(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 388 757**

(51) Int. Cl.:
C08G 65/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **08013889 .4**
(96) Fecha de presentación: **02.08.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2028211**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.02.2009**

(54) Título: **Procedimiento para la preparación de polioles**

(30) Prioridad:
16.08.2007 DE 102007038436

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.10.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.10.2012

(73) Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

(72) Inventor/es:
Lorenz, Klaus;
Werner, Arnulf y
Eichmann, Marcus

(74) Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 388 757 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polioles.

Es objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polioles. Con polioles se entienden en lo sucesivo, en tanto no se especifique explícitamente, tanto polieterpolioles como también polieteresterpolioles.

Para la producción de materiales de poliuretano como espumas blandas o rígidas o bien materiales masivos como elastómeros se obtienen por lo general polioles adecuados mediante polimerización de óxidos de alquileno adecuados en compuestos de partida polifuncionales, es decir, que contienen varios átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff. Para la realización de estas reacciones de polimerización se conocen desde hace tiempo los procedimientos más diversos, que son parcialmente complementarios.

Tiene especial importancia industrial por un lado la adición de óxidos de alquileno catalizada con bases en compuestos de partida con átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff, por otro lado tiene una importancia creciente el uso de compuestos de cianuro bimetálico ("catalizadores de DMC") para la realización de esta reacción. Con el uso de catalizadores de DMC de alta actividad que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, es posible la preparación de polieterpolioles con concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que ya no se requiere una separación del catalizador del producto acabado. Estos catalizadores sin embargo no son adecuados para la preparación de polioles de cadena corta o de polioles con altos contenidos de óxido de etileno. Los catalizadores básicos conocidos desde hace tiempo, por ejemplo, a base de hidróxidos de metal alcalino, permiten la preparación sin problemas de polioles de cadena corta y/o de alto contenido de óxido de etileno, el catalizador debe separase por norma general mediante una etapa de procesamiento a parte del polimerizado bruto alcalino. La adición catalizada con ácidos de Lewis de óxidos de alquileno en compuestos de partida adecuados es de menor importancia.

La adición catalizada con bases de óxidos de alquileno como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno en compuestos de partida con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff se realiza, como ya se citó en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, se pueden usar también hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos o aminas como, por ejemplo, N,N-dimetilbencilamina o derivados de imidazol o imidazol. Tras adición de los óxidos de alquileno se deben desactivar los centros activos de polimerización en las cadenas de poliéter. Para ello son posibles distintas formas de proceder. Por ejemplo, se puede neutralizar con ácidos minerales diluidos como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. La fuerza de la segunda etapa de disociación del ácido sulfúrico es suficiente para la protonación de los hidróxidos de metal alcalino que se generan mediante hidrólisis de los grupos alcoholato activos, de modo que por mol de ácido sulfúrico usado se pueden neutralizar 2 moles de grupos alcoholato. Por el contrario se debe usar cantidad equimolar de ácido fosfórico respecto a la cantidad de los grupos alcoholato que se van a neutralizar. En ambos casos se deben separar las sales que se generan en la neutralización y/o durante la destilación del agua mediante procedimientos de filtración. Los procesos de destilación y filtración son intensivos en tiempo y energía y además no son muy reproducibles en la mayoría de los casos. Por tanto se han desarrollado muchos procedimientos que tienen lugar sin etapa de filtración y en muchos casos también sin etapa de destilación: la neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos como, por ejemplo, ácido láctico se describe en los documentos US 9820061 y US-A 2004167316 para el procesamiento de polioles de cadena corta para aplicaciones de espuma rígida, se trata a este respecto de procedimientos reproducibles y bien establecidos. En el documento US-A 4521548 se describe como se pueden desactivar los centros activos de polimerización de forma similar mediante reacción con ácido fórmico. Los carboxilatos de metal que se generan tras neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos o ácido fórmico son claramente solubles en los polieterpolioles. Sin embargo es desventajoso en este procedimiento la actividad catalítica no deseada para muchas aplicaciones de poliuretano de las sales que quedan en los productos. En los documentos JP-A 10-30023 y US-A 4110268 se usan para la neutralización ácidos sulfónicos aromáticos o ácidos sulfónicos orgánicos, que forman igualmente en los polieterpolioles sales solubles, pero que son menos básicos y se caracterizan por menor actividad catalítica. Una desventaja decisiva son los elevados costes de ácidos sulfónicos. El procesamiento mediante intercambiadores de cationes ácidos, como se describe en el documento DE-A 10024313, requiere el uso de disolventes y su separación por destilación y por tanto se relaciona igualmente con costes elevados. Los procedimientos de separación de fases requieren finalmente una etapa de hidrólisis, pero ninguna de neutralización y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 0114456, JP-A 6-157743, WO 9620972 y US-A 3823145. Con el uso de agentes de coalescencia o centrífugas se promueve la separación de fases de los polieterpolioles de la fase acuosa alcalina, debiendo añadirse frecuentemente también aquí disolventes para aumentar la diferencia de densidad entre la fase de poliéter y la fase acuosa. Tales procedimientos no son adecuados para todos los polieterpolioles y en particular fracasan con polieterpolioles o polieterpolioles de cadena corta con altas proporciones de óxido de etileno.

El procesamiento de polieteresterpolioles no se puede efectuar según procesos de separación de fases, ya que el contacto prolongado de las cadenas de polieteréster con la fase acuosa alcalina conduciría inevitablemente a hidrólisis irreversible de los enlaces éster. El uso de disolventes es intensivo en costes y las centrífugas requieren un coste de mantenimiento elevado.

Con reacciones de adición de óxido de alquileno catalizadas con amina se puede evitar un procesamiento adicional, en tanto la presencia de aminas en estos polioles no perjudique la preparación de materiales de poliuretano. Mediante catálisis con amina se pueden obtener polioles con pesos equivalentes relativamente bajos, véase por ejemplo a tal fin Ionescu y col. en "Advances in Urethane Science & Technology", 1998, 14, página 151-218.

Por tanto fue objetivo de la presente invención encontrar un procedimiento de procesamiento económico para polioles que contienen óxido de etileno preparados por catálisis con hidróxido alcalino o alcalinotérreo, carboxilato alcalino o alcalinotérreo o hidruro alcalino o alcalinotérreo, que no presente las desventajas del procedimiento del estado de la técnica. De forma particular los polioles deben presentar bajos contenidos de bases, lo que asegura su amplia aplicabilidad tanto en “one shot” como también en aplicaciones de prepolímeros.

El objetivo se pudo conseguir llevando a cabo la neutralización de los centros alcalinos activos a la polimerización del producto de adición de óxido de alquileno bruto mediante adición de ácido sulfúrico de modo que es efectivo del 66 % en moles al 100 % en moles del ácido usado solo la primera etapa de disociación para la neutralización de la cantidad de catalizador contenida en el polimerizado bruto. Esto se puede conseguir, por ejemplo, usándose al menos el 50 % más ácido del que sería necesario para la neutralización del catalizador básico. Se obtiene según esta forma de proceder sorprendentemente productos completamente transparentes con bajo contenido de bases. A este respecto no es deseable si se intercala o no en la propia neutralización una etapa de hidrólisis. La mejora conseguida con el procedimiento de acuerdo con la invención de la calidad de producto tiene lugar de forma particular si se intercala en la neutralización propiamente una etapa de hidrólisis, ya que los productos así obtenidos sino son fuertemente proclives al enturbiamiento. El procedimiento se puede aplicar en polieterpolioles de cadena larga y de cadena corta, es decir, el intervalo de índice de OH de los productos finales se extiende de aproximadamente 20 mg de KOH/g hasta aproximadamente 1000 mg de KOH/g. La estructura de las cadenas de poliéter, es decir, la composición de la mezcla de óxido de alquileno usada en la preparación de polioles puede variarse igualmente. La proporción de óxido de etileno en el óxido de alquileno dosificado debería ser de al menos del 10 % en peso, preferiblemente al menos del 20 % en peso, con especial preferencia al menos del 30 % en peso y con muy especial preferencia más del 50 % en peso.

De forma particular se lleva a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención como sigue:

Los compuestos de partida con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff se disponen normalmente en el reactor y se adiciona el catalizador, por ejemplo el hidróxido de metal alcalino, hidruro de metal alcalino, alcalinotérreo, carboxilato alcalino, alcalinotérreo o hidróxido alcalinotérreo. Se prefieren usar hidróxidos de metales alcalinos, se prefiere especialmente hidróxido de potasio. El catalizador se puede añadir al compuesto de partida como solución acuosa o como sólido. La concentración de catalizador referida a la cantidad de producto final es del 0,004 al 0,5 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 0,1 % en peso, con especial preferencia del 0,025 al 0,07 % en peso. El agua de solución y/o el agua liberada en la reacción de los átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff con el catalizador se puede separar antes del comienzo de la dosificación del o de los óxido(s) de alquileno a vacío a temperatura elevada, preferiblemente a temperatura de reacción.

Como catalizadores básicos se pueden usar también productos de adición de óxido de alquileno preparados de compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff con contenidos de alcoxilato del 0,05 al 50 % de equivalentes (“alcoxilatos poliméricos). Con el contenido de alcoxilato del catalizador se usan del 0,05 al 50 % en equivalentes (“alcoxilatos poliméricos”). Con el contenido de alcoxilato del catalizador se entiende la porción separada mediante una base por desprotonación de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff en todos los átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff presentes en el producto de adición de óxido de alquileno del catalizador. La cantidad usada del alcoxilato polimérico se rige naturalmente por la concentración del catalizador ajustada para la cantidad del producto final como se describe en el párrafo precedente.

Los compuestos de partida dispuestos en el reactor se hacen reaccionar en atmósfera de gas inerte a temperaturas de 80 a 180 ºC, preferiblemente de 100 a 170 ºC con óxidos de alquileno, alimentándose los óxidos de alquileno de forma habitual al reactor en continuo, de modo que los límites de presión industrialmente seguros del sistema de reactor usado no se superen. Habitualmente se llevan a cabo tales reacciones en el intervalo de presión de 1 kPa (10 mbar) a 1000 kPa (10 bar). Tras el final de la fase de dosificación de óxido de alquileno prosigue normalmente una fase de post-reacción, en la que se hace reaccionar el resto de óxido de alquileno. El final de esta fase de post-reacción se alcanza si no se constata caída de presión alguna en el recipiente de reacción. El producto de adición de óxido de alquileno alcalino se puede hidrolizar en primer lugar con agua. Sin embargo esta etapa de hidrólisis no es esencial para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. La cantidad de agua es a este respecto de hasta el 15 % en peso, referido a la cantidad del producto de adición de óxido de alquileno alcalino. La neutralización de los centros alcalinos, activos a la polimerización del producto de adición de óxido de alquileno bruto dado el caso hidrolizado se realiza ahora mediante adición de ácido sulfúrico, de modo que del 66 % en moles al 100 % en moles, preferiblemente del 75 % en moles al 90 % en moles del ácido usado solo la primera etapa de disociación es efectiva para la neutralización de la cantidad de catalizador contenida en el polimerizado bruto. Esto se puede conseguir, por ejemplo, usando al menos el 50 % más ácido que el que se necesita para la neutralización del catalizador básico. La temperatura se puede variar en la hidrólisis y

neutralización en amplios intervalos, a este respecto se pueden dar límites mediante la resistencia a la corrosión de materiales del recipiente de neutralización o mediante la estructura del poliol. Si se aportan grupos sensibles a la hidrólisis como, por ejemplo, grupos éster, a los productos, se puede neutralizar por ejemplo a temperatura ambiente. En tales casos se recomienda también evitar una etapa de hidrólisis intercalada a parte. Tras realizar la neutralización se pueden incorporar trazas de agua mediante adición de ácidos diluidos o bien separar agua de hidrólisis en exceso a vacío. A los productos se pueden añadir durante o después de la neutralización agentes anti-envejecimiento o antioxidantes. No son necesarias otras etapas de procesamiento como, por ejemplo, una filtración del producto. Los productos finales trasparentes presentan preferiblemente contenidos de bases inferiores a 100 ppm, con especial preferencia inferiores a 50 ppm.

Compuestos de partida adecuados con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff presentan en su mayor parte funcionalidades de 1 a 8, pero también en determinados casos funcionalidades de hasta 35. Sus pesos moleculares son de 60 g/mol a 1.200 g/mol. Se pueden usar además de compuestos de partida con funcionalidad hidroxi también compuestos de partida con funcionalidad amino. Ejemplos de compuestos de partida con funcionalidad hidroxi son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monoles alifáticos superiores, de forma particular alcoholes grasos, fenol, fenoles sustituidos con alquilo, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatequina, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihodroxibenceno, condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol o melamina o urea, así como bases de Mannich. Se pueden usar también compuestos de partida de alta funcionalidad a base de productos de hidrólisis de almidón hidrogenados. Estos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1525244. Ejemplos de compuestos de partida que contienen grupos amino son amoniaco, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, los isómeros de toluidina, los isómeros de diaminotolueno, los isómeros de diaminodifenilmetano así como productos polinucleares que se obtienen en la condensación de anilina con formaldehído dando diaminodifenilmetano. Además se pueden usar como compuestos de partida también productos de apertura del anillo de anhídridos de ácido carboxílico cíclicos y polioles. Son ejemplos productos de apertura de anillo de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico por una parte y etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol. Además es también posible usar ácidos carboxílicos mono o polifuncionales directamente como compuestos de partida. Se pueden usar naturalmente también mezclas de distintos compuestos de partida.

Además se pueden añadir al proceso también productos de adición de óxido de alquileno preparados de compuestos de partida citados, por ejemplo, polieterpolioles con índices de OH de 20 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente de 250 a 1000 mg de KOH/g. De los óxidos de alquileno usados en la preparación de productos de adición de óxido de alquileno preparados debería haber, referido al producto final, al menos 10, preferiblemente al menos 20, con especial preferencia al menos 30 y con muy especial preferencia más del 50 % en peso de óxido de etileno. En una forma de realización preferida la proporción en óxido de etileno debería ser en el óxido de alquileno dosificado en la preparación de productos de adición de óxido de alquileno al menos el 10 % en peso, preferiblemente al menos el 20 % en peso, con especial preferencia al menos el 30 % en peso y con muy especial preferencia más del 50 % en peso. También es posible usar en el proceso de acuerdo con la invención además de compuestos de partida también poliesterpolioles con índices de OH en el intervalo de 6 a 800 mg de KOH/g con el objetivo de la preparación de polieteres. A tal fin se pueden preparar poliesterpolioles adecuados, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihidroxílicos, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono según procedimientos conocidos.

Con el telón de fondo de la escasez de fuentes petroquímicas y de la valoración desfavorable de materias primas fósiles en el eco-equilibrio el uso de materias primas de fuentes renovables también son de importancia creciente en la preparación de polioles adecuados para la industria de poliuretano. El procedimiento de acuerdo con la invención abre una posibilidad muy económica para la preparación de tales polioles, añadiéndose antes o durante la adición de óxidos de alquileno triglicéridos como, por ejemplo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de semilla de palma, aceite de palma, aceite de linaza, aceite de girasol, aceite de arenque, aceite de sardinas, aceite del Lesquerella y aceite de ricino al proceso en cantidades del 10 al 80 % en peso, referido a la cantidad de producto final. Se obtiene polieteresterpolioles en cuya estructura están incluidos los aceites completamente de modo que ya no se pueden detectar en el producto final o solo en muy pequeñas cantidades.

Los alcoxilatos poliméricos que se pueden usar como catalizador citados se preparan en una etapa de reacción a parte mediante adición de óxido de alquileno en compuestos de partida que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff. Normalmente se usan en la preparación del alcoxilato polimérico un hidróxido de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, por ejemplo, KOH, en cantidades del 0,1 al 1 % en peso, referido a la cantidad que se va a preparar como catalizador, la mezcla de reacción, en caso que se requiera, se deshidrata a vacío, la reacción de adición de óxido de alquileno se lleva a cabo en atmósfera de gas inerte de 100 a 170 ºC hasta que se consigue un índice de OH de 150 a 1200 mg de KOH/g y luego dado el caso se ajusta mediante adición de otro hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y a

continuación deshidratación hasta los contenidos de alcoxilato anteriormente citados del 0,05 al 50 % en equivalentes. Tales alcoxilatos poliméricos preparados de esta forma se pueden conservar a parte en atmósfera de gas inerte. Estos se usan con especial preferencia en el procedimiento de acuerdo con la invención cuando son de utilidad sustancias de uso que son sensibles a la hidrólisis en condiciones alcalinas o la cantidad de compuesto de partida de bajo peso molecular no es suficiente en la preparación de polioles de cadena larga, para asegurar al comienzo de la reacción una entremezcla suficiente de la mezcla de reacción. Además determinados compuestos de partida de bajo peso molecular son proclives a la formación de sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo poco solubles; en tales casos se recomienda la transformación intercalada del compuesto de partida según el procedimiento anteriormente señalado en un alcoxilato polimérico igualmente. La cantidad del alcoxilato polimérico usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se determina normalmente de modo que corresponde a una concentración de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo referida a la cantidad del producto final a preparar de acuerdo con la invención del 0,004 al 0,5 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 0,1 % en peso, con especial preferencia del 0,025 % al 0,07 % en peso. Los alcoxilatos poliméricos se pueden usar naturalmente también como mezclas.

