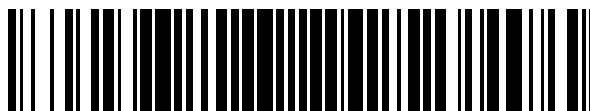


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 534**

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

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09765534 .4**
- 96 Fecha de presentación: **04.06.2009**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2291434**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2011**

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

30 Prioridad:  
**16.06.2008 DE 102008028555**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.11.2012**

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

72 Inventor/es:  
**LORENZ, KLAUS;**  
**WERNER, ARNULF y**  
**EICHMANN, MARCUS**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 391 534 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.

Un objeto de la presente invención son polioles que pueden obtenerse mediante un procedimiento sencillo. Otros objetos de la invención son el procedimiento mismo y el uso de los polioles según la invención para la fabricación de materiales de poliuretano.

Para la fabricación de materiales de poliuretano tales como materiales de espuma blandos y duros o materiales macizos tales como elastómeros se obtienen polioles adecuados en general mediante polimerización de óxidos de alquileno adecuados con compuestos iniciadores polifuncionales, es decir, que contienen varios átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff. Para la realización de estas reacciones de polimerización se conocen desde hace tiempo los más distintos procedimientos que se completan parcialmente de forma complementaria:

Por una parte, es de importancia a escala industrial la adición catalizada de forma básica de óxidos de alquileno con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, por otra parte, tiene una importancia creciente el uso de compuestos de cianuro bimetálico ("catalizadores DMC") para la realización de esta reacción. Con el uso de los catalizadores DMC con actividad elevada 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 unas concentraciones de catalizador muy reducidas (25 ppm o inferiores), de tal modo que no es necesaria una separación del catalizador a partir del producto preparado. Estos catalizadores no son adecuados, sin embargo, para la preparación de polioles de cadena corta o de polioles a base de iniciadores que contienen grupos amino. Los catalizadores básicos conocidos desde hace tiempo, por ejemplo, a base de hidróxidos de metales alcalinos, permiten la preparación no problemática de polioles de cadena corta y/o de polioles a base de iniciadores que contienen grupos amino, pero el catalizador debe retirarse, por regla general, mediante de una etapa de procesamiento aparte del polimerizado bruto alcalino. Especialmente en el caso de la preparación de polioles que contienen grupos amino, se obtienen frecuentemente productos coloreados de amarillos hasta amarillo-marrones; para determinadas aplicaciones, por ejemplo en el caso de barnices y recubrimientos, no se desean materiales de partida coloreados. La adición catalizada con ácidos de Lewis de óxidos de alquileno a compuestos iniciadores adecuados es de una importancia secundaria.

La adición catalizada de forma básica de óxidos de alquileno tales como, por ejemplo, óxido de etileno u óxido de propileno a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff se realiza, tal como se ha mencionado ya anteriormente, en presencia de hidróxidos de metales alcalinos, pero también se pueden usar hidruros de metales alcalinos, carboxilatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos o aminas tales como, por ejemplo, N,N-dimetilbencilamina o imidazol o derivados de imidazol. En el caso de iniciadores que contienen grupos amino con átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff unidos a los átomos de nitrógeno puede añadirse hasta un mol de óxidos de alquileno por mol de átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff de forma no catalizada; si se sobrepasa esta relación debe añadirse generalmente uno de los catalizadores básicos mencionados anteriormente. Después de realizar la adición de los óxidos de alquileno deben desactivarse los centros activos de polimerización en las cadenas de poliéter. Para ello son posibles distintos modos de proceder. Por ejemplo, pueden neutralizarse con ácidos diluidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. La fuerza del segundo nivel de disociación del ácido sulfúrico es suficiente para protonar los hidróxidos de metales alcalinos obtenidos mediante la hidrólisis de grupos alcoholato activos, de modo que pueden neutralizarse por mol de ácido sulfúrico usado 2 moles de grupos alcoholato. Por el contrario, el ácido fosfórico debe usarse de forma equimolar a la cantidad de los grupos alcoholato que se desea neutralizar. Las sales obtenidas en la neutralización y/o durante la separación por destilación del agua deben separarse generalmente usando procedimientos de filtración. Los procesos de destilación y filtración representan un gasto de tiempo y energía y, además, en algunos casos no se pueden reproducir bien. Por lo tanto, se han desarrollado muchos procedimientos que se realizan sin etapas de filtración y en muchos casos también sin etapas de destilación: La neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido láctico, se describen en los documentos WO 98/20061 y US-A 2004167316 para el procesamiento de polioles de cadena corta para aplicaciones de espuma dura; a este respecto se trata de procedimientos muy extendidos y bien establecidos. En el documento US-A 4521548 se describe cómo pueden desactivarse los centros con actividad de polimerización de un modo similar haciéndolos reaccionar con ácido fórmico. Los carboxilatos metálicos obtenidos después de la neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos o ácido fórmico son claramente solubles en los polieterpolioles. La desventaja de estos procedimientos es, sin embargo, la actividad catalítica no deseada para muchas aplicaciones de poliuretano de las sales remanentes en los productos. En el documento WO 04/076529 se llevan a cabo las reacciones de polimerización, por lo tanto, a concentraciones de catalizador reducidas de 10 - 1000 ppm de KOH, de modo que las sales de ácidos carboxílicos catalíticamente activas remanentes en el polirol después de la neutralización también están presentes en concentraciones reducidas y, por ello, interfieren con menos fuerza en las reacciones posteriores. En los documentos JP-A 10-30023 y US-A 4110268 se usan para la neutralización ácidos sulfónicos aromáticos o ácidos sulfónicos orgánicos que también forman sales solubles en los polieterpolioles, pero que son menos básicas y se caracterizan por una actividad catalítica reducida. Una desventaja determinante es, a este respecto, los elevados costes de los ácidos sulfónicos. El procesamiento mediante intercambiadores de cationes ácidos, tal como se describe en el documento DE-A 100 24 313, precisa del uso de disolventes y su separación por destilación y, por lo tanto, está asociado también a costes

elevados. Los procedimientos de separación de fases precisan únicamente de una etapa de hidrólisis y, no obstante, no precisan de etapas de neutralización, y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 01/14456, JP-A 6-157743, WO 96/20972 y US-A 3823145. Con el uso de aparatos de coalescencia o centrifugadoras se favorece la separación de la fase de los polieterpolioles de la fase acuosa alcalina; a este respecto, a menudo deben añadirse también disolventes para aumentar la diferencia de densidad entre la fase de polieter y la fase acuosa. Dichos procedimientos no son adecuados para todos los polieterpolioles, en particular son deficientes en el caso de polieterpolioles de cadena corta o polieterpolioles con altas proporciones de óxido de etileno. El uso de disolventes es caro y las centrifugadoras precisan de un gasto de mantenimiento elevado.

En el caso de reacciones de adición de óxido de alquileo catalizadas con aminas puede renunciarse a otro procesamiento, siempre que la presencia de las aminas en estos polioles no influya en la preparación de materiales de poliuretano. Mediante la catálisis con aminas pueden obtenerse sólo polioles con pesos equivalentes reducidos según la relación; véase para ello, por ejemplo, Ionescu y col. en "Advances in Urethane Science & Technology", 1998,14, páginas 151-218.

Un objetivo de la presente invención era, por lo tanto, encontrar un procedimiento de procesamiento económico para polioles que contienen grupos amino mediante catálisis con hidróxidos alcalinos, incluidos polioles que contienen grupos amino que contiene óxido de etileno, que no presente las desventajas de los procedimientos del estado de la técnica. Un objetivo de la invención era, particularmente, la obtención de polioles que contuvieran grupos amino con un color natural reducido. Un objeto de la invención son procedimientos para la preparación de polioles, polioles preparados de este modo y el uso de dichos polioles para la preparación de polimetanos según las reivindicaciones 1-4.

El objetivo pudo lograrse realizando la neutralización de los centros con actividad de polimerización alcalinos del producto de adición de óxido de alquileo bruto mediante la adición de 0,75 moles a 1 mol de ácido sulfúrico por mol de catalizador. Se obtienen usando este modo de procedimiento productos transparentes que, sorprendentemente, presentan una coloración natural reducida como productos en los que se neutraliza con menos de 0,75 moles de ácido sulfúrico por mol de catalizador. El procedimiento se puede usar en polioles de cadena larga y de cadena corta, es decir, el intervalo del índice de OH de los productos finales se extiende desde aproximadamente 20 mg de KOH/g hasta aproximadamente 1.000 mg de KOH/g. La estructura de las cadenas del poliéter, es decir, la composición de los óxidos de alquileo o de las mezclas de óxidos de alquileo usados en la preparación de los polioles, también puede variar.

Más detalladamente, el procedimiento según la invención se lleva a cabo como sigue:

Los compuestos iniciadores se disponen habitualmente en el reactor y, dado el caso, se añade ya el catalizador, es decir, el hidróxido de metal alcalino. Es preferente el hidróxido de potasio. El catalizador puede añadirse al o a los compuesto(s) iniciador(es) como solución acuosa o como sólido. La concentración de catalizador con respecto a la cantidad de producto final es del 0,004 al 0,1 % en peso, preferentemente del 0,01 al 0,1 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,025 al 0,1 % en peso. El agua de la solución y/o el agua liberada en la reacción del compuesto iniciador con el catalizador puede eliminarse al comienzo de la dosificación del o de los óxido(s) de alquileo al vacío a temperatura elevada, preferentemente a la temperatura de reacción, siempre que los compuestos iniciadores usados posean una presión de vapor lo suficientemente reducida. Alternativamente puede añadirse primeramente óxido de alquileo también de forma exenta de catalizadores y la adición del hidróxido de metal alcalino de la etapa de extracción del agua se lleva a cabo sólo después de lograr una presión de vapor lo suficientemente reducida de las especies iniciadoras. En el caso de concentraciones reducidas de catalizador también puede renunciarse a la extracción del agua.

Los compuestos iniciadores presentes en el reactor se hacen reaccionar ahora en atmósfera de gas inerte a temperaturas de 80 - 180 °C, preferentemente de 100 - 170 °C, con óxidos de alquileo, añadiéndose los óxidos de alquileo en el modo habitual al reactor en continuo de modo que no se superen los límites de la presión técnica de seguridad del sistema de reactor usado. Habitualmente, dichas reacciones se llevan a cabo en un intervalo de presiones de 10 hPa a 10000 hPa. Si se debe(n) añadir el o los óxido(s) de alquileo primeramente de forma exenta de catalizador, tal como se ha mencionado anteriormente, debe interrumpirse la dosificación de óxido de alquileo en el punto adecuado y después de un tiempo de posreacción medido añadir el catalizador. Al finalizar la fase de dosificación del óxido de alquileo se incluye una fase de posreacción en la que reacciona el óxido de alquileo restante. El final de esta fase de posreacción se alcanza cuando no puede determinarse ninguna otra caída de presión en el recipiente de reacción. La neutralización de los centros alcalinos con actividad de polimerización del producto de adición de óxido de alquileo neutro se realiza ahora mediante la adición de 0,75 moles a 1 mol de ácido sulfúrico por mol de catalizador, preferentemente de 0,8 moles a 1 mol de ácido sulfúrico por mol de catalizador, de modo particularmente preferente de 0,9 moles a 1 mol de ácido sulfúrico por mol de catalizador, de modo muy particularmente preferente de 0,95 moles a 1 mol de ácido sulfúrico por mol de catalizador. La temperatura puede variar en la neutralización en un intervalo amplio; a este respecto, los límites pueden estar dados por la formación del polirol. Si hay presencia de grupos sensibles a la hidrólisis tales como, por ejemplo, grupos éster, en los productos, puede neutralizarse, por ejemplo, a temperatura ambiente. Después de realizar la neutralización pueden eliminarse al vacío trazas de agua que se han añadido con la adición de ácido diluido. Pueden añadirse a los productos, durante o después de la neutralización, agentes de protección contra el envejecimiento o

antioxidantes. Puede favorecerse una cristalización de las sales mediante la adición de agua en cantidades del 2 % en peso al 20 % en peso, con relación a la masa del polimerizado alcalino, antes de la neutralización o durante la misma y su eliminación posterior mediante destilación.

5 Los compuestos iniciadores que contienen grupos amino adecuados presentan la mayor parte de las veces funcionalidades, definidas como el número de átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff presentes por molécula iniciadora, de 1 a 4. Preferentemente, los compuestos iniciadores que contienen grupos amino contienen al menos un grupo amino primario (-NH<sub>2</sub>) y/o grupo amino secundario y/o grupo amino terciario. Sus masas molares son de 17 g/mol a aproximadamente 1.200 g/mol. Ejemplos de compuestos iniciadores que contienen grupos amino son amoniaco, etanolamina, dietanolamino, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, los isómeros de la toluidina, los isómeros del diaminotolueno, los isómeros del diaminodifenilmetano, así como los productos de varios núcleos obtenidos en la condensación de anilina con formaldehído para dar diaminodifenilmetano. Pueden usarse también mezclas de distintos compuestos iniciadores que contienen grupos amino. Además, también pueden usarse mezclas de iniciadores que contienen grupos amino e iniciadores exentos de grupos amino. El contenido de iniciadores que contienen grupos amino en la mezcla de iniciadores debería ser al menos del 20 % en moles. Ejemplos de iniciadores exentos de grupos amino son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monoles alifáticos superiores, en 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, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, brencatequina, resorcina, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno o condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol. Además, pueden funcionar como (co)iniciadores melamina o urea, así como bases de Mannich.

Además, también pueden añadirse al proceso productos de adición de óxido de alquileo preparados previamente de los compuestos iniciadores que contienen grupos amino o que están exentos de grupos amino, es decir, polieterpolioles con índices de OH de 20 a 1.000 mg de KOH/g, preferentemente de 250 a 1.000 mg de KOH/g. También es posible, en el proceso según la invención, usar además de los compuestos iniciadores también poliesterpolioles con índices de OH en el intervalo de 6 a 800 mg de KOH/g con el objetivo de preparar polieterésteres. Para ello pueden prepararse poliesterpolioles adecuados, 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 2 a 6 átomos de carbono según procedimientos conocidos.

30 Como consecuencia de la escasez de recursos petroquímicos y de la valoración desventajosa de materias primas fósiles en el balance económico, el uso de materias primas de fuentes renovables está adquiriendo una importancia creciente, también en la preparación de polioles adecuados para la industria del poliuretano. El procedimiento según la invención abre una posibilidad económica de preparar dichos polioles añadiendo antes de la adición de óxidos de alquileo o durante la misma triglicéridos tales 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 sardina, aceite de lesquerella y aceite de ricino al proceso en cantidades del 10 - 80 % en peso, con respecto a la cantidad de producto final. Se obtienen polieteresterpolioles a cuya estructura se incorporan totalmente los aceites, de modo que en el producto final no se pueden detectar ya, o sólo en cantidades muy reducidas. Sorprendentemente, aceites sin grupos hidroxilo producen también en estas variantes de procedimiento productos finales homogéneos.

40 Los óxidos de alquileo usados están seleccionados entre óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Se usa preferentemente el óxido de propileno. Los distintos óxidos de alquileo pueden dosificarse en forma de mezcla o de bloques.

Los polioles alcalinos brutos presentan, en general, índices de OH de 20 a 1.000 mg de KOH/g, preferentemente índices de OH de 28 a 700 mg de KOH/g.

45 Los polioles que pueden obtenerse con el procedimiento según la invención pueden usarse como componentes de partida para la fabricación 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, en cuya preparación se usa una relación molar de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo superior a 1, de modo que el producto contiene funcionalidades isocianato libres. Éstos se hacen reaccionar sólo en la preparación del propio producto final en una o varias etapas.

55 Para la preparación de estos materiales se mezclan los polioles según la invención, dado el caso, con otros componentes reactivos con isocianatos y se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos, dado el caso en presencia de agentes de expansión, en presencia de catalizadores, dado el caso en presencia de otros aditivos tales como estabilizantes celulares.

## Ejemplos

### Materias primas usadas:

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

**Ejemplo 1** (preparación de polioliol)

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron con atmósfera de nitrógeno 1046,1 g de etilendiamina. El oxígeno residual se eliminó después de cerrar la boquilla de llenado aplicando una presión de 300 kPa de nitrógeno tres veces y la subsiguiente evacuación de la sobrepresión a presión atmosférica. Se calentó con agitación (450 rpm) a 150 °C y se dosificaron 3711,5 g de óxido de propileno en un periodo de 3 h al autoclave. Se dejó 1 h de posreacción y se enfrió después a 80 °C. Después de la adición de 2,815 g de una solución acuosa al 44,82 % en peso de KOH el agua se eliminó en un periodo de 1 h a 150 °C al vacío (20 hPa) mediante arrastre con nitrógeno (50 ml/min). A continuación se dosificaron 1244,2 g de óxido de propileno en un periodo de 2,5 h. Se incluyó un periodo de posreacción de 1,5 h. Después de un periodo de desgasificación de 30 min al vacío y un enfriamiento a temperatura ambiente se extrajeron de la preparación dos porciones para el ensayo de neutralización (ejemplos 1A y 1B). La concentración del catalizador (KOH) fue de 210 ppm.

**Ejemplo 1 A (comparativo)** (neutralización con 0,50 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH)

Se añadieron 1305,2 g del producto del ejemplo 1 a 80 °C a 2,028 g de ácido sulfúrico al 11,82 %, correspondientes a 0,50 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,88 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 1 B**

Se añadieron 1.307,6 g del producto del ejemplo 1 a 80 °C a 4,064 g de ácido sulfúrico al 11,82 %, correspondientes a 1,00 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,885 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110°C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 2** (preparación de polioliol)

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron con atmósfera de nitrógeno 1.049 g de etilendiamina. El oxígeno residual se eliminó después de cerrar la boquilla de llenado aplicando una presión de 300 kPa de nitrógeno tres veces y la subsiguiente evacuación de la sobrepresión a presión atmosférica. Se calentó con agitación (450 rpm) a 150 °C y se dosificaron 3.735 g de óxido de propileno en un periodo de 3 h al autoclave. Se dejó 1 h de posreacción y se enfrió después a 80 °C. Después de la adición de 6,922 g de una solución acuosa al 44,82 % en peso de KOH el agua se eliminó en un periodo de 1 h a 150 °C al vacío (20 hPa) mediante arrastre con nitrógeno (50 ml/min). A continuación se dosificaron 1.252,2 g de óxido de propileno en un periodo de 1 h. Se incluyó un periodo de posreacción de 1,5 h. Después de un periodo de desgasificación de 30 min al vacío y un enfriamiento a temperatura ambiente se extrajeron de la preparación dos porciones para el ensayo de neutralización (ejemplos 1A y 1B). La concentración del catalizador (KOH) fue de 510 ppm. (Ejemplos 2A, 2B, 2C, 2D y 2E)

**Ejemplo 2 A (comparativo)** (neutralización con 0,51 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH)

Se añadieron 1.183,5 g del producto del ejemplo 2 a 80 °C a 4,509 g de ácido sulfúrico al 11,82 %, correspondientes a 0,51 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,792 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 2 B**

Se añadieron 1.179,3 g del producto del ejemplo 2 a 80 °C a 8,971 g de ácido sulfúrico al 11,82 %, correspondientes a 1,00 mol de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,799 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 2 C (comparativo)** (neutralización con ácido fosfórico)

Se añadieron 1.192,8 g del producto del ejemplo 2 a 80 °C a 1,238 g de ácido fosfórico al 85 %, correspondientes a 0,99 moles de ácido fosfórico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,814 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110°C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto opaco.

**Ejemplo 2 A (comparativo)** (neutralización con 0,5 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH)

Se añadieron 1.189,7 g del producto del ejemplo 2 a 80 °C a 110 ml de agua destilada y 4,426 g de ácido sulfúrico al 11,87 %, correspondientes a 0,50 mol de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80°C. Después de la adición de 0,797 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Después de la filtración a través de un filtro de aspiración a presión de laboratorio equipado con un filtro de lecho profundo T 750 de la empresa Pall se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 2 E** (no entra dentro de las reivindicaciones; separación de las sales formadas)

Se añadieron 1.182,4 g del producto del ejemplo 2 a 80 °C a 106 ml de agua destilada y 8,819 g de ácido sulfúrico al 11,87 %, correspondientes a 0,99 mol de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,790 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Después de la filtración a través de un filtro de aspiración a presión de laboratorio equipado con un filtro de lecho profundo T 750 de la empresa Pall se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 3** (preparación de poliol)

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron con atmósfera de nitrógeno 1.025,2 g de etilendiamina. El oxígeno residual se eliminó después de cerrar la boquilla de llenado aplicando una presión de 300 kPa de nitrógeno tres veces y la subsiguiente evacuación de la sobrepresión a presión atmosférica. Se calentó con agitación (450 rpm) a 150 °C y se dosificaron 3.725,7 g de óxido de propileno en un periodo de 3 h al autoclave. Se dejó 1 h de posreacción y se enfrió después a 80 °C. Después de la adición de 13,668 g de una solución acuosa al 44,82 % en peso de KOH el agua se eliminó en un periodo de 1 h a 150 °C al vacío (20 hPa) mediante arrastre con nitrógeno (50 ml/min). A continuación se dosificaron 1.249,1 g de óxido de propileno en un periodo de 1 h. Se incluyó un periodo de posreacción de 1,5 h. El producto bruto alcalino se desgasificó después al vacío durante 30 min más a 150 °C. La concentración del catalizador (KOH) fue de 1020 ppm.

**Ejemplo 3 A (comparativo)** (neutralización con 0,50 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH)

Se añadieron 1.327,4 g del producto del ejemplo 3 a 80 °C a 9,969 g de ácido sulfúrico al 11,87 %, correspondientes a 0,50 mol de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,891 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 3 B**

Se añadieron 1.299,8 g del producto del ejemplo 3 a 80 °C a 19,532 g de ácido sulfúrico al 11,87 %, correspondientes a 1,00 mol de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,891 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 4** (preparación de poliol)

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron con atmósfera de nitrógeno 756,8 g de etilendiamina. El oxígeno residual se eliminó después de cerrar la boquilla de llenado aplicando una presión de 300 kPa de nitrógeno tres veces y la subsiguiente evacuación de la sobrepresión a presión atmosférica. Se calentó con agitación (450 rpm) a 150 °C y se dosificaron 2.769,8 g de óxido de propileno en un periodo de 3 h al autoclave. Se dejó 1 h de posreacción y se enfrió después a 80 °C. Después de la adición de 6,967 g de una solución acuosa al 44,83 % en peso de KOH el agua se eliminó en un periodo de 1 h a 150 °C al vacío (20 hPa) mediante arrastre con nitrógeno (50 ml/min). A continuación se dosificaron 2.476,4 g de óxido de propileno en un periodo de 1 h. Se incluyó un periodo de posreacción de 2 h. El producto bruto alcalino se desgasificó después al vacío durante 30 min más a 150 °C. La concentración del catalizador (KOH) fue de 520 ppm.

**Ejemplo 4 A (comparativo)** (neutralización con ácido fosfórico)

Se añadieron 1.347,8 g del producto del ejemplo 4 a 80 °C a 1,4325 g de ácido fosfórico al 85 %, correspondientes a 0,99 moles de ácido fosfórico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,911 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Se obtuvo un producto opaco.

**Ejemplo 4 B (comparativo)** (neutralización con 0,49 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH)

Se añadieron 1.303,8 g del producto del ejemplo 4 a 80 °C a 118 ml de agua destilada y 4,934 g de ácido sulfúrico al 11,87 %, correspondientes a 0,49 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,881 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Después de la filtración a través de un filtro de aspiración a presión de laboratorio equipado con un filtro de lecho profundo T 750 de la empresa Pall se obtuvo un producto transparente.

**Ejemplo 4 C** (no entra dentro de las reivindicaciones; separación de las sales formadas)

Se añadieron 1.301,6 g del producto del ejemplo 4 a 80 °C a 118 ml de agua destilada y 9,892 g de ácido sulfúrico al 11,87 %, correspondientes a 0,99 moles de ácido sulfúrico por mol de KOH, y se agitó 1 h a 80 °C. Después de la adición de 0,883 g de Irganox® 1076 el producto se deshidrató 1 h a 18 hPa (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C y 1 hPa durante 3 h. Después de la filtración a través de un filtro de aspiración a presión de laboratorio equipado con un filtro de lecho profundo T 750 de la empresa Pall se obtuvo un producto transparente.

## ES 2 391 534 T3

Los resultados de los ensayos se compilan en la tabla 1.

Tabla 1

<b>Ejemplo</b>	<b>Índice de OH medido [mg de KOH/g]</b>	<b>Índice colorimétrico</b>	<b>Aspecto</b>
1A (comparativo)	626	157 Hazen	transparente
1B	625	92 Hazen	transparente
2A (comparativo)	624	4,6 Gardner	transparente
2B	624	1,8 Gardner	opaco
2C (comparativo)	624	3,6 Gardner	transparente
2D (comparativo)	624	2,6 Gardner	transparente
2E no entra dentro de las reivindicaciones	624	2,2 Gardner	transparente
3A (comparativo)	622	4,2 Gardner	transparente
3B	620	3,3 Gardner	transparente
4A (comparativo)	470	3,3 Gardner	opaco
4B (comparativo)	470	1,8 Gardner	transparente
4C no entra dentro de las reivindicaciones	469	1,6 Gardner	transparente

5 La determinación de los índices colorimétricos se realizó según las instrucciones de la norma DIN 53995, la determinación de los índices de OH según las instrucciones de la norma DIN 53240.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Procedimiento para la preparación de polioles mediante la adición catalizada con bases de óxidos de alquileo seleccionados del grupo constituido por óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno a compuestos iniciadores que contienen grupos amino en presencia de catalizadores a base de hidróxidos de metales alcalinos en concentraciones con respecto a la cantidad de producto final del 0,004 al 0,1 % en peso, en el que la neutralización del poliol se lleva a cabo con 0,75 a 1 moles de ácido sulfúrico por mol de catalizador usado, renunciándose a la separación de las sales formadas.
- 2.** Procedimiento según la reivindicación 1, en el que antes o durante la adición de los óxidos de alquileo se añade del 10 al 80 % en peso, con respecto a la cantidad de producto final, de triglicéridos.
- 10 **3.** Poliol que puede obtenerse según una o varias de las reivindicaciones 1 y 2.
- 4.** Uso de polioles que pueden obtenerse según una o varias de las reivindicaciones 1 y 2 para la preparación de poliuretanos.