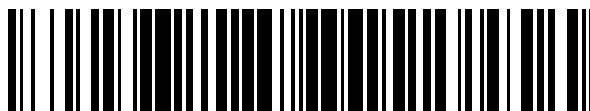


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 990**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09715432 .2**
96 Fecha de presentación: **17.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2250211**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.11.2010**

54 Título: **Procedimiento para la producción de polioles**

30 Prioridad:
28.02.2008 DE 102008011683

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.10.2012

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
LORENZ, KLAUS

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 388 990 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 producción de polioles.

Objeto de la presente invención es el uso de polioles para la preparación de poliuretanos. Los polioles pueden obtenerse por un procedimiento sin procesamiento, con lo que los polioles contienen sales solubles de ácidos orgánicos monobásicos. En lo que sigue y mientras no se especifique explícitamente, por polioles se entienden tanto polioléteres como poliolesterésteres.

Los polioles adecuados para la preparación de materiales de poliuretano como espumas blandas o duras o bien materiales macizos como elastómeros se obtienen, en general, por polimerización de óxidos de alquileno adecuados sobre compuestos iniciadores polifuncionales, es decir, que contienen varios átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff. Para la realización de estas reacciones de polimerización se conocen desde hace tiempo los procedimientos más diversos que, en parte, se complementan entre sí:

De importancia a escala industrial es, por un lado, la adición catalizada por base de óxidos de alquileno a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff, por otro lado, aumenta la importancia del 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, descritos, por ejemplo, en los documentos US-A 5470813, EP-A 700949, EP-A 743093, EP-A 761708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, es posible la preparación de polioléteres usando concentraciones muy bajas de catalizador (25 ppm o inferiores), de modo que ya no es necesario separar el catalizador del producto acabado. Sin embargo, estos catalizadores no son adecuados para la preparación de polioles de cadena corta o de polioles con altos contenidos de óxido de etileno. Tampoco es posible obtener poliésteres a base de iniciadores que contienen grupos amino mediante catálisis con DMC. En cambio, los catalizadores básicos, por ejemplo, a base de hidróxidos de metales alcalinos, conocidos desde hace mucho tiempo, permiten la preparación sin problemas de polioles de cadena corta y/o con alto contenido de óxido de etileno y también de polioles con grupos amino, aunque, por lo general, el catalizador debe eliminarse del polímero crudo alcalino por medio de una etapa de procesamiento independiente. Debido a la formación de productos secundarios, la adición de óxidos de alquileno a compuestos iniciadores adecuados catalizada por ácidos (de Lewis) es de menor importancia.

La adición de óxidos de alquileno catalizada por bases como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno, a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff tiene lugar, como ya se ha mencionado, en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, pero también pueden usarse hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos o aminas como *N,N*-dimetilbencilamina o imidazol o bien derivados de imidazol. Después de la adición satisfactoria de los óxidos de alquileno, es necesario desactivar los centros activos de polimerización en las cadenas de poliéter. Para ello pueden usarse distintos procedimientos. Por ejemplo, pueden neutralizarse 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 metales alcalinos generados por la hidrólisis de los grupos alcoholato activos, de modo que por mol de ácido sulfúrico usado pueden neutralizarse 2 mol de grupos alcoholato. En cambio, el ácido fosfórico debe usarse en cantidad equimolar respecto a la cantidad de los grupos alcoholato por neutralizar. Las sales generadas en la neutralización y/o durante la eliminación del agua por destilación deben separarse por procedimientos de filtración. Los procesos de destilación y filtración requieren mucho tiempo y energía y además, en algunos casos, por ejemplo, para polioles con componentes de C2 (proporciones de óxido de etileno) en la cadena, son poco reproducibles. Por lo tanto, se han desarrollado muchos procedimientos en los que puede prescindirse de la etapa de filtración y, en muchos casos, también la etapa de destilación: la neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos como ácido láctico se describe en los documentos WO 98/20061 y US-A 2004167316 para el procesamiento de polioles de cadena corta para aplicaciones de espumas duras, tratándose en este caso de un procedimiento de amplia distribución y bien establecido. En el documento US-A 4521548 se describe cómo pueden desactivarse los centros activos de polimerización de manera similar mediante la reacción con ácido fórmico. Los carboxilatos metálicos generados después de la neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos o bien ácido fórmico son claramente solubles en los polioléteres. Sin embargo, en este procedimiento es desventajosa la actividad catalítica de las sales de ácidos carboxílicos relativamente básicas que permanecen en los productos, indeseada para muchas aplicaciones de poliuretano. Por ello, en los documentos JP-A 10-30023 y US-A 4110268 se usan para la neutralización ácidos sulfónicos aromáticos o bien ácidos sulfónicos orgánicos que forman asimismo sales solubles en los polioléteres las cuales, sin embargo, son menos básicas y se caracterizan por una menor actividad catalítica. Una desventaja decisiva en este caso son los elevados costes que conlleva el uso de los ácidos sulfónicos. El procesamiento por medio de intercambiadores de cationes ácidos, como se describe en el documento DE-A 10024313 requiere el uso de disolventes y su separación por medio de destilación, lo que conlleva asimismo costes elevados. Los procedimientos de separación de fases requieren solamente una etapa de hidrólisis, pero ninguna etapa de neutralización y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 01/14456, JP-A 6-157743, WO 96/20972 y US-A 3823145. La separación de la fase de los polioléteres de la fase acuosa alcalina se facilita con el uso de coalescentes o centrifugas, con frecuencia en este caso deben añadirse también disolventes para aumentar la diferencia de densidad entre la fase del poliéter y la fase acuosa. Tales procedimientos no son adecuados para todos los polioléteres y no funcionan, en particular, para polioléteres de cadena corta o polioles con altas proporciones de óxido de etileno. Asimismo, el procesamiento de poliolesterésteres tampoco puede llevarse a cabo por procedimientos de separación de fases semejantes, ya que el prolongado contacto de las cadenas de poliolesteréster con la fase acuosa alcalina conduciría necesariamente a la hidrólisis irreversible de los enlaces éster. El uso de disolventes supone un coste elevado y las centrifugas requieren un alto coste de mantenimiento.

En el caso de reacciones de adición de óxidos de alquileno catalizadas por aminas puede prescindirse de un procesamiento posterior, siempre que la presencia de las aminas en estos polioles no perjudique la preparación de materiales de poliuretano. Con catálisis aminica pueden obtenerse solamente polioles con pesos equivalentes relativamente bajos, véase para ello, por ejemplo, Ionescu y col. en "Advances in Urethane Science & Technology", 1998, 14, págs. 151-218.

A continuación se describe un procedimiento de procesamiento económico para polioles que contienen óxido de etileno, preparados con catálisis por hidróxidos, carboxilatos o hidruros alcalinos o alcalinotérreos, que no presentara las desventajas mencionadas del procedimiento del estado de la técnica.

5 La neutralización de los centros activos de polimerización alcalinos del producto de adición de óxidos de alquileo
 10 crudo se realiza mediante la adición de uno o varios ácidos inorgánicos monobásicos. La mezcla de óxidos de alquileo
 15 dosificada en la preparación del polioli contiene al menos el 10 % en peso de óxido de etileno, preferentemente al menos el 20 % en peso de óxido de etileno y con preferencia especial más del 50 % en peso de óxido de etileno. Sorprendentemente, según este procedimiento se obtiene un producto totalmente transparente con bajo contenido de base sin más etapas de procesamiento. Si en lugar de los ácidos inorgánicos monobásicos se usan cantidades suficientes de ácido fosfórico (1 mol/mol de base) o de ácido sulfúrico (0,5 mol/mol de base) para la neutralización del catalizador, resultan productos turbios con alto contenido de álcali. El procedimiento puede usarse para poliéteres de cadena larga y corta, es decir, el intervalo del índice de OH del producto final se extiende desde aproximadamente 20 mg KOH/g hasta aproximadamente 900 mg de KOH/g. La estructura de las cadenas de poliéter, es decir, la composición de la mezcla de óxidos de alquileo usada, puede variarse asimismo en el proceso de preparación del polioli.

En detalle, el procedimiento se realiza de la manera siguiente:

20 Normalmente se ponen en el reactor los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff y se añade el catalizador, es decir, el hidróxido de metal alcalino, hidruro de metal alcalino o alcalino térreo, carboxilato de metal alcalino o alcalinotérreo o hidróxido de metal alcalinotérreo. Preferentemente se usan hidróxidos de metales alcalinos, con preferencia especial hidróxido de potasio. El catalizador puede añadirse al compuesto iniciador como solución acuosa o como sustancia sólida. La concentración de catalizador respecto a la cantidad de producto final es del 0,004 al 0,2 % en peso, preferentemente del 0,004 al 0,07 % en peso. El agua de disolución y/o el agua liberada en la reacción de los átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff con el catalizador puede eliminarse en vacío a temperatura elevada, preferentemente a la temperatura de la reacción, antes de comenzar la dosificación del o de los óxidos de alquileo.

30 Como catalizadores básicos pueden usarse también productos de adición de óxidos de alquileo preparados previamente a partir de compuestos iniciadores que contienen átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff con contenidos de alcoxilato del 0,05 al 50 % en equivalentes ("alcoxilatos poliméricos"). Por contenido de alcoxilato del catalizador se entiende la proporción de átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff eliminada por desprotonación por medio de una base respecto a todos los átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff que estaban presentes inicialmente en el producto de adición de óxidos de alquileo del catalizador. Naturalmente, la cantidad de alcoxilato polimérico que ha de usarse depende de la concentración de catalizador deseada para la cantidad de producto final, como se ha descrito en el párrafo anterior.

35 Los compuestos iniciadores puestos en el reactor se hacen reaccionar ahora con óxidos de alquileo en una atmósfera de gas inerte, a temperaturas de 80-180 °C, preferentemente de 100-170 °C, en lo que, en la manera usual, los óxidos de alquileo se añaden continuamente al reactor de tal modo que no se superen los límites de presión para la seguridad técnica del sistema reactor usado. Habitualmente, tales reacciones se realizan en un intervalo de presión de 10 hPa a 10.000 hPa. Después de la etapa de dosificación de los óxidos de alquileo sigue normalmente una etapa de reacción complementaria, en la que reacciona el óxido de alquileo restante. El final de esta etapa de reacción complementaria se alcanza cuando ya no se detecta ninguna caída de presión en el reactor. Ahora, el producto de adición de óxidos de alquileo alcalino puede hidrolizarse en primer lugar por medio de agua. Sin embargo, esta etapa de hidrólisis no es esencial para la realización del procedimiento según la invención. En este caso, la cantidad de agua es de hasta el 15 % en peso, respecto a la cantidad de producto de adición de óxidos de alquileo alcalino. La neutralización de los centros activos de polimerización alcalinos del producto de adición de óxidos de alquileo crudo, dado el caso hidrolizado, tiene lugar después mediante la adición de uno o varios ácidos inorgánicos monobásicos. La temperatura de la hidrólisis y la neutralización puede variar en un amplio intervalo, pudiendo establecerse límites en este caso por la resistencia a la corrosión de los materiales del reactor de neutralización o por la composición del polioli. Si los productos contienen grupos sensibles a la hidrólisis, como por ejemplo grupos éster, la neutralización puede realizarse, por ejemplo, a temperatura ambiente. En estos casos se recomienda también omitir una etapa de hidrólisis previa independiente. Después de una neutralización satisfactoria pueden eliminarse en vacío las trazas de agua introducidas por la adición de ácidos diluidos o bien el agua de hidrólisis en exceso. Durante o después de la neutralización es posible añadir al producto aditivos antienviejecimiento o bien antioxidantes. No son necesarias otras etapas de procesamiento, como por ejemplo, una filtración del producto.

60 En su mayor parte, los compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff adecuados presentan funcionalidades de 1 a 8, pero en determinados casos también funcionalidades de hasta 35. Sus masas molares son de 60 g/mol a 1.200 g/mol. Además de iniciadores hidroxifuncionales pueden usarse también iniciadores aminofuncionales. Algunos ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monoalcoholes alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles con sustituyentes 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, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcina, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados con grupos metilol a partir de formaldehído y fenol o melanina o urea, así como bases de Mannich. También pueden usarse compuestos iniciadores de alta funcionalidad a base de productos de hidrólisis del almidón hidrogenados. Estos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1525244. Algunos ejemplos de compuestos iniciadores con grupos amino son amoniaco, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametildiamina, anilina, los isómeros de la toluidina, los isómeros del diaminotolueno, los isómeros del diaminodifenilmetano, así como los productos de mayor número de anillos que se producen en la condensación de anilina con formaldehído para dar diaminodifenilmetano. Además, como

compuestos iniciadores pueden usarse también productos de la apertura de anillos a partir de anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos y polioles. Algunos ejemplos son productos de apertura de anillos a partir de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, por un lado, 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, por otro lado. Naturalmente, también pueden usarse mezclas de distintos compuestos iniciadores.

Además, también pueden añadirse al proceso productos de adición de óxidos de alquileo preparados previamente a partir de los compuestos iniciadores mencionados, es decir, polioléteres con índices de OH de 20 a 1.000 mg de KOH/g, preferentemente de 250 a 1.000 mg de KOH/g. Las mezclas de óxidos de alquileo usadas en la preparación de los productos de adición de óxidos de alquileo preparados previamente contienen al menos el 10 % en peso de óxido de etileno, preferentemente, al menos el 20 % en peso de óxido de etileno y, con preferencia especial, más del 50 % en peso de óxido de etileno. En el procedimiento según la invención, también es posible usar, además de los compuestos iniciadores, poliolésteres con índices de OH en el intervalo de 6 a 800 mg de KOH/g, con el fin de preparar polieterésteres. Los poliolésteres adecuados para ello pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihidroxílicos, preferentemente dioles con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 2 a 6 átomos de carbono, por procedimientos conocidos.

Con el trasfondo de la escasez de los recursos petroquímicos y de la valoración desventajosa de las materias primas fósiles en el equilibrio ecológico, adquiere también una importancia creciente el uso de materias primas procedentes de fuentes renovables en la preparación de polioles adecuados para la industria del poliuretano. El procedimiento según la invención ofrece una posibilidad altamente económica para la producción de tales polioles, con la adición al proceso, antes o durante la adición de los óxidos de alquileo, de triglicéridos como por ejemplo, aceite de soja, aceite de colza, aceite de semilla de palma, aceite de palma, aceite de lino, aceite de girasol, aceite de arenque, aceite de anchoas, aceite de lesquerella y aceite de ricino en cantidades del 10 al 80 % en peso, respecto a la cantidad de producto final. Se obtienen polioleterésteres en cuya estructura se hallan totalmente incorporados estos aceites, de modo que ya no pueden detectarse o solamente pueden detectarse en muy pequeña medida en el producto final.

Los alcoxilatos poliméricos mencionados que pueden usarse como catalizadores se preparan en una etapa de reacción independiente mediante la adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores que contienen átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff. Normalmente, en la preparación del alcoxilato polimérico se usa un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, KOH, en cantidades del 0,1 al 1 % en peso, respecto a la cantidad que ha de prepararse como catalizador, la mezcla de reacción se deshidrata en vacío, en caso de que sea necesario, la reacción de adición de óxidos de alquileo se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte a una temperatura de 100 a 170 °C hasta alcanzar un índice de OH de 150 a 1.200 mg de KOH/g y después se ajusta el contenido de alcoxilato anteriormente mencionado del 0,05 al 50 % en equivalentes, dado el caso por la adición de más hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y la subsiguiente deshidratación. Los alcoxilatos poliméricos preparados de esta manera pueden almacenarse por separado en una atmósfera de gas inerte. Se usan con preferencia especial en el procedimiento según la invención cuando se usan sustancias sensibles a la hidrólisis en condiciones alcalinas o cuando, en la preparación de polioles de cadena larga, la cantidad de iniciadores de bajo peso molecular no es suficiente para garantizar un mezclado suficiente de la mezcla de reacción al inicio de dicha reacción. Además, determinados iniciadores de bajo peso molecular tienden a formar sales poco solubles de metales alcalinos o alcalinotérreos; en estos casos se recomienda asimismo la transformación previa del iniciador en un alcoxilato polimérico según el procedimiento descrito anteriormente. La cantidad de alcoxilato polimérico usada en el procedimiento según la invención se determina de tal manera que corresponda a una concentración de hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo del 0,004 al 0,2 % en peso, preferentemente del 0,004 al 0,07 % en peso, respecto a la cantidad del producto final según la invención por preparar. Naturalmente, los alcoxilatos poliméricos pueden usarse también como mezclas.

Algunos óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno o bien óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente se usan óxido de propileno y óxido de etileno. Como ya se ha mencionado, debe incluirse preferentemente al menos el 10, con preferencia especial al menos el 20 y con preferencia muy especial más del 50 % en peso de óxido de etileno, respecto a la cantidad total de los óxidos de alquileo dosificados. Si los alcoxilatos poliméricos mencionados en el párrafo anterior se usan como catalizadores o si los productos de adición de óxidos de etileno preparados previamente que se mencionan anteriormente se usan como componentes en la mezcla de iniciadores, las cantidades de óxido de etileno usadas en su preparación se incluyen en el cálculo del contenido total de óxido de etileno. El óxido de etileno puede dosificarse mezclado con otros óxidos de alquileo o en bloques, como bloque inicial, medio o final. Los productos con bloques de óxido de etileno se caracterizan, por ejemplo, por una mayor concentración de grupos terminales primarios, que otorgan a los sistemas la reactividad frente a isocianato necesaria para las aplicaciones de moldeo de espuma.

En general, los polioles crudos alcalinos presentan índices de OH de 20 a 1.000 mg de KOH/g, preferentemente índices de OH de 28 a 700 mg de KOH/g.

El procesamiento de los polioles crudos alcalinos tiene lugar mediante la adición de ácidos inorgánicos monobásicos como, por ejemplo, hidrácidos halogenados, ácido nítrico, ácido yódico, ácido periódico, ácido bromico, ácido clórico o ácido perclórico. Se prefieren el ácido perclórico, los hidrácidos halogenados y el ácido nítrico. La neutralización puede realizarse a la temperatura de reacción. Preferentemente se usan cantidades estequiométricas de los ácidos inorgánicos monobásicos respecto a la cantidad de catalizador por neutralizar. Si hay presentes grupos funcionales sensibles a hidrólisis como, por ejemplo, grupos éster, la neutralización puede realizarse también a una temperatura considerablemente inferior, por ejemplo, a temperatura ambiente. El agua incorporada con el o los ácidos de neutralización puede eliminarse al vacío. No se necesitan otras etapas de procesamiento como, por ejemplo, una filtración del producto.

La neutralización propiamente dicha puede estar precedida por una etapa de hidrólisis independiente que, sin embargo, no es de importancia esencial para el procedimiento según la invención. En una etapa de hidrólisis semejante, la cantidad de agua es de hasta el 15 % en peso respecto a la cantidad de producto de adición de óxidos de alquileño alcalino.

- 5 Los polioles que pueden obtenerse por el procedimiento según la invención pueden usarse como componentes de partida para la preparación de materiales de poliuretano macizos o espumados, así como de elastómeros de poliuretano. Los materiales y elastómeros de poliuretano pueden contener también unidades estructurales de isocianurato, alofanato y biuret. También es posible la preparación de los denominados prepolímeros de isocianato, para cuya preparación se usa una relación molar entre los grupos isocianato y los grupos hidroxilo superior a 1, de modo que el producto contiene funcionalidades de isocianato libres. La reacción de estas, en una o varias etapas, no tiene lugar hasta la preparación del producto final propiamente dicho.

10 Para la preparación de estos materiales, los polioles según la invención se mezclan, dado el caso, con otros componentes reactivos frente a isocianato y se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos, dado el caso, en presencia de espumantes, en presencia de catalizadores, dado el caso, en presencia de otros aditivos como, por ejemplo, estabilizantes celulares.

Ejemplos

Materias primas usadas:

Aceite de soja: aceite de soja (refinado, es decir, sin lecitina, neutralizado, decolorado y sometido a desorción con vapor), adquirido de la empresa Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Munich, Alemania.

20 Preparación del alcoxilato polimérico 1:

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 1.278,5 g de trimetilolpropano y 21,7 g de una solución de KOH al 45 % en peso en agua. El autoclave se cerró, se ajustó el número de revoluciones del agitador a 450 rpm y se calentó a 107 °C. La presión se redujo a 100 hPa y se dosificaron 653,4 g de óxido de propileno en el autoclave durante un período de 3 h. Después de un tiempo de reacción complementaria de 30 min a 107 °C, la mezcla de reacción se desgasificó al vacío durante 30 min. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se añadieron, en atmósfera de nitrógeno, 45,1 g de una solución de KOH al 45 % en peso en agua. Se calentó a 107 °C y se eliminó el agua al vacío, hasta alcanzar una presión de 10 hPa. Después se dosificaron 4.063,6 g de óxido de propileno durante un período de 8,5 horas a 107 °C y después de un tiempo de reacción complementaria de 120 min se desgasificó al vacío durante 30 min. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se añadieron en atmósfera de nitrógeno 539,4 g de una solución de KOH al 45 % en peso en agua. Se calentó a 107 °C y se eliminó el agua al vacío, hasta alcanzar una presión de 10 hPa. El índice alcalino del alcoxilato polimérico 1 es de 44,1 mg de KOH/g y su índice de OH, de 260 mg de KOH/g. El contenido de alcoxilato es del 17 %.

Preparación del alcoxilato polimérico 2:

35 En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 3.677,2 g de glicerina y 18,65 g de una solución de KOH al 45 % en peso en agua. El autoclave se cerró, se ajustó el número de revoluciones del agitador a 450 rpm y se calentó a 110 °C. La presión se redujo a 100 hPa y se dosificaron 2.313,7 g de óxido de propileno en el autoclave durante un período de 4,6 h. Después de un tiempo de reacción complementaria de 180 min a 110 °C, la presión volvió a reducirse lentamente hasta 100 hPa y finalmente se eliminó el agua de la mezcla de reacción al vacío hasta alcanzar una presión inferior a 10 hPa a una temperatura de 110 °C. El índice alcalino del alcoxilato polimérico 2 es de 1,4 mg de KOH/g y su índice de OH, de 1.121 mg de KOH/g. El contenido de alcoxilato es del 0,125 %.

Irganox® 1076: 3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo

Procedimiento de neutralización:

45 En todos los ejemplos y ejemplos de comparación se usó exactamente la cantidad de ácido necesaria para la neutralización de la base (KOH) al 100 %, es decir, 1 mol de ácido por mol de KOH en el caso de los ácidos inorgánicos monobásicos que han de usarse según la invención y el ácido fosfórico o bien 0,5 mol de ácido sulfúrico por mol de KOH.

Ejemplo 1 (comparación):

50 En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 27,6 g del alcoxilato polimérico 1 y 1.213,0 g de trimetilolpropano. El autoclave se cerró y se aplicó una presión de nitrógeno de 1.500 hPa. Se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se dosificaron 4.646,9 g de óxido de etileno en el autoclave durante un período de 13,2 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. Durante este tiempo de dosificación se alcanzó a intervalos una presión en el reactor de 4.000 hPa, entonces se dejó transcurrir la reacción durante 25 min, la presión se redujo a 2.550 hPa por vaciado del nitrógeno y se continuó con la dosificación de óxido de etileno. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 45 min. La mezcla de reacción se desgasificó en vacío durante 30 min y después se enfrió a temperatura ambiente. La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 200 ppm.

60 A 936 g del producto se añadieron a 80 °C 75 g de agua destilada, 1,4571 g de ácido sulfúrico al 11,83 % y 1,038 g de Irganox® 1076 y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después, el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C durante 3 h a 1 hPa. El producto mostró después una ligera turbidez.

Ejemplo 2 (comparación):

5 En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 5,49 g del alcoxilato polimérico 1 y 243,7 g de trimetilolpropano. El autoclave se cerró y su contenido se calentó a 150 °C con agitación (700 rpm). Se dosificaron 956,9 g de óxido de etileno en el autoclave durante un período de 6 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 700 rpm. Hacia el final de la etapa de dosificación del óxido de etileno se alcanzó una presión en el reactor de 1.900 hPa. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de 20 min. La mezcla de reacción se desgasificó en vacío durante 30 min. La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 200 ppm.

10 A 556,5 g del producto se añadieron a 80 °C 56 g de agua destilada y 5,9675 g de ácido fosfórico al 3,293 % y la mezcla se agitó durante 1/2 h a 80 °C. Después de añadir 0,622 g de Irganox® 1076, el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C durante 3 h a 1 hPa. Se obtuvo un producto turbio.

Ejemplo 3

15 En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 13,56 g del alcoxilato polimérico 1 y 1.215,2 g de trimetilolpropano. El autoclave se cerró y se aplicó una presión de nitrógeno de 1.900 hPa. Se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se dosificaron 4.771,5 g de óxido de etileno en el autoclave durante un período de 10,8 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. Durante este tiempo de dosificación, dicha dosificación se interrumpió tres veces, se dejó transcurrir la reacción, la presión se redujo a 2.500 hPa por vaciado del nitrógeno y entonces se continuó con la dosificación de óxido de etileno. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 1 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente se tomaron dos fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 3A y 3B). La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 100 ppm.

Ejemplo 3A (comparación)

25 A 987,1 g del producto del ejemplo 3 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 0,206 g de ácido fosfórico al 85 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,495 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto ligeramente turbio.

Ejemplo 3B (comparación)

30 A 1.023,1 g del producto del ejemplo 3 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 1,818 g de ácido clorhídrico (concentración: 1 mol/kg) y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,516 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 4

35 En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 64,2 g del alcoxilato polimérico 1 y 1.202,9 g de trimetilolpropano. El autoclave se cerró y se aplicó una presión de nitrógeno de 1.500 hPa. Se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se dosificaron 4.733,3 g de óxido de etileno en el autoclave durante un período de 14,23 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. Durante este tiempo de dosificación se alcanzó a intervalos una presión en el reactor de 4.000 hPa; entonces se dejó transcurrir la reacción durante 20 min, la presión se redujo a 2.550 hPa por vaciado del nitrógeno y se continuó con la dosificación de óxido de etileno. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 31 min. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min de duración y del enfriamiento a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se dividió en tres fracciones para ensayos de neutralización (ejemplos 4A, 4B y 4C). La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 470 ppm.

Ejemplo 4A (comparación)

45 A 1.683,8 g del producto del ejemplo 4 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 169 ml de agua destilada y 5,813 g de ácido sulfúrico al 11,89 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 1,857 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto turbio.

Ejemplo 4B

50 A 2.127,8 g del producto del ejemplo 4 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 8,951 g de ácido perclórico al 20 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 2,340 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 4C

55 A 2.130,4 g del producto del ejemplo 4 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 17,91 g de ácido clorhídrico (concentración: 1 mol/kg) y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 2,349 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 5

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 1.200 g del alcoxilato polimérico 2 y 79,8 g de glicerina. El autoclave se cerró, se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se aplicó una presión de nitrógeno de 2.700 hPa. A 150 °C se dosificaron 4.721,6 g de óxido de etileno en el autoclave durante un período de 8,1 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. Durante este tiempo de dosificación, dicha dosificación se interrumpió una vez, se dejó transcurrir la reacción, la presión se redujo a 2.500 hPa por vaciado del nitrógeno y entonces se continuó con la dosificación de óxido de etileno. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 1 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente, se tomaron tres fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 5A, 5B y 5C). La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 280 ppm.

Ejemplo 5A (comparación)

A 1.523,2 g del producto del ejemplo 5 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 3,169 g de ácido sulfúrico al 11,89 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,750 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto ligeramente turbio.

Ejemplo 5B

A 1.461,8 g del producto del ejemplo 5 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 7,407 g de ácido clorhídrico (concentración: 1 mol/kg) y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,744 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 5C

A 1.372,3 g del producto del ejemplo 5 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 3,463 g de ácido perclórico al 20,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,705 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 6

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 325,5 g de sorbitol y 3,209 g de una solución de KOH al 44,82 % en agua. El autoclave se cerró y el contenido se sometió a desorción en vacío, con 50 ml de nitrógeno por minuto, a 110 °C durante un período de 3 h y un número de revoluciones del agitador de 450 rpm. Se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se dosificaron 1.135,1 g de óxido de propileno en el autoclave durante un período de 3,22 h, de tal manera que se alcanzó una presión constante de 5.000 hPa. Después de un tiempo de reacción complementaria de 2,45 h, la presión del reactor se ajustó con nitrógeno a 2.700 hPa y se dosificaron 4.540,2 g de óxido de etileno durante un período de 9,07 h. Durante este tiempo de dosificación, dicha dosificación se interrumpió dos veces al alcanzarse una presión en el reactor de 5.000 hPa, en cada caso se dejó transcurrir la reacción, la presión se redujo a 2.500 hPa por vaciado del nitrógeno y entonces se continuó con la dosificación de óxido de alquileno. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 1,5 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 240 ppm. A 2.033,1 g del producto añadieron a 80 °C 5,300 g de ácido nítrico al 10,35 % y la mezcla se agitó durante 0,1 h a 80 °C. Después de añadir 1,018 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató a 110 °C durante 3 h a 1 hPa. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 7

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 821,9 g de glicerina y 1,609 g de una solución de KOH al 44,82 % en agua. El autoclave se cerró y el contenido se sometió a desorción en vacío, con 50 ml de nitrógeno por minuto, a 110 °C durante un período de 3 h y un número de revoluciones del agitador de 450 rpm. Se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se dosificaron 4.150,1 g de óxido de propileno en el autoclave durante un período de 11,7 h, de tal manera que se alcanzó una presión constante de 5.000 hPa. Después de finalizar la etapa de dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 3 h. Se aplicó entonces al reactor una presión de nitrógeno de 2.500 hPa y se dosificaron 1.037,5 g de óxido de etileno durante un período de 4,25 h. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 1,5 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente se tomaron tres fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 7A, 7B y 7C). La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 120 ppm.

Ejemplo 7A

A 1.117,3 g del producto del ejemplo 7 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 1,449 g de ácido nítrico al 10,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,563 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 7B

A 1.362,9 g del producto del ejemplo 7 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 136,3 g de agua y después 1,4351 g de ácido perclórico al 20,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,688 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

5 **Ejemplo 7C (comparación)**

A 1.129,3 g del producto del ejemplo 7 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 1,002 g de ácido sulfúrico al 11,80 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,567 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto ligeramente turbio.

10 **Ejemplo 8**

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 820,7 g de glicerina y 1,472 g de una solución de KOH al 44,82 % en peso en agua. El autoclave se cerró y el contenido se sometió a desorción en vacío, con 50 ml de nitrógeno por minuto, a 110 °C durante un periodo de 3 h y un número de revoluciones del agitador de 450 rpm. Se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se aplicó una presión de nitrógeno de 1.700 hPa. A 150 °C se dosificó una mezcla de 3.884,5 g de óxido de etileno y 1.289,2 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 10,53 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. Durante este tiempo de dosificación, dicha dosificación se interrumpió dos veces al alcanzarse una presión en el reactor de 5.000 hPa, en cada caso se dejó transcurrir la reacción, la presión se redujo a 1.700 hPa por vaciado del nitrógeno y entonces se continuó con la dosificación de óxido de alquileno. Después de finalizar la etapa de dosificación de óxido de alquileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 3,25 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente se tomaron dos fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 8A y 8B). La concentración de catalizador calculada como KOH fue de 110 ppm.

Ejemplo 8A

25 A 2.148,2 g del producto del ejemplo 8 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 2,589 g de ácido nítrico al 10,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 1,081 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 8B

30 A 1.295,1 g del producto del ejemplo 8 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno y con agitación, 1,3712 g de ácido perclórico al 20,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,658 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación durante 3 h a 110 °C y 1 hPa. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 9

35 En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 1.817,6 g de trimetilolpropano y 4,042 g de una solución de KOH al 44,8 % en peso en agua. El autoclave se cerró y el contenido se sometió a desorción en vacío, con 50 ml de nitrógeno por minuto, a 110 °C durante un periodo de 3 h y un número de revoluciones del agitador de 450 rpm. Entonces se calentó a 150 °C y se dosificaron 4.182,4 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 10,6 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. La dosificación de óxido de propileno se inició a una presión de 1.100 hPa, alcanzándose durante la etapa de dosificación una presión de 4.950 hPa. Después de finalizar la dosificación de óxido de alquileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 7 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente se tomaron dos fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 9A y 9B). La concentración de catalizador (KOH) fue de 300 ppm.

45 **Ejemplo 9A (comparación)**

A 2.274 g del producto del ejemplo 9 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 7,930 g de ácido nítrico al 10,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 1,140 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto turbio.

50 **Ejemplo 9B (comparación)**

A 2.332 g del producto del ejemplo 9 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 6,126 g de ácido perclórico al 20,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 1,160 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto turbio.

55 **Ejemplo 10**

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 688,5 g de sorbitol y 2,547 g de una solución de KOH al 44,82 % en peso en agua. El autoclave se cerró y el contenido se sometió a desorción en vacío, con 50 ml de nitrógeno por minuto, a 110 °C durante un periodo de 3 h y un número de revoluciones del agitador de 450 rpm. A aproximadamente 110 °C y en atmósfera de nitrógeno se añadieron 3.298,3 g de aceite de soja y se

calentó a 130 °C con agitación (450 rpm). La presión se ajustó a 2.500 hPa con nitrógeno. A 130 °C se dosificaron 2.021,5 g de óxido de etileno en el autoclave durante un período de 7,15 h, de tal manera que no se sobrepasara una presión total de 5.000 hPa. Después de finalizar la dosificación de óxido de etileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 5,95 h. La concentración de catalizador (KOH) fue de 190 ppm. Después de una etapa de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente se tomaron dos fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 10A y 10B).

Ejemplo 10A

A 2.162 g del producto del ejemplo 10 se añadieron a 40 °C, en atmósfera de nitrógeno, 7,425 g de ácido clorhídrico (concentración: 1 mol/kg) y la mezcla se agitó durante 1 h a 40 °C. Después de añadir 1,084 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 10B

A 1.889 g del producto del ejemplo 10 se añadieron a 40 °C, en atmósfera de nitrógeno, 3,154 g de ácido perclórico al 20,35 % y la mezcla se agitó durante 1 h a 40 °C. Después de añadir 0,945 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 11

En un autoclave de laboratorio de 10 l se pusieron, en atmósfera de nitrógeno, 820,9 g de glicerina y 1,742 g de una solución de KOH al 44,82 % en peso en agua. El autoclave se cerró y el contenido se sometió a desorción en vacío, con 50 ml de nitrógeno por minuto, a 150 °C durante un periodo de 3 h y un número de revoluciones del agitador de 450 rpm. Una cantidad de 1.035,9 g de óxido de etileno se dosificó en el autoclave durante un período de 2,67 h para un número de revoluciones del agitador de asimismo 450 rpm. La adición de óxido de etileno se inició a una presión de nitrógeno de 2.550 hPa, alcanzándose durante la etapa de dosificación una presión máxima de 4.000 hPa. Después de un tiempo de reacción complementaria de 1,52 h, la presión se redujo a 50 hPa. Asimismo a 150 °C se dosificaron 4.143,5 g de óxido de propileno durante 10,25 h, alcanzando en ello el reactor una presión máxima de 5.000 hPa. Después de finalizar la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción complementaria de una duración de 11 h. Después de un tiempo de desgasificación al vacío de 30 min y del enfriamiento a temperatura ambiente se tomaron tres fracciones de la mezcla de reacción para ensayos de neutralización (ejemplos 11A, 11B y 11C). La concentración de catalizador (KOH) fue de 130 ppm.

Ejemplo 11A

A 1.516,3 g del producto del ejemplo 11 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 1,749 g de ácido perclórico al 20,35 % en peso y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,76 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 11B

A 1.352,7 g del producto del ejemplo 11 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 1,918 g de ácido nítrico al 10,35 % en peso y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,682 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

Ejemplo 11C

A 1.277,6 g del producto del ejemplo 11 se añadieron a 80 °C, en atmósfera de nitrógeno, 3,03 g de ácido clorhídrico (concentración: 1 mol/kg) y la mezcla se agitó durante 1 h a 80 °C. Después de añadir 0,646 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató durante 1 h a 18 hPa (vacío por chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

La tabla 1 resume los datos analíticos de los polioles preparados en los ejemplos.

Tabla 1

Ejemplo	Contenido de base determinado [ppm de KOH]	Contenido de ácido determinado [ppm de KOH]	Índice de OH determinado [mg de KOH/g]	Aspecto
1 (comparación)	97,8	99	256	turbio
2 (comparación)	187,2	153	258	turbio
3A (comparación)	95,1	11,3	257	ligeramente turbio
3B	1,0	22,7	257	transparente
4A (comparación)	81,2	46,1	254	turbio
4B	14,1	42,2	255	transparente
4C	16,2	41,8	255	transparente
5A (comparación)	128,3	16,4	253	turbio
5B	1,0	16,0	253	transparente
5C	0,0	24,9	253	transparente
6	5,0	27,0	100,4	transparente
6B	2,0	17,0	253	transparente
7A	10,0	8,0	248	transparente
7B	3,5	16,0	249	transparente
7C (comparación)	61,0	10,0	248	turbio
8A	2,0	5,0	248	transparente
8B	0,2	6,0	248	transparente
9A (comparación)	1,0	132,0	379	turbio
9B (comparación)	8,0	135,0	379	turbio
10A	20,0	127,0	209	transparente
10B	0,2	164,0	208	transparente
11A	0,1	12,0	251	transparente
11B	5,0	0,1	251	transparente
11C	5,0	1,0	251	transparente

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de polioles para la preparación de poliuretanos en el que los polioles pueden obtenerse por adición de óxidos de alquileo catalizada por bases, siendo la proporción de óxido de etileno en los óxidos de alquileo al menos del 10 % en peso, a compuestos iniciadores polifuncionales con átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff, en presencia de catalizadores a base de hidróxidos de metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o hidróxidos de metales alcalinotérreos en concentraciones del 0,004 al 0,2 % en peso respecto a la cantidad de producto final, y con lo que la neutralización de los centros activos de polimerización alcalinos del producto de adición de óxidos de alquileo crudo tiene lugar por la adición de ácidos inorgánicos monobásicos, **caracterizado porque** se prescinde de una separación de las sales formadas.
- 10 2. Uso de polioles para la preparación de poliuretanos según la reivindicación 1 en el que los polioles pueden obtenerse por adición de óxidos de alquileo catalizada por bases, siendo la proporción de óxido de etileno en los óxidos de alquileo al menos del 10 % en peso, a compuestos iniciadores polifuncionales con átomos de hidrógeno activos según el método de Zerewitinoff, en presencia de catalizadores a base de hidróxidos de metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos o alcalinotérreos, carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o hidróxidos de metales alcalinotérreos en concentraciones del 0,004 al 0,2 % en peso respecto a la cantidad de producto final, y con lo que la neutralización de los centros activos de polimerización alcalinos del producto de adición de óxidos de alquileo crudo tiene lugar por la adición de ácidos inorgánicos monobásicos, **caracterizado porque** se prescinde de una separación de las sales formadas y porque antes o durante la adición de los óxidos de alquileo se añaden del 10 al 80 % en peso de triglicéridos con respecto a la cantidad de producto final.
- 15
- 20