Son óxidos de alquileno adecuados, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno o bien óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Se prefiere usar óxido de propileno y óxido de etileno. Como ya se citó la proporción de óxido de etileno debería ser al menos 10, preferiblemente al menos 20, con especial preferencia al menos 30 y con muy especial preferencia más del 50 % en peso, referido a la cantidad total de los óxidos de alquileno dosificados. Si se usan los alcoxilatos poliméricos citados en el apartado precedente como catalizadores, o los productos de adición de óxido de alquileno preparados anteriormente citados como componentes en la mezcla de compuesto de partida, entonces las cantidades de óxido de etileno usadas en su preparación se consideran en el cálculo del contenido de óxido de etileno total. El óxido de etileno se puede dosificar a la mezcla con los otros óxidos de alquileno o en bloques como bloque de inicio, medio o final. Productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan por ejemplo por concentraciones elevadas de grupos terminales primarios, que confieren a los sistemas la reactividad de isocianato necesaria para las aplicaciones de espuma para moldeo.

Los polioles brutos alcalinos presentan por lo general índices de OH de 20 a 1000 mg de KOH/g, preferiblemente índices de OH de 28 a 700 mg de KOH / g.

El procesamiento de polioles brutos alcalinos se realiza mediante adición de ácido sulfúrico de modo que del 66 % en moles al 100 % en moles, preferiblemente del 75 % en moles al 90 % en moles del ácido usado, solo la primera etapa de disociación es efectiva para la neutralización de la cantidad de catalizador que está contenida en el polimerizado bruto. Esto se puede conseguir, por ejemplo, usando al menos el 50 % más ácido que el necesario para la neutralización del catalizador básico. La neutralización se puede llevar a cabo a la temperatura de reacción, estando presentes grupos funcionales sensibles a la hidrólisis como, por ejemplo, grupos éster, se puede neutralizar también a temperatura más baja, por ejemplo, a temperatura ambiente.

La neutralización propiamente puede constituir una etapa de hidrólisis a parte que sin embargo no es de importancia esencial para el procedimiento de acuerdo con la invención. La cantidad de agua es en una etapa de hidrólisis de este tipo hasta del 15 % en peso, referido a la cantidad del producto de adición de óxido de alquileno alcalino. La mejora conseguida con el procedimiento de acuerdo con la invención en la calidad del producto actúa de forma particular si en la neutralización propia está intercalada una etapa de hidrólisis ya que los productos así obtenidos sino son fuertemente proclives al enturbiamiento.

Los polioles obtenidos según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferiblemente contenidos de bases de menos de 100 ppm, con especial preferencia menos de 50 ppm y se pueden usar como componentes de partida para la preparación de materiales de poliuretano masivos o espumados así como de elastómeros de poliuretano. Los materiales y elastómeros de poliuretano pueden contener también unidades estructurales de isocianurato, alofanato y biuret. Igualmente es posible la preparación de los denominados prepolímeros de isocianato, en cuya preparación se usa una relación molar de grupos isocianato a grupos hidroxi de más de 1, de modo que el producto está libre de funcionalidades isocianato. Estos se hacen reaccionar en la preparación del producto final propiamente en una o varias etapas.

Para la preparación de estos materiales se mezclan los polioles dado el caso con otros componentes reactivos frente a isocianato y se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos dado el caso en presencia de agentes expansivos en presencia de catalizadores, dado el caso en presencia de otros aditivos como, por ejemplo, estabilizadores de celda.

Ejemplos de preparación de polioles

Materias brutas usadas:

Aceite de soja:

Aceite de soja (refinado, es decir, aligerado, neutralizado, descoloreado y destilado con vapor), recibido de Sigma-Aldrich

Chemie GmbH, Munich.

Preparación del alcoxilato polimérico 1:

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 1278,5 g de trimetilolpropano y 21,7 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua. El autoclave se cerró fijando el número de revoluciones en 450 revoluciones/minuto y se calentó a 107 ºC. Se redujo la presión a 10 kPa (100 mbar) y se dosificaron 653,4 g de óxido de propileno durante un periodo de tiempo de 3 h en el autoclave. Después de un tiempo de post-reacción de 30 minutos a 107 ºC se calentó el preparado durante 30 minutos a vacío. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se añadieron en atmósfera de nitrógeno 45,1 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua. Se calentó hasta 107 ºC y se separó el agua a vacío, hasta que se alcanzó una presión de 1 kPa (10 mbar). A continuación se dosificaron 4063,6 g de óxido de propileno durante un periodo de tiempo de 8,5 h a 107 ºC, después de un tiempo de post-reacción de 120 minutos se calentó durante 30 minutos a vacío. Después de enfriar hasta temperatura ambiente se añadieron en atmósfera de nitrógeno 539,4 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua. Se calentó hasta 107 ºC y se separó el agua a vacío, hasta una presión de 1 kPa (10 mbar). El índice de alcalinidad del alcoxilato polimérico 1 es de 44,1 mg de KOH / g, su índice de OH 260 mg de KOH / g. El contenido de alcoxilato es de 17 %.

Preparación del alcoxilato polimérico 2:

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 3677,2 g de glicerina y 18,65 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua. El autoclave se cerró fijando el número de revoluciones en 450 revoluciones/minuto y se calentó a 110 ºC. Se redujo la presión a 10 kPa (100 mbar) y se dosificaron 2313,7 g de óxido de propileno durante un periodo de tiempo de 4,6 h en el autoclave. Después de un tiempo de post-reacción de 180 minutos a 110 ºC se redujo la presión lentamente de nuevo hasta 10 kPa (100 mbar) y se liberó el preparado finalmente a vacío del agua, hasta que se alcanzó a una temperatura de 110 ºC una presión de menos de 1 kPa (10 mbar). El índice de alcalinidad del alcoxilato polimérico 2 es de 1,4 mg de KOH / g, su índice de OH 1121 mg de KOH / g. El contenido de alcoxilato es del 0,125 %.

Irganox® 1076:

Octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato

Ejemplo 1

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 27,6 g de alcoxilato polimérico 1 y 1213,0 g de trimetilolpropano. Se cerró el autoclave y se fijó a 150 kPa (1,5 bar) de presión de nitrógeno. Se calentó con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC y se dosificaron 4646,9 g de óxido de etileno con un número de revoluciones del agitador igualmente de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 13,2 h en el autoclave. Durante este tiempo de dosificación se alcanzó entre tanto una presión en el reactor de 400 kPa (4 bar), se dejó reaccionar luego durante 25 minutos, se redujo la presión tras ventilación del nitrógeno hasta 255 kPa (2,55 bar) y comenzó de nuevo la dosificación de óxido de etileno. Tras el final de la dosificación de óxido de etileno transcurre un tiempo de post-reacción de 45 minutos de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío y enfriamiento hasta temperatura ambiente se extrajeron del preparado 2 porciones (ejemplos 1A y 1B) para los ensayos de neutralización. La concentración de catalizador calculada sobre KOH fue de 207 ppm.

Ejemplo 1A (comparativo)

Se añadieron a 936 g del producto del ejemplo 1 a 80 ºC 75 g de agua destilada, 1,4571 g de ácido sulfúrico al 11,83 % y 1,038 g de Irganox® 1076 y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Se deshidrató el producto después de 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación se deshidrató a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Después el producto mostró un débil enturbiamiento.

Ejemplo 1B

Se añadieron a 1952,5 g del producto del ejemplo 1 a 80 ºC 156 g de agua destilada, 5,076 g de ácido sulfúrico al 11,83 % y 2,155 g de Irganox® 1076 y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Se deshidrató el producto después de 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación se deshidrató a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 2

A un autoclave de laboratorio de 2 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 5,49 g de alcoxilato polimérico 1 y 243,7 g de trimetilolpropano. Se cerró el autoclave y se calentó su contenido con agitación (700 revoluciones/minutos) hasta 150 ºC. Se dosificaron 956,9 g de óxido de etileno con un número de revoluciones del agitador igualmente de 700 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 6 h en el autoclave. Hacia el final de la fase de dosificación de óxido

de etileno se alcanzó una presión en el reactor de 190 kPa (1,9 bar). Tras finalizar la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 20 minutos. Después de una fase de calentamiento de 30 minutos de duración a vacío se extrajo del preparado dos porciones (ejemplos 2A y 2B) para los ensayos de neutralización. La concentración de catalizador calculada sobre KOH fue de 200 ppm.

Ejemplo 2A

Se añadieron a 562,5 g del producto del ejemplo 2 a 80 ºC 56 g de agua destilada, 1,4150 g de ácido sulfúrico al 11,83 % y 0,622 g de Irganox® 1076 y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Se deshidrató el producto después de 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación se deshidrató a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 2B (comparativo)

Se añadieron a 556,5 g del producto del ejemplo 2 a 80 ºC 56 g de agua destilada y 5,9675 g de ácido fosfórico al 3,293 % y se agitó durante ½ hora a 80 ºC. Después de añadir 0,622 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación se deshidrató a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto turbio.

Ejemplo 3

A un autoclave de laboratorio de 2 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 586,8 g de trimetilolpropano y 0,638 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua. Se cerró el autoclave y se calentó su contenido con agitación (700 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC. Se dosificaron 595,5 g de óxido de etileno con un número de revoluciones igualmente de 700 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 3,7 h en el autoclave. La dosificación se inició a una presión de 150 kPa (1,5 bar); hacia el final de la fase de dosificación de óxido de etileno se alcanzó una presión en el reactor de 300 kPa (3,0 bar). Tras el final de la dosificación de óxido de etileno trascurre un tiempo de post-reacción de 30 minutos de duración. Tras una fase de calentamiento de 30 minutos de duración a vacío se enfrió el preparado con agitación hasta 80 ºC. La concentración de catalizador (KOH) fue de 238 ppm. Se añadió 113 ml de agua destilada y 3,586 g de un ácido sulfúrico al 11,845 % y se agitó el preparado durante ½ h a 80 ºC. Mientras tanto se añadieron 0,905 g de Irganox® 1076 y luego se deshidrató durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación durante 3 h a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 4

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 2627,4 g de trimetilolpropano y 2,695 g de una solución al 44,8 % en peso de KOH en agua. Se cerró el autoclave y se calentó su contenido con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC.

Se dosificaron 3372,6 g de óxido de propileno a un número de revoluciones igualmente de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 5,03 g en el autoclave. La dosificación de óxido de propileno se comenzó a una presión de 110 kPa (1,1 bar), mientras que la fase de dosificación se alcanzó a una presión de 495 kPa (4,95 bar). Tras el final de la dosificación de óxido de propileno prosigue un tiempo de post-reacción de 5 h de duración. El preparado se calentó durante 30 minutos a vacío y tras enfriamiento hasta temperatura ambiente se repartió en tres partes (ejemplos 4A, 4B y 4C). La concentración de catalizador (KOH) fue de 200 ppm.

Ejemplo 4A (comparativo)

Se añadieron a 2081,4 g del producto del ejemplo 4 a 80 ºC 208 g de agua destilada y 4,652 g de ácido sulfúrico al 11,85 % y se agitó durante 0,5 h a 80 ºC. Tras adición de 1,789 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto turbio.

Ejemplo 4B (comparativo)

Se añadieron a 2146,9 g del producto del ejemplo 4 a 80 ºC 214 g de agua destilada y 5,619 g de ácido sulfúrico al 11,85 % y se agitó durante 0,5 h a 80 ºC. Tras adición de 1,832 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto turbio.

Ejemplo 4C (comparativo)

Se añadieron a 1753,3 g del producto del ejemplo 4 a 80 ºC 175 g de agua destilada y 5,205 g de ácido sulfúrico al 11,85 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 1,516 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto a 110 ºC durante 3 horas a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto ligeramente turbio.

Ejemplo 5

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 68,3 g de alcoxilato polimérico 1 y 1202,1 g de trimetilolpropano. El autoclave se cerró y se fijó a 150 kPa (1,5 bar) de presión de nitrógeno. Se calienta con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC y se dosificaron 4730,1 g de óxido de etileno con un número de revoluciones del agitador igualmente de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 13,45 h en el autoclave. Durante este tiempo de dosificación se alcanzó entre tanto una presión en el reactor de 400 kPa (4 bar), se dejó reaccionar luego 25 minutos, se redujo la presión mediante ventilación del nitrógeno hasta 255 kPa (2,55 bar) y empezó de nuevo la dosificación de óxido de etileno. Tras el final de la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 33 minutos de duración. Finalmente se calentó el producto durante un periodo de tiempo de 30 minutos a vacío y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente. La concentración de catalizador calculada sobre el KOH fue de 500 ppm. Se adicionaron a 1956 g del producto a 80 ºC 196 g de agua destilada y 14,589 g de ácido sulfúrico al 11,85 % y se agitó durante 0,5 h a 80 ºC. Tras adición de 2,170 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto a 110 ºC durante 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 6

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 27,2 g de alcoxilato polimérico 1 y 1212,5 g de trimetilolpropano. Se cerró el autoclave y se fijó a 190 kPa (1,9 bar) de presión de nitrógeno. Se calentó con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC y se dosificaron 4761,1 g de óxido de etileno con un número de revoluciones de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 7,7 h en el autoclave. Durante este tiempo de dosificación se alcanzó entre tanto una presión en el reactor de 490 kPa (4,9 bar), se deja reaccionar luego 53 minutos, se redujo la presión mediante ventilación del nitrógeno hasta 250 kPa (2,5 bar) y empezó de nuevo la dosificación de óxido de etileno. Tras el final de la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 1,6 horas de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío y enfriamiento hasta temperatura ambiente se recoge del preparado 3 porciones (ejemplos 6A, 6B y 6C) para los ensayos de neutralización. La concentración de catalizador calculada sobre KOH fue de 200 ppm.

Ejemplo 6A (comparativo)

Se añadieron a 1467,8 g del producto del ejemplo 6 a 80 ºC 2,243 g de ácido sulfúrico al 11,98 % y se agitó durante 1/2 h a 80 ºC. Tras adición de 1,579 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 6B

Se añadieron a 1661 g del producto del ejemplo 6 a 80 ºC 4,593 g de ácido sulfúrico al 11,98 % y se agitó durante 1/2 h a 80 ºC. Tras adición de 1,832 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 6C

Se añadieron a 1459,1 g del producto del ejemplo 1 a 80 ºC 4,258 g de ácido sulfúrico al 11,98 % y se agitó durante 1/2 h a 80 ºC. Tras adición de 1,620 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 7

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 13,56 g de alcoxilato polimérico 1 y 1215,2 g de trimetilolpropano. Se cerró el autoclave y se fijó a 190 kPa (1,9 bar) de presión de nitrógeno. Se calentó con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC y se dosificaron 4771,5 g de óxido de etileno con un número de revoluciones de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 10,8 h en el autoclave. Durante este tiempo de dosificación se interrumpió la dosificación 3 veces, se dejó reaccionar, se redujo la presión mediante ventilación del nitrógeno hasta 250 kPa (2,5 bar) y empezó de nuevo la dosificación de óxido de etileno. Tras el final de la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 1 hora de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío y enfriamiento hasta temperatura ambiente se recoge del preparado 3 porciones (ejemplos 7A, 7B y 7C) para los ensayos de neutralización. La concentración de catalizador calculada sobre KOH fue de 100 ppm.

Ejemplo 7A

Se añadieron a 2783 g del producto del ejemplo 7 a 80 ºC 3,690 g de ácido sulfúrico al 11,89 % y se agitó durante 1/2 h a 80 ºC. Tras adición de 1,401 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 7B (comparativo)

Se añadieron a 1015,7 g del producto del ejemplo 7 a 80 ºC 0,762 g de ácido sulfúrico al 11,89 % y se agitó durante 1 h a

80 ºC. Tras adición de 0,515 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 7C (comparativo)

Se añadieron a 987,1 g del producto del ejemplo 7 a 80 ºC 0,202 g de ácido fosfórico al 85 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,495 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto ligeramente turbio.

Ejemplo 8

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añaden en atmósfera de nitrógeno 688,83 g de sorbitol y 2,185 g de una solución al 44,82 % de KOH en agua. Se cierra el autoclave y se destila su contenido a 110 ºC durante un periodo de tiempo de 3 h y con un número de revoluciones del agitador de 450 revoluciones/minuto a vacío con 100 ml de nitrógeno por minuto. Se añadió a aproximadamente 110 ºC en atmósfera de nitrógeno 3296,0 g de aceite de soja y se calentó con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 130 ºC. Se fijó la presión con nitrógeno hasta 250 kPa (2,5 bar). A 130 ºC se dosificaron 2021,5 g de óxido de etileno durante un periodo de tiempo de 6,09 h en el autoclave, de modo que no se superase una presión total de 500 kPa (5 bar). Tras el final de la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 5,82 h de duración. La concentración de catalizador (KOH) fue de 163 ppm. Después de una fase de calentamiento de 30 minutos de duración a vacío y enfriamiento hasta 40 ºC se añadieron 12,95 g de un ácido sulfúrico al 11,89 % y se agitó durante 1 h a 40 ºC. Después de añadir 2,904 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a 40 ºC y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 9

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 1200 g de alcoxilato polimérico 2 y 79,8 g de glicerina. Se cerró el autoclave y se calentó con agitación (450 revoluciones/minuto) hasta 150 ºC y se fijó a 270 kPa (2,7 bar) de presión de nitrógeno. Se dosificaron a 150 ºC 4721,6 g de óxido de etileno con un número de revoluciones del agitador de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 8,1 h en el autoclave. Durante este tiempo de dosificación se interrumpió la dosificación una vez, se dejó reaccionar, se redujo la presión mediante ventilación del nitrógeno hasta 250 kPa (2,5 bar) y empezó de nuevo la dosificación de óxido de etileno. Tras el final de la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 1 hora de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío y enfriamiento hasta temperatura ambiente se recoge del preparado 2 porciones (ejemplos 9A y 9B) para los ensayos de neutralización. La concentración de catalizador calculada sobre KOH fue de 280 ppm.

Ejemplo 9A

Se añadieron a 1488,9 g del producto del ejemplo 9 a 80 ºC 5,524 g de ácido sulfúrico al 11,89 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,748 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 9B (comparativo)

Se añadieron a 1523,2 g del producto del ejemplo 9 a 80 ºC 3,169 g de ácido sulfúrico al 11,89 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,750 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto ligeramente turbio.

Ejemplo 10

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 642,3 g de dietilenglicol y 2,727 g de una solución al 44,82 % de KOH en agua. Se cerró el autoclave y se destiló su contenido a 110 ºC durante un periodo de tiempo de 3 h y con un número de revoluciones del agitador de 450 revoluciones/minuto a vacío con 50 ml de nitrógeno por minuto. Se calentó con agitación (450 revoluciones por minuto) hasta 150 ºC y se fijó a 250 kPa (2,5 bar) de presión de nitrógeno. Se dosificó a 150 ºC una mezcla de 4068,6 g de óxido de etileno y 1056,2 g de óxido de propileno con un número de revoluciones del agitador igualmente de 450 revoluciones/minuto durante un periodo de tiempo de 6,9 h al autoclave. Durante este tiempo de dosificación se interrumpió la dosificación dos veces al alcanzar la presión de reactor de 500 kPa (5 bar), se dejó reaccionar, se redujo la presión mediante ventilación del nitrógeno hasta 250 kPa (2,5 bar) y empezó de nuevo la dosificación de óxido de alquileno. Tras la fase de dosificación de óxido de alquileno prosigue un tiempo de post-reacción de 2 horas de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío y enfriamiento hasta temperatura ambiente se recoge del preparado 2 porciones (ejemplos 10A y 10B) para los ensayos de

neutralización. La concentración de catalizador calculada sobre KOH fue de 201 ppm.

Ejemplo 10A

Se añadieron a 1240 g del producto del ejemplo 10 a 80 ºC 3,142 g de ácido sulfúrico al 11,82 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,629 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 10B (comparativo)

Se añadieron a 1297,6 g del producto del ejemplo 10 a 80 ºC 1,928 g de ácido sulfúrico al 11,82 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,655 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 11

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 325,5 g de sorbitol y 3,075 g de una solución al 44,82 % de KOH en agua. El autoclave se cerró y se destiló su contenido a 110 ºC durante un periodo de tiempo de 3 h y con un número de revoluciones del agitador de 450 revoluciones/minuto a vacío con 50 ml de nitrógeno por minuto. Se calentó con agitación (450 revoluciones por minuto) hasta 150 ºC y se dosificaron durante un periodo de tiempo de 3,22 h 1135,1 g de óxido de propileno de modo que en el autoclave se alcanzó una presión constante de 500 kPa. Después de un tiempo de reacción de 2,45 h se estableció la presión del reactor con nitrógeno a 270 kPa (2,7 bar) y se dosificaron 4540,2 g de óxido de etileno durante un periodo de tiempo de 9,07 h. Durante este tiempo de dosificación se interrumpió la dosificación dos veces al alcanzar 500 kPa (5 bar) de presión de reactor, se dejó reaccionar, se redujo la presión mediante ventilación del nitrógeno hasta 250 kPa (2,5 bar) y empezó de nuevo la dosificación de óxido de alquileno. Tras el final de la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 1,5 horas de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío se enfrió hasta temperatura ambiente. La concentración de catalizador calculada sobre el KOH fue de 230 ppm. Se adicionaron a 2006,2 g del producto a 80 ºC 6,475 g de ácido sulfúrico al 11,82 % y se agitó durante 0,5 h a 80 ºC. Tras adición de 1,028 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto a 110 ºC durante 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 12

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 821,9 g de glicerina y 1,609 g de una solución al 44,82 % de KOH en agua. Se cerró el autoclave y se destiló su contenido a 110 ºC durante un periodo de tiempo de 3 h y con un número de revoluciones del agitador de 450 revoluciones/minuto a vacío con 50 ml de nitrógeno por minuto. Se calentó con agitación (450 revoluciones por minuto) hasta 150 ºC y se dosificaron durante un periodo de tiempo de 11,67 h 4150,1 g de óxido de propileno al autoclave, de modo que se alcanzase una presión constante de 500 kPa (5 bar). Después de un tiempo de post-reacción de 9,3 horas se estableció la presión del reactor con nitrógeno en 260 kPa (2,6 bar) y se dosificaron igualmente 1037,5 g de óxido de etileno durante un periodo de tiempo de 4,25 h, de modo que no se superase una presión total de 500 kPa (5 bar). Tras finalizar la dosificación de óxido de etileno prosigue un tiempo de post-reacción de 3,18 horas de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío se enfrió hasta temperatura ambiente. La concentración del catalizador calculada sobre KOH fue de 120 ppm. Se recogieron del preparado 2 porciones para ensayos de neutralización (ejemplos 12A y 12B).

Ejemplo 12A

Se añadieron a 1080,6 g del producto del ejemplo 12 en atmósfera de nitrógeno a 80 ºC 1,918 g de ácido sulfúrico al 11,82 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,543 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 12B (comparativo)

Se añadieron a 1129,3 g del producto del ejemplo 12 en atmósfera de nitrógeno a 80 ºC 1,002 g de ácido sulfúrico al 11,80 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 0,567 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 horas. Se obtuvo un producto turbio.

Ejemplo 13

A un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron en atmósfera de nitrógeno 820,7 g de glicerina y 1,471 g de una solución al 44,82 % de KOH en agua. Se cerró el autoclave y se destiló su contenido a 110 ºC durante un periodo de tiempo de 3 h y con un número de revoluciones del agitador de 450 revoluciones/minuto a vacío con 50 ml de nitrógeno por minuto. Se calentó con agitación (450 revoluciones por minuto) hasta 150 ºC y se fijó el autoclave a 250 kPa (2,5 bar)

de presión de nitrógeno. Mientras tanto se dosificó durante un periodo de tiempo de 10,53 h una mezcla de 1289,2 g de óxido de propileno y 3884,5 g de óxido de etileno al autoclave, de modo que se alcanzase como máximo una presión de 500 kPa (5 bar). Tras el final de la dosificación de óxido de alquileno prosigue un tiempo de post-reacción de 3,25 horas de duración. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a vacío se enfrió hasta temperatura ambiente. La concentración del catalizador calculada sobre KOH fue de 110 ppm. Se añadieron a 2417,1 g del producto de reacción en atmósfera de nitrógeno a 80 ºC 3,547 g de ácido sulfúrico al 11,80 % y se agitó durante 1 h a 80 ºC. Tras adición de 1,210 g de Irganox® 1076 se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío por corriente de agua) y a continuación a 110 ºC y 0,1 kPa (1 mbar) durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

En la siguiente tabla se indican las relaciones de las etapas de disociación conseguidas durante las neutralizaciones como contenidos de sal; los datos de x % en mol de K_2SO_4 significan que de x % en moles del ácido sulfúrico usado ambos protones eran efectivos en el proceso de neutralización.

Ejemplo	**Relación molar de las sales generadas**	**Contenido de bases medido [ppm de KOH]**	**Índice de ácidos medido [ppm de KOH]**	**Índice de OH medido [mg de KOH / g]**	**Aspecto**
1A (comparativo)	96,3 % en moles de K_2SO_4; 3,7 % en moles de $KHSO_4$	98	14	256	Turbio
1B	18 % en moles de K_2SO_4; 82 % en moles de $KHSO_4$	33	16	258	Transparente
2A	18 % en moles de K_2SO_4; 82 % en moles de $KHSO_4$	46	64	260	Transparente
2B	100 % en moles de KH_2PO_4	187	153	260	Turbio
3	18 % en moles de K_2SO_4; 82 % en moles de $KHSO_4$	31	68	625	Transparente
4A (comparativo)	33 % en moles de K_2SO_4; 67 % en moles de $KHSO_4$	No determinado	51	548	Turbio
4B (comparativo)	13 % en moles de K_2SO_4; 87 % en moles de $KHSO_4$	No determinado	37	548	Turbio
4C (comparativo)	100 % en moles de $KHSO_4$	No determinado	42	549	Ligeramente turbio
5	100 % en moles de $KHSO_4$	0,2	71	249	Transparente

6A (comparativo)	91 % en moles de K_2SO_4; 9 % en moles de $KHSO_4$	108	11	253	Transparente
6B	5 % en moles de K_2SO_4; 95 % en moles de $KHSO_4$	2	17	253	Transparente
6C	100 % en moles de $KHSO_4$	8	16	253	Transparente
7A	11 % en moles de K_2SO_4; 89 % en moles de $KHSO_4$	9	17	255	Transparente
7B (comparativo)	95 % en moles de K_2SO_4; 5 % en moles de $KHSO_4$	63	16	256	Transparente
7C (comparativo)	100 % en moles de KH_2PO_4;	95	11	255	Ligeramente turbio
8	89 % en moles de $KHSO_4$; 11 % en moles de K_2SO_4	n.d.	170	211	Transparente
9A	89 % en moles de $KHSO_4$; 11 % en moles de K_2SO_4	19	16	252	Transparente
9B (comparativo)	2 % en moles de $KHSO_4$; 98 % en moles de K_2SO_4	128,3	15,3	253	Ligeramente turbio
10A	83 % en moles de $KHSO_4$; 17 % en moles de K_2SO_4	36	22	111,8	Transparente
10B (comparativo)	100 % en moles de K_2SO_4	108	10	112,1	Transparente
11	95 % en moles de $KHSO_4$; 5 % en moles de K_2SO_4	32	37	100,3	Transparente
12A	100 % en moles	< Valor ciego	19	248	Transparente

	de $KHSO_4$;				
12B (comparativo)	100 % en moles de K_2SO_4;	61	10	248	Turbio
13	11 % en moles de K_2SO_4; 89 % en moles de $KHSO_4$	7	9	249	Transparente

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioles mediante adición catalizada por bases de óxidos de alquileno, siendo la proporción de óxido de etileno en los óxidos de alquileno de al menos el 10 % en peso, a compuestos de partida polifuncionales con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff en presencia de catalizadores a base de hidróxidos de metal alcalino, hidruros de metal alcalino, hidruros de metal alcalinotérreo, carboxilatos de metal alcalino, carboxilatos de metal alcalinotérreo o hidróxidos de metal alcalinotérreo en concentraciones referidas a la cantidad de producto final del 0,004 al 0,5 % en peso, en el que la neutralización de los centros activos de polimerización alcalina del producto de adición de óxido de alquileno bruto se lleva a cabo mediante adición de ácido sulfúrico, en modo tal que del 66 % en moles al 100 % en moles del ácido usado solo la primera etapa de disociación es efectiva para la neutralización de la cantidad de catalizador presente en el polimerizado bruto.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que antes o durante la adición de los óxidos de alquileno se añaden triglicéridos del 10 al 80 % en peso referido a la cantidad de producto final.