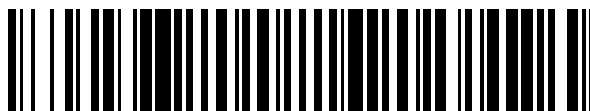


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 022**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11797257 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2655474**

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

30 Prioridad:

20.12.2010 EP 10195882

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.12.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LORENZ, KLAUS y
HOFMANN, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 022 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 poliésteres

Son objetos de la presente invención un procedimiento sin procesamiento para la preparación de poliésteres, los poliésteres obtenibles por el procedimiento sin procesamiento, así como el uso de los poliésteres de acuerdo con la invención para la preparación de poliuretanos.

Se pueden obtener poliésteres que son adecuados para la preparación de poliuretanos por medio de diversos procedimientos de preparación. Por un lado, la adición catalizada por bases de óxidos de alqueno a compuestos iniciadores H-funcionales y, por otro lado, el uso de compuestos de cianuro bimetálico como catalizadores ("catalizadores de DMC") son de significancia a escala industrial para la adición de óxidos de alqueno a compuestos iniciadores H-funcionales. La adición catalizada por ácidos (de Lewis) de óxidos de alqueno a compuestos iniciadores adecuados es de importancia secundaria.

Las reacciones secundarias indeseadaa se incrementan considerablemente con masa molar creciente del polímero sometido a catálisis con hidróxido metálico alcalino. En particular, debe mencionarse aquí la isomerización de óxido de propileno a alcohol alílico, que a pesos equivalentes altos (o a índices de hidroxilo bajos) da como resultado una proporción alta de especies de poliésteres monofuncionales en la mezcla de reacción. Las moléculas de poliésteres monofuncionales tienen un efecto adverso sobre el comportamiento de curado total y sobre el perfil de las propiedades físicas de sistemas de poliuretano.

El uso de catalizadores de DMC ha hecho posible el seguir adelante con la adición de óxidos de alqueno, en particular óxido de propileno, a compuestos iniciadores H-funcionales hasta índices de hidroxilo muy bajos, sin que la isomerización anteriormente mencionada de óxido de propileno a alcohol alílico tenga lugar en un grado significativo. Los catalizadores de DMC altamente activos, 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-A 97/40086, WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649, tienen además actividad excepcionalmente alta y hacen posible la preparación de poliésteres a concentraciones de catalizadores muy bajas (25 ppm o menos), de tal forma que ya no es necesario separar el catalizador del producto finalizado. Son ejemplos típicos los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc (III)) y un ligando de complejación orgánico (por ejemplo *tert*-butanol) comprenden también un poliéster que tiene una masa molar promedio en número de más de 500 g/mol.

Una característica de los catalizadores de DMC es su sensibilidad pronunciada a concentraciones altas de grupos hidroxilo, que está causada por ejemplo por grandes cantidades de iniciadores tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, sorbitol o sacarosa e impurezas polares de la mezcla de reacción. Los catalizadores de DMC no se pueden convertir entonces a la forma activa en polimerización durante la fase de iniciación de la reacción, o las reacciones de adición de óxido de alqueno que se están desarrollando ya pueden detenerse debido al suministro continuo de concentraciones altas de grupos hidroxilo e impurezas polares. Las impurezas pueden por ejemplo ser agua, compuestos con un número alto de grupos hidroxilo que están en estrecha proximidad, tales como carbohidratos y derivados de carbohidratos, o compuestos con grupos básicos tales como por ejemplo aminas. Sustancias con grupos carbonilo que están en estrecha proximidad, o grupos carbonilo que están adyacentes a grupos hidroxilo tienen también un efecto adverso sobre la actividad catalizadora. Con el fin no obstante de poder someter a los iniciadores que tengan concentraciones altas de grupos OH, o a los iniciadores que tengan impurezas que se consideren como venenos de catalizadores a reacciones de adición de óxido de alqueno catalizadas por DMC, la concentración de grupos hidroxilo ha de bajarse o los venenos de catalizadores han de volverse inofensivos, respectivamente. Para este propósito, primero se pueden preparar prepolímeros a partir de estos compuestos iniciadores por medio de catálisis por bases, prepolímeros que después de procesamiento se convierten en los productos de adición de óxido de alqueno de masa molar alta por medio de catálisis por DMC. Lo que es desventajoso con este procedimiento es que el prepolímero obtenido por medio de catálisis por base ha de procesarse muy cuidadosamente con el fin de descartar la desactivación del catalizador de DMC por trazas de catalizador básico introducidas por el prepolímero.

Esta desventaja puede superarse por el procedimiento de dosificación continua de iniciador que se divulga en el documento WO-A 97/29146. En este caso, los compuestos iniciadores críticos no se disponen inicialmente en el reactor, sino que se suministran continuamente al reactor durante la reacción además de los óxidos de alqueno. Los prepolímeros se pueden disponer inicialmente como medio de partida para la reacción en este procedimiento y también es posible usar pequeñas cantidades del propio producto a preparar como medio de partida. Se evita así la necesidad de tener que preparar primero prepolímeros que sean adecuados para otras adiciones de óxido de alqueno por separado.

Asimismo, se pueden preparar poliésteres de forma totalmente continua sin procesamiento de acuerdo con un procedimiento como se describe en el documento WO-A 98/03571. En este caso, además de uno o más óxidos de alqueno y de uno o más iniciadores, el catalizador de DMC se suministra también continuamente al reactor o a un

sistema reactor en condiciones de alcoxilación y el producto se retira de forma continua del reactor o del sistema reactor después de un tiempo de residencia promedio preseleccionable.

Tanto el procedimiento de dosificación continua del iniciador, como el procedimiento de preparación de polioléteres completamente continuo, tienen la desventaja de que los poliéteres con estructuras de bloques, en particular aquellos con bloques internos cortos, se pueden preparar solo con gran dificultad: en el caso del procedimiento de dosificación de iniciador continua, la dosificación de iniciador ha de concluirse ya antes del final de la dosificación del primer bloque de óxido de alquileno con el fin de obtener productos con longitudes de bloque distribuidas homogéneamente. Esto es difícil en particular cuando se desean bloques internos con masas molares equivalentes de bloque de 53 Da a 350 Da, dado que entonces se hace necesario incrementar la proporción de iniciador a óxido de alquileno en la corriente de reactante dosificada, de tal forma que de nuevo existe el riesgo de alcanzar concentraciones críticas de grupos hidroxilo e impurezas polares. En tales casos, los catalizadores pierden actividad de forma creciente durante la fase de dosificación de iniciador, lo que se manifiesta por ejemplo por un incremento de presión en el reactor como resultado de una concentración creciente de óxido de alquileno libre. En el procedimiento de preparación de polioléteres totalmente continuo, han de instalarse series costosas de reactores y secciones de retención con un caudal continuo para productos con estructuras de bloques. Tanto la dosificación de iniciador continua como el procedimiento totalmente continuo son además solo pobremente adecuados para convertir compuestos iniciadores de alto punto de fusión o compuestos iniciadores que se descomponen por debajo del punto de fusión, tales como por ejemplo azúcar, sorbitol o pentaeritritol, en polioles de cadenas largas sin procesamiento. Tales iniciadores han de dosificarse por medio de secciones de dosificación calentadas de forma cara o en solución.

Se entiende que "masa molar equivalente" quiere decir la masa total del material que comprende átomos de hidrógeno activos, dividida por el número de átomos de hidrógeno activos. En el caso de materiales que contienen grupos hidroxilo, se calcula por la siguiente fórmula:

$$\text{masa molar equivalente} = 56.100 / \text{índice de hidroxilo [mg KOH/g]}$$

El índice de hidroxilo puede determinarse por ejemplo titrimétricamente de acuerdo con las especificaciones de la norma DIN 53240 o espectroscópicamente por medio de NIR.

En el documento EP-A 0 090 445 se reivindica la adición de "promotores" de catalizadores con el fin de incrementar la actividad de catalizadores de DMC de una generación más vieja. Tales "promotores" son sales de cationes metálicos al menos divalentes y aniones libre de metales, y/o ácidos libres de metales. Los "promotores" se añaden por separado a la mezcla de catalizadores/iniciadores. Se subraya que la ausencia de sales de metales alcalinos es esencial, dado que estas reducen la actividad de catalizadores de DMC. Dados estos antecedentes, la presente invención es particularmente sorprendente.

En el documento EP-A 1 400 281 se reivindican catalizadores de DMC que contienen sales, en particular catalizadores de DMC que contienen haluros de metales alcalinos, que dan como resultado poliéteres con un contenido reducido de impurezas de peso molecular elevado. En la presente invención, los iniciadores que contienen cloruro de potasio sin embargo resultan completamente inadecuados, dado que no se observó ninguna activación de catalizador. En el documento EP-A 1 577 334 se reivindican iniciadores que se acidifican preferentemente con ácido fosfórico en procedimientos de adición de óxido de alquileno catalizados por DMC con dosificación de iniciador continua, que da como resultado vida del catalizador incrementada si los poliéteres de cadena corta se han preparado por medio de catálisis por DMC, es decir proporciones relativamente altas de iniciador/óxido de alquileno durante la fase de dosificación. La adición de sales (ácidas) no se menciona. El trabajo llevado a cabo en el contexto de la presente invención muestra que los compuestos iniciadores que contienen fosfato impiden la activación de catalizadores de DMC. En el documento WO-A 99/14258 asimismo se reivindican iniciadores acidificados en procedimientos de adición de óxido de alquileno catalizados por DMC con dosificación de iniciador continua. De nuevo, se subraya que el ácido fosfórico es el ácido particularmente preferente. Las sales de ácido sulfúrico no se mencionan.

El documento US-B 6.642.423 reivindica un procedimiento para obtener poliéteres con bloques internos que contienen óxido de etileno. Esto puede obtenerse en una etapa directamente por adición de óxido de etileno catalizada por DMC a compuestos iniciadores de peso molecular bajo tales como glicerol, seguida por un bloque de óxido de propileno o por un bloque rico en óxido de propileno. El procedimiento no utiliza el efecto ventajoso de la presencia de una sal de ácido sulfúrico sobre la supresión de la formación de impurezas de peso molecular elevado y es además muy caro, dado que los catalizadores de DMC en contacto con compuestos iniciadores de peso molecular bajo tales como glicerol pueden activarse solamente en concentraciones muy altas.

En el documento EP-A 1 528 073 se reivindica la preparación en dos etapas de polioles de cadena larga típicos que tienen un bloque final de óxido de etileno en un reactor. La alcalinidad residual que resulta de la preparación precedente en cada caso se elimina antes o durante la dosificación del iniciador y el catalizador de DMC para el lote siguiente por adición de un ácido que forma una sal que es soluble en el poliol de cadena larga que tiene un bloque

5 final de óxido de etileno. Generalmente solo un ácido alquilbencenosulfónico es adecuado para esto, dado que los remanentes de polioli que permanecen en el reactor tienen masas molares equivalentes altas y no son capaces de disolver sales de ácidos puramente inorgánicos. Lo que es desventajoso cuando se usan ácidos alquilbencenosulfónicos son los costes altos, que están causados primeramente por los altos precios del ácido y en segundo lugar por las masas molares relativamente altas de los ácidos. Además, el procedimiento reivindicado requiere siempre una etapa de procesamiento tal como destilación/filtración o intercambio iónico, en la que se retiran cantidades de sal grandes, obtenidas convencionalmente.

10 El documento WO-A 2006/094979 reivindica un procedimiento simplificado para la preparación de catalizadores de DMC, en el que el ácido de cianometalato se prepara in situ debido a la presencia de ácidos minerales fuertes durante la precipitación de catalizadores. Los catalizadores así preparados son catalizadores de DMC convencionales, con los que solos no se puede realizar ningún procedimiento en un recipiente sin procesamiento para la preparación de copolíéters de bloque de cadena larga que tengan bloques internos con masas molares equivalentes de bloque de 53 Da a 350 Da.

15 En el documento WO-A 01/53381 se usan combinaciones de ácidos de Lewis o de Brønsted y se usan catalizadores de DMC, que se dice que dan como resultado periodos de inducción acortados tras el inicio de la reacción de adición de óxido de alquileo. Los efectos sinérgicos sobre la calidad de los poliéters que pueden obtenerse por la combinación de ciertos ácidos/ciertas sales ácidas con catalizadores de DMC no se han destacado; más precisamente, los datos analíticos de los poliéters resultantes, en particular el contenido elevado de grupos hidroxilo principales, indican simplemente reacciones de adición de óxido de alquileo catalizadas por ácidos o catalizadas por DMC que tienen lugar en paralelo.

20 En el documento EP-A 1 073 689 se reivindica la preparación de precursores de polioles con índices de hidroxilo desde 100 hasta 150 mg de KOH/g en condiciones de ácidos de Lewis, seguida por una etapa de adición de óxido de propileno catalizada por DMC. No tiene lugar separación de los catalizadores ácidos de Lewis, sustancialmente sales de ácido perfluoroalquilsulfónico de lantánidos, del precursor antes de la etapa de DMC. Esto es por lo tanto un procedimiento en un recipiente sin procesamiento, en el que sin embargo se han clasificado como desventajosos la tendencia sorprendente, descrita en el documento EP-A 0 855 417, de los catalizadores ácidos de Lewis para formar subproductos volátiles y los altos costes de los mismos.

25 El documento WO-A 2007/082596 enseña la preparación de catalizadores de DMC modificados con sales alcalinas o sales de amonio que se distinguen por actividades incrementadas. No es posible llevar a cabo un procedimiento sin procesamiento a partir de compuestos iniciadores de bajo peso molecular con el procedimiento divulgado en el documento WO-A 2007/082596. Los efectos positivos de los iniciadores que contienen sales de ácido sulfúrico con respecto a la formación de impurezas de peso molecular elevado no pueden lograrse de acuerdo con la enseñanza del documento WO 2007/082596.

30 El objetivo fue por lo tanto proporcionar un procedimiento sin procesamiento para la preparación de polioliéters que se distinguiera por una tendencia baja a formar impurezas de peso molecular elevado. El procedimiento de acuerdo con la invención sería también preferentemente adecuado para elaborar polioliéters que tuvieran bloques internos hidrófilos particularmente accesibles. Además, las espumas de poliuretano flexibles que se basan en los polioliéters de acuerdo con la invención tendrían una fuerza de compresión más alta que las espumas flexibles que se basan solo en polioliéters libres de agentes de carga de acuerdo con el estado de la técnica.

35 Sorprendentemente, se descubrió que el objetivo mencionado anteriormente se alcanza con un procedimiento para la preparación de polioliéters (1) con un índice de OH de 3 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, preferentemente 10 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/mg, en particular preferentemente 20 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g, caracterizado porque

(i)

45 (i-1) un compuesto iniciador H-funcional A1.1) se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo A1.2) en presencia de un catalizador básico, dando como resultado un alcoxilato con una masa molar equivalente de 53 Da a 350 Da y a continuación

50 (i-2) el componente A1) se neutraliza con ácido sulfúrico, llevándose a cabo la neutralización de los centros alcalinos, activos en polimerización, del producto de adición de óxido de alquileo en bruto por adición de ácido sulfúrico de tal manera que, para desde el 66 % molar hasta el 100 % molar del ácido usado, solo la primera etapa de disociación llega a ser efectiva para la neutralización de la cantidad de catalizador contenida en el polímero en bruto y se prescinde de la separación de las sales formadas, dando como resultado el componente A) y

55 (ii) a continuación el componente A) se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo B1) en presencia de un catalizador de DMC B2).

Otros objetos de la presente invención son polioléteres que contienen una sal de ácido sulfúrico ácida obtenibles de acuerdo con el procedimiento de la invención, el uso de estos polioléteres para la preparación de poliuretanos y poliuretanos que comprenden los polioléteres de acuerdo con la invención.

5 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se añaden por separado sales de ácido sulfúrico ácidas A2) al polioléter A1) y el componente A) que es así obtenible se hace reaccionar adicionalmente en la etapa ii). A2) se añade a A1) en cantidades de 95 a 12.000 ppm, preferentemente en cantidades de 95 a 2.400 ppm y en particular preferentemente en cantidades de 95 a 1.700 ppm, en relación a la cantidad de A1).

Por las sales de ácido sulfúrico ácidas A2) debe entenderse que significan hidrogenosulfatos A2.1) y sulfatos A2.2), siendo la proporción de peso de A2.1):A2.2) de 50 a 100:50 a 0.

10 Los hidrogenosulfatos A2.1) son

hidrogenosulfatos de metales alcalinos (es decir Li, Na, K, Rb, Cs),

hidrogenosulfatos de metales alcalinotérreos (es decir Be, Ca, Mg, Sr, Ba), o

hidrogenosulfatos de amonio de la fórmula general $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$, en la que

15 $R^1R^2R^3$ pueden ser independientemente unos de otros H, alquilo C_1-C_{20} (por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo), cicloalquilo C_5-C_{20} (por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo), arilo C_6-C_{20} (por ejemplo fenilo) y pudiendo estar también los restos R^1 , R^2 y/o R^3 unidos entre sí de tal forma que se produzca un ion amonio cíclico, tal como por ejemplo piperazinio, imidazolinio, piridinio, morfolinio y

los sulfatos A2.2) son

sulfatos de metales alcalinos (es decir Li, Na, K, Rb, Cs),

20 sulfatos de metales alcalinotérreos (es decir Be, Ca, Mg, Sr, Ba), o

sulfatos de amonio de la fórmula general $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$, en la que

$R^1R^2R^3$ pueden ser independientemente unos de otros H, alquilo C_1-C_{20} (por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo), cicloalquilo C_5-C_{20} (por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo), arilo C_6-C_{20} (por ejemplo fenilo) y pudiendo estar también los restos R^1 , R^2 y/o R^3 unidos entre sí de tal forma que se produzca un ion amonio cíclico, tal como por ejemplo piperazinio, imidazolinio, piridinio, morfolinio.

25 Se usan como hidrogenosulfatos A2.1) en el procedimiento de acuerdo con la invención preferentemente hidrogenosulfatos de metales alcalinos, muy en particular preferentemente hidrogenosulfato de potasio y como sulfatos A2.2) sulfatos de metales alcalinos y muy en particular preferentemente sulfato de potasio.

30 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, se prepara el componente A2) durante el procedimiento por neutralización del polioléter A1) con ácido sulfúrico, formándose el componente A), y se hace reaccionar sin etapa de filtración directamente en la etapa (ii) usando catalizadores de DMC con uno o más óxidos de alquileo B1) para preparar los polioléteres (1) de acuerdo con la invención. En esta forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, por lo tanto, el componente A) se prepara por las etapas:

35 (i-1) reacción de un compuesto iniciador H-funcional A1.1) con uno o más óxidos de alquileo A1.2) en presencia de un catalizador básico hasta que el componente A1) alcanza masas molares equivalentes de 53 Da a 350 Da y a continuación

40 (i-2) el componente A1) se neutraliza con ácido sulfúrico, llevándose a cabo la neutralización de los centros alcalinos, activos en polimerización, del producto de adición de óxido de alquileo en bruto por adición de ácido sulfúrico, de tal manera que para desde el 66 % molar hasta el 100 % molar del ácido usado solo la primera etapa de disociación llega a ser efectiva para la neutralización de la cantidad de catalizador contenida en el polímero en bruto y se prescinde de la separación de las sales formadas y

45 (i-3) eventualmente la retirada del agua de reacción y de trazas de agua introducidas con el ácido a una presión absoluta de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar) y a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente a 80 a 180 °C.

El procedimiento de acuerdo con la invención se describe en detalle a continuación:

Etapas (i), etapas (i-1) a (i-3):

(i-1)

Los compuestos iniciadores H-funcionales (componente A1.1) en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se disponen inicialmente en el reactor en la etapa (i-1) y el catalizador básico se añade a los mismos y la mezcla se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo A1.2).

5 Como catalizador básico se pueden usar hidróxidos de metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, carboxilatos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, o hidróxidos de alcalinotérreos. Los metales alcalinos se seleccionan del grupo constituido por Li, Na, K, Rb, Cs y los metales alcalinotérreos se seleccionan del grupo constituido por Be, Ca, Mg, Sr, Ba. Asimismo, se pueden usar catalizadores básicos orgánicos tales como por ejemplo aminas. Estos incluyen aminas alifáticas o alcanolaminas tales como N,N-dimetilbencilamina, dimetilaminoetanol, dimetilaminopropanol, N-metil dietanolamina, trimetilamina, trietilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpirrolidina, N,N,N',N'-tetrametiletilediamina, diazabicyclo[2,2,2]octano, 1,4-dimetilpiperazina o N-metilmorfolina. Se pueden usar asimismo de forma efectiva aminas aromáticas tales como imidazol y derivados de imidazol alquil-sustituidos, N,N-dimetilanilina, 4-(N,N-dimetil)aminopiridina y copolímeros parcialmente reticulados de 4-vinilpiridina o vinilimidazol y divinilbenceno. Se ha dado una panorámica extensa de aminas adecuadas por M. Ionescu et al., en "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, 151-218. Los catalizadores amina preferentes son aminas alifáticas terciarias o alcanolaminas, así como imidazol y los derivados de imidazol o piridina mencionados. Tales catalizadores amina se pueden usar en concentraciones, en relación a la cantidad de producto A1) obtenido, de 200 ppm a 10.000 ppm; preferentemente el intervalo de concentración es desde 200 ppm hasta 5.000 ppm. Son catalizadores básicos inorgánicos preferentes los hidróxidos de metales alcalinos, prefiriéndose muy particularmente el hidróxido de potasio. Se puede suministrar un catalizador tal que contenga metales alcalinos al compuesto iniciador H-funcional como una solución acuosa o como un sólido. La concentración de catalizador en relación a la cantidad de producto A1) obtenido, en el caso de usar catalizadores básicos inorgánicos, es de 40 ppm a 5.000 ppm, preferentemente de 40 ppm a 1.000 ppm, en particular preferentemente de 40 ppm a 700 ppm. El agua de la solución y/o el agua liberada tras la reacción de los átomos de hidrógeno activos con el catalizador puede retirarse antes del comienzo de la dosificación de uno o más óxidos de alquileo al vacío, a una presión absoluta de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar) a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente a 80 a 180 °C.

Se pueden usar también como catalizadores básicos productos de adición de óxido de alquileo ya preparados de compuestos iniciadores H-funcionales con contenidos de alcoxilato del 0,05 al 50% en equivalencia, los así llamados "alcoxilatos poliméricos". El contenido de alcoxilatos del catalizador debe entenderse que significa la proporción de átomos de hidrógeno activos eliminada por desprotonación por una base, usualmente un hidróxido de metal alcalino, en relación a todos los átomos de hidrógeno activos que estén presentes originalmente en el producto de adición de óxido de alquileo del catalizador. La cantidad de alcoxilato polimérico usado dependerá por supuesto de la concentración del catalizador deseada para la cantidad del producto A1), según se describe en la sección precedente.

Compuestos iniciadores H-funcionales son aquellos compuestos que comprenden al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff, algunas veces denominado también meramente como "hidrógeno activo". Un hidrógeno unido a N, O, o S se designa como hidrógeno activo de Zerewitinoff si proporciona metano por reacción con yoduro de metilmagnesio de acuerdo con un procedimiento descrito por Zerewitinoff. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo de Zerewitinoff son compuestos que comprenden grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol como grupos funcionales. Compuestos iniciadores H-funcionales adecuados tienen mayoritariamente funcionalidades desde 1 hasta 35, preferentemente desde 1 hasta 8. Las masas molares son desde 17 g/mol hasta 1.200 g/mol. Los iniciadores aminofuncionales pueden también usarse además de los iniciadores hidroxifuncionales que se usan preferentemente. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y mono-oles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles alquilsustituidos, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolfosfato, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno y además condensados de formaldehído y fenol o urea que contienen grupos metilol. También se pueden usar compuestos iniciadores altamente funcionales basados en productos de hidrólisis de almidón hidrogenados. Tal como se describen por ejemplo en el documento EP-A 1 525 244. Ejemplos de compuestos iniciadores H-funcionales adecuados que contienen grupos amino son amoniaco, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametildiamina, anilina, isómeros de toluidina, isómeros de diaminotolueno, isómeros de diaminodifenilmetano, así como productos nucleares superiores producidos tras la condensación de anilina con formaldehído para dar diaminodifenilmetano, además condensados de formaldehído y melamina que contienen grupos metilol, así como bases de Mannich. Además también se pueden usar como compuestos iniciadores productos de apertura de anillo de anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos y de polioles cíclicos. Ejemplos son productos de apertura de anillo de anhídrido ftálico, anhídrido succínico o anhídrido 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, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol por otro lado. Además,

también es posible usar ácidos carboxílicos monofuncionales o polifuncionales directamente como compuestos iniciadores.

Adicionalmente, también se pueden añadir al procedimiento productos de adición de óxido de alquileo preparados previamente de los compuestos iniciadores mencionados, es decir polioléteres preferentemente con índices de hidroxilo de 160 a 1.000 mg de KOH/g, preferentemente 250 a 1.000 mg de KOH/g. También es posible usar polioléteres preferentemente con índices de hidroxilo en el intervalo desde 6 hasta 800 mg de KOH/g como co-iniciadores con el objetivo de la preparación de poliéter-ésteres en el procedimiento de acuerdo con la invención. Los polioléteres adecuados para esto 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 2 a 6 átomos de carbono, de acuerdo con procedimientos conocidos.

Además, como sustancias iniciadoras H-funcionales se pueden usar como co-iniciadores poliolcarbonatos, poliolestercarbonatos o polioletercarbonatos, preferentemente polidolcarbonatos, polidolestercarbonatos o polidioletercarbonatos, preferentemente en cada caso con índices de hidroxilo en el intervalo desde 6 hasta 800 mg de KOH/g. Estos se preparan por ejemplo por reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo con alcoholes bifuncionales o de mayor funcionalidad o polioléteres o polioléteres.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, preferentemente los compuestos H-funcionales que están libres de grupos amino y que tienen grupos hidroxilo sirven como soportes para los hidrógenos activos tales como por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y mono-oles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles alquil-sustituidos, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12--dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados de formaldehído y fenol que contienen grupos metilo y productos de hidrólisis de almidón hidrogenados. También se pueden usar mezclas de compuestos iniciadores H-funcionales diferentes.

Los compuestos iniciadores H-funcionales A1.1) dispuestos inicialmente en el reactor conjuntamente con el catalizador básico se hacen reaccionar en la etapa (i-1) en atmósfera de gas inerte a temperaturas de 80 a 180 °C, preferentemente a 100 a 170 °C, con uno o más óxidos de alquileo A1.2), suministrándose los óxidos de alquileo continuamente al reactor de la manera usual de tal forma que los límites de presión de seguridad del sistema reactor usado no se excedan. En particular en el caso de la dosificación de mezclas de óxidos de alquileo que contienen óxido de etileno, o de óxido de etileno puro, debería tenerse cuidado de que se mantenga una presión parcial de gas inerte suficiente en el reactor durante la fase de puesta en marcha y durante la fase de dosificación. Esto puede ajustarse por ejemplo mediante gases nobles o nitrógeno. La temperatura de reacción puede variarse por supuesto dentro de los límites descritos durante la fase de dosificación de óxido de alquileo; es inicialmente ventajoso para compuestos iniciadores H-funcionales sensibles, tales como por ejemplo sacarosa, alcoxilarlos primeramente a temperaturas de reacción bajas y no pasar a temperaturas de reacción más altas hasta que la conversión de iniciadores sea suficiente. Los óxidos de alquileo se pueden suministrar al reactor de distintas formas: es posible dosificar en fase de gas o directamente en fase líquida, por ejemplo por medio de una conducción sumergida o de un anillo distribuidor situado en la proximidad de la base del reactor en una zona bien mezclada. Cuando se dosifica enfase líquida, las unidades de dosificación se diseñarían para ser auto-vaciantes, por ejemplo aplicando los agujeros de dosificación en la cara inferior del anillo distribuidor. Generalmente, el flujo de vuelta del medio de reacción a las unidades de dosificación se evitaría por medidas relacionadas con el equipo, por ejemplo instalando válvulas de retención. Si se dosifica una mezcla de óxidos de alquileo, los óxidos de alquileo respectivos se pueden suministrar al reactor de forma separada o como una mezcla. se puede conseguir una premezcla de los óxidos de alquileo por ejemplo mediante una unidad de mezcla situada en la sección de dosificación común ("mezclado en línea"). También ha mostrado ser útil dosificar óxidos de alquileo individualmente o en una premezcla en el lado de impulsión de la bomba dentro de un circuito de recirculación por bombeo que está conducido por ejemplo a través de intercambiadores de calor. Además es ventajoso para la mezcla completa con el medio de reacción integrar una unidad de mezcla de alto cizallamiento en la corriente de óxido de alquileo/medio de reacción. La temperatura de la reacción de adición de óxido de alquileo exotérmica se mantiene en el nivel deseado por enfriamiento. De acuerdo con el estado de la técnica para diseñar reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. B4, p. 167 y sig., 5ª ed., 1992), tal enfriamiento se realiza generalmente por medio de la pared del reactor (por ejemplo camisa doble, serpentín de medio tubo) y también por medio de superficies de intercambio de calor adicionales dispuestas internamente en el reactor y/o externamente en el circuito de recirculación por bombeo, por ejemplo en serpentines de enfriamiento, cartuchos de enfriamiento, intercambiadores de calor de placas, de haces de tubos o mixtos. Estos deberían diseñarse de tal forma que el enfriamiento pueda llevarse a cabo de forma efectiva incluso al comienzo de la fase de dosificación, es decir con un nivel de carga bajo.

Generalmente, en todas las fases de reacción debería procurarse una buena mezcla del contenido del reactor por diseño y uso de elementos de agitación comercialmente disponibles, siendo adecuados aquí en particular agitadores dispuestos en una o en múltiples etapas o tipos de agitador que actúan sobre un área de superficie grande por toda

la altura de carga (véase por ejemplo Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1ª edición (1990), páginas 188-208). Lo que es de particular relevancia, técnicamente hablando, en este caso es una energía de mezcla aportada en promedio por todo el contenido del reactor que se encuentra generalmente en el intervalo de 0,2 a 5 W/l, con aportes de potencia locales correspondientemente superiores en la región de los propios elementos de agitación y eventualmente a niveles de carga inferiores. Con el fin de obtener una acción de agitación óptima, se pueden disponer combinaciones de deflectores de flujo (por ejemplo deflectores de flujo planos o tubulares) y serpentines de enfriamiento (o cartuchos de enfriamiento) en el reactor de acuerdo con el estado de la técnica general, que pueden extenderse también por la base del recipiente. La potencia del agitador de la unidad de mezcla puede variarse también dependiendo del nivel de carga durante la fase de dosificación, con el fin de garantizar un aporte de energía particularmente alto en fases de reacción críticas. Por ejemplo, puede ser ventajoso mezclar dispersiones que contienen sólidos que pueden estar presentes en el comienzo de la reacción, por ejemplo cuando se usa sacarosa, de forma particularmente intensa. Además, en particular cuando se usan compuestos iniciadores H-funcionales sólidos, debería asegurarse por la selección de la unidad agitadora que está garantizada la dispersión suficiente del sólido en la mezcla de reacción. Preferentemente se usan en este caso etapas de agitación de barrido del fondo y también elementos de agitación que son particularmente adecuados para suspensión. Adicionalmente, la geometría del agitador debería contribuir a reducir la formación de espuma de los productos de reacción. La formación de espuma de las mezclas de reacción puede por ejemplo observarse después del final de la dosificación y después de la fase de reacción si los óxidos de alquileno residuales se retiran adicionalmente al vacío a presiones absolutas en el intervalo de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar). Los elