 mol de catalizador básico por mol de iniciador.

En la etapa (I) del método acorde con la invención reacciona el o bien los iniciadores con 3 a 10, preferiblemente 4 a 8, particularmente preferido 5 a 7 mol de óxido de alquileno por mol de iniciador.

25 En una forma de operar de la presente invención se ejecuta la etapa (I) del método acorde con la invención a temperaturas de reacción de 110°C a 180°C, preferiblemente 120°C a 170°C, particularmente preferido 130°C a 160°C.

30 En una forma de operar de la presente invención se ejecuta la etapa (I) del método acorde con la invención a presión normal (1 bar). En otra forma de operar de la presente invención se ejecuta la etapa (I) del método acorde con la invención a elevada presión, por ejemplo a 1,01 a 20 bar.

Después de la ejecución de la etapa (I) del método acorde con la invención se obtienen iniciadores alcoxilados, denominados en el marco de la presente invención también como alcoxilatos de iniciador.

35 El alcoxilato de iniciador de la etapa (I) es transformado bajo catálisis básica a continuación de acuerdo con la invención en por lo menos otra etapa, por ejemplo en la etapa (II), con otro óxido de alquileno, el cual puede ser diferente o preferiblemente igual al óxido de alquileno de la etapa (I), donde se eleva la concentración de catalizador en el alcoxilato de iniciador de la etapa (I) a valores de por lo menos 0,015 mol del catalizador básico por mol de alcoxilato de iniciador, preferiblemente por lo menos 0,020 mol de catalizador básico por mol de alcoxilato de iniciador.

40 El alcoxilato de iniciador de la etapa (I) reacciona en ello con 3 a 200, preferiblemente 7 a 160, particularmente preferido 10 a 140 mol de óxido de alquileno por mol de alcoxilato de iniciador.

En una forma de operar de la presente invención, se ejecuta la etapa (II) y la(s) dado el caso subsiguiente(s) etapa(s) del método acorde con la invención a temperaturas de reacción de 110°C a 180°C, preferiblemente 120°C a 170°C, particularmente preferido 130°C a 160°C.

45 En una forma de operar de la presente invención se ejecuta la etapa (II) y la(s) dado el caso subsiguiente(s) etapa(s) del método acorde con la invención, a presión normal. En otra forma de operar de la presente invención se ejecuta la etapa (II) y la(s) dado el caso subsiguiente(s) etapa(s) del método acorde con la invención a presión elevada, por ejemplo a 1,01 a 10 bar.

50 Se encuentra que mediante la concentración del catalizador en la etapa (I) puede elevarse la temperatura de arranque de la reacción secundaria exotérmica a valores sobre 285°C, preferiblemente sobre 290°C, particularmente preferido sobre 300°C, en particular preferiblemente sobre 310°C. Estas concentraciones muy bajas de catalizador conducen a una velocidad de reacción fuertemente reducida, lo cual puede ser económicamente prohibitivo para el método.

En una forma de operar de la presente invención se añade en total por lo menos 0,015 mol de catalizador básico por mol de iniciador.

La característica acorde con la invención de varias etapas de la alcoxilación puede ser lograda en diferentes formas de operación.

- 5 Una de las formas de operación es hacer reaccionar con óxido de alquileo el iniciador con una baja concentración de catalizador en la primera etapa, después dosificar posteriormente el catalizador en el reactor y hacer reaccionar con óxido de alquileo la mezcla que se encuentra en el reactor nuevamente.

- 10 En una variante de esta forma de operación se ejecuta la primera etapa de la reacción y dado el caso una parte de las siguientes etapas en un reactor y se transfiere la mezcla de reacción entonces a otro reactor, en lo cual se ejecuta el resto de las etapas siguientes.

- 15 En otra forma de operar, se ejecuta la etapa (I) del método acorde con la invención en un reactor. El producto intermedio obtenido en ello, el alcoxilato de iniciador, es trasladado entonces a otro recipiente, por ejemplo un tanque y allí es almacenado. Para la realización de la segunda etapa se coloca en el reactor entonces como nuevo iniciador el alcoxilato de iniciador almacenado temporalmente en otro recipiente y se lleva a cabo la siguiente etapa (II) y dado el caso otras etapas del método acorde con la invención. Dado el caso se transfiere también el producto de la etapa (II) a otro recipiente, por ejemplo un tanque, y se almacena allí y sirve como iniciador para la reacción en una tercera etapa.

Es decir que las dos o más etapas de la reacción pueden tener lugar en el mismo reactor, pero no tienen que hacerlo necesariamente.

- 20 Los polieteralcoholes obtenidos mediante el método acorde con la invención se distinguen por una pureza mejorada.

Los polieteralcoholes obtenidos mediante el método acorde con la invención se emplean como o para la producción de mejoradores de fluidez de materiales de construcción, por ejemplo concreto.

Los subsiguientes ejemplos aclaran la invención en detalle, sin embargo sin limitarla.

Con frecuencia el catalizador básico es denominado también brevemente como base.

- 25 El número de hidroxilo fue determinado en cada caso según DIN 53240. Los datos de presión en mbar o bien bar se refieren siempre a la presión absoluta.

Ejemplos de comparación 1 - 4

- 30 En un aparato para la medición de calorimetría diferencial dinámica (Mettler TA 8000) se calentaron las cantidades indicadas en la tabla 1 de 4-hidroxibutilviniléter (HBVE), las cuales contenían la concentración indicada en la tabla 1 de catalizador básico, en un crisol V4A bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 2,5 K/min. En ello se encontraron las temperaturas de arranque y cantidades liberadas de calor indicadas en la tabla 1.

Tabla 1: Temperaturas de arranque de HBVE con catalizador básico

Masa HBVE [mg]	Catalizador básico	Concentración de base [mol de base por mol de HBVE]	Temperatura de arranque [°C]	Cantidad liberada de calor [J/g]
23,7	Metanolato de potasio	0,098	170	340
27,3	Metanolato de sodio	0,093	180	320
24,1	Hidróxido de sodio	0,091	185	350
28,7	Hidróxido de potasio	0,074	170	580

Ejemplos 5 - 8:

- 35 En un aparato para la medición de calorimetría diferencial dinámica (Mettler TA 8000) se calentaron las cantidades indicadas en la tabla 2 de 4-hidroxibutilviniléter (HBVE) o bien HBVE-etoxilato (HBVE + 5 EO), las cuales contenían la concentración indicada en la tabla 2 de metanolato de potasio como catalizador básico, en un crisol V4A bajo atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento de 2,5 K/min.

En ello se encontraron las temperaturas de arranque y cantidades de calor liberadas indicadas en la tabla 2.

Tabla 2: Temperaturas de arranque de HBVE o bien HBVE + 5 EO con catalizador básico

Material	Masa pesada [mg]	Concentración de base [mol de base por mol de HBVE]	Temperatura de arranque [°C]	de	Cantidad liberada de calor [J/g]
HBVE	19,8	0,0017	310		380
HBVE	21,8	0,0033	305		490
HBVE	21,5	0,0066	295		510
HBVE+5 EO	28,7	0,0912	295		690
EO: óxido de etileno					

Ejemplo 9:

5 Producción de HBVE + 22 EO con metanolato de potasio como catalizador:

En un reactor de 1 litro se colocaron 71,3 g de 4-hidroxibutilviniléter (HBVE) y 0,45 g de solución de metanolato de potasio (32 % en peso de metanolato de potasio en metanol) (0,0033 mol de base / mol HBVE).

10 Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces. A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

Al reactor así transformado en inerte se llevaron 135,2 g de óxido de etileno a 140°C. Después de un tiempo de detención de la reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se añadieron 2,95 g de solución de metanolato de potasio (32 % en peso de metanolato de potasio en metanol) (en total: 0,025 mol de base / mol HBVE).

15 A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

20 A 140°C se introdujeron en el reactor entonces otros 460,8 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de post-reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-9 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol, para estabilizar el PEA-9.

El número de hidroxilo de PEA-9 fue de 51,4 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 62,5 mm²/s (a 50°C).

Ejemplo 10: Producción de HBVE + 22 EO con metanolato de sodio como catalizador:

En un reactor de 1 litro se colocaron 71,3 g de 4-hidroxibutilviniléter y 0,48 g de solución de metanolato de sodio (30 % en peso de metanolato de sodio en metanol) (0,0043 mol de base / mol HBVE).

25 Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces. A continuación se calentó reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

30 Al reactor así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 135,2 g de óxido de etileno. Después de 30 min de reacción se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se añadieron 2,32 g de metanolato de sodio (30 % en peso de sodio en metanol) (en total: 0,025 mol de base / mol HBVE).

A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

35 A 140°C se llevaron al reactor entonces otros 460,8 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de post-reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-10 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-10.

El número hidroxilo de PEA-10 fue de 51,0 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 63,0 mm²/s (a 50°C).

Ejemplo 11: Producción de HBVE + 5 EO según la etapa (I) del método acorde con la invención (etapa (I) almacenado externamente):

5 Se colocaron en un reactor de 1 litro 231 g de 4-hidroxibutilviniléter y 1,44 g de solución de metanolato de potasio (32 % en peso de metanolato de potasio en metanol) (0,0033 mol de base / mol HBVE).

Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

10 Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 439 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de detención de la reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C, se redujo la presión y se descargó el PEA-11 así obtenido.

El número hidroxilo de PEA-11 fue de 166,9 mg KOH/g.

Ejemplo 12: Producción de HBVE + 22 EO:

15 En un reactor de 1 litro se colocaron 206 g de PEA-11 y se añadieron 2,95 g de solución de metanolato de potasio (32 % en peso de metanolato de potasio en metanol) (en total: 0,025 mol de base / mol HBVE).

Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces. A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

20 Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 464 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de post-reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-12 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-12.

El número hidroxilo de PEA-12 fue de 51,2 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 62,7 mm²/s (a 50°C).

25 **Ejemplo 13: Producción de HBVE + 5 EO según la etapa (I) del método acorde con la invención (etapa (I) conservado externamente)**

En un reactor de 1 litro se colocaron 231 g de 4-hidroxibutilviniléter y 1,54 g de solución de metanolato de sodio (30 % en peso de metanolato de sodio en metanol) (0,0043 mol de base / mol HBVE).

Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

30 A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 439 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de detención de la reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C, se redujo la presión y se descargó el PEA-13 así obtenido.

35 El número hidroxilo de PEA-13 fue de 167,1 mg KOH/g.

Ejemplo 14: Producción de HBVE + 22 EO:

En un reactor de 1 litro se colocaron 206 g de PEA-13 y se añadieron 2,32 g de solución de metanolato de sodio (30 % en peso de metanolato de sodio en metanol) (en total: 0,025 mol de base / mol HBVE).

40 Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 464 g de óxido de etileno.

45 Después de un tiempo de reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-14 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-14.

El número hidroxilo de PEA-14 fue de 52,0 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 61,9 mm²/s (a 50°C).

Ejemplo 15: Producción de HBVE + 27 EO (etapa (II), conservado externamente)

5 En un reactor de 1 litro se colocaron 172 g de PEA-11 y 9,64 g de metanolato de potasio (32 % en peso de metanolato de potasio en metanol) (0,0861 mol de base / mol HBVE). Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

10 Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 498 g de óxido de etileno. Después de 30 min de tiempo de detención de la reacción se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C, se redujo la presión y se descargó el PEA-15 así obtenido.

El número hidroxilo de PEA-15 fue de 42,8 mg KOH/g.

Ejemplo 16: Producción de HBVE + 128 EO (etapa (III))

En un reactor de 1 litro se colocaron 151 g de PEA-15 (0,0861 mol de base / mol HBVE).

15 Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 519 g de óxido de etileno.

20 Después de un tiempo de detención de la reacción de 60 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-16 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-16.

El número hidroxilo de PEA-16 fue de 10,1 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 530 mm²/s (a 80°C).

Ejemplo 17: Producción de HBVE + 27 EO (etapa (II), conservado externamente)

25 En un reactor de 1 litro se colocaron 172 g de PEA-13 y 7,93 g de solución de metanolato de sodio (30 % en peso de metanolato de sodio en metanol) (0,0861 mol de base / mol HBVE). Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces. A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

30 Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 498 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de detención de la reacción de 30 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C, se redujo la presión y se descargó el PEA-17 producido obtenido de acuerdo con la invención.

El número hidroxilo de PEA-17 fue de 43,1 mg KOH/g.

Ejemplo 18: Producción de HBVE + 128 EO

35 En un reactor de 1 litro se colocaron 151 g de PEA-17 (0,0861 mol de base / mol HBVE).

Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

40 Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 519 g de óxido de etileno.

Después de un tiempo de detención de la reacción de 60 min se enfrió el reactor de 1 litro a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-18 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-18.

El número hidroxilo de PEA-18 fue de 9,7 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 550 mm²/s (a 80°C).

Ejemplo 19: Producción de HBVE + 128 EO

En un reactor de 1 litro se colocaron 172 g de PEA-11 y 9,64 g de solución de metanolato de potasio (32 % en peso de metanolato de potasio en metanol) (0,0861 mol de base / mol HBVE).

5 Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 498 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de detención de la reacción de 30 min se bajó el producto del reactor de 1 litro a un reactor de 5 litros.

10 A continuación se calentó el reactor de 5 litros a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar. Al reactor de 5 litros así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 2283 g de óxido de etileno.

Después de un tiempo de detención de la reacción de 60 min se enfrió el reactor de 5 litros a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-19 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-19.

15 El número hidroxilo de PEA-19 fue de 10,3 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 510 mm²/s (a 80°C).

Ejemplo 20: Producción de HBVE + 128 EO (etapa (II) (HBVE+27 EO), conservado externamente):

En un reactor de 1 litro se colocaron 172 g de PEA-13 y 7,93 g de solución de metanolato de sodio (30 % en peso de metanolato de sodio en metanol) (0,0861 mol de base / mol HBVE). Se calentó el reactor de 1 litro a 80°C. A continuación se hizo vacío en el reactor de 1 litro hasta 50 mbar y se rompió el vacío con nitrógeno. La evacuación y ruptura del vacío con nitrógeno fue repetida tres veces.

20

A continuación se calentó el reactor de 1 litro a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar.

Al reactor de 1 litro así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 498 g de óxido de etileno.

25 Después de un tiempo de detención de la reacción de 30 min se bajó el producto del reactor de 1 litro a un reactor de 5 litros.

A continuación se calentó el reactor de 5 litros a 140°C y se introdujo a presión nitrógeno hasta una presión de 1,5 bar. Al reactor de 5 litros así transformado en inerte se llevaron a 140°C, 2283 g de óxido de etileno.

Después de un tiempo de detención de la reacción de 60 min se enfrió el reactor de 5 litros a 80°C y se redujo la presión. Se obtuvo PEA-20 producido de acuerdo con la invención. A continuación se añadieron 67 mg de para-tert.-butilcatecol para estabilizar el PEA-20.

30

El número hidroxilo de PEA-20 fue de 9,9 mg KOH/g y la viscosidad cinemática fue de 540 mm²/s (a 80°C).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción de polieteralcoholes mediante la reacción de por lo menos un óxido de alquileo con por lo menos un iniciador insaturado con por lo menos un átomo de hidrógeno activo por molécula bajo catálisis básica, **caracterizado porque** la alcoxilación es ejecutada en por lo menos dos etapas, donde en la primera etapa (I) se realiza la alcoxilación del o de los iniciadores con máximo 10 mol de óxido de alquileo por mol de iniciador con una concentración de catalizador de máximo 0,00415 mol de catalizador básico por mol de iniciador, y en la etapa (II) y la o las etapas siguientes el o los iniciadores alcoxilados de la etapa (I) reaccionan con otro óxido de alquileo a una concentración de catalizador de por lo menos 0,015 mol de catalizador básico por mol de iniciador.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el o los iniciadores exhiben un grupo alilo o vinilo.
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el o los iniciadores son vinileteralcoholes.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el iniciador con átomos activos de hidrógeno es 4-hidroxibutiviniléter.
- 15 5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado porque** el óxido de alquileo es elegido de entre óxido de etileno y óxido de propileno.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como catalizador básico se emplea hidróxido y/o alcoholato de sodio y/o de potasio.
7. Método según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la mezcla de catalizador básico con iniciador exhibe una temperatura de arranque de máximo 285 °C.
- 20 8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la etapa (I) se ejecuta la alcoxilación del o de los iniciador(es) con 5 a 7 mol de óxido de alquileo por mol de iniciador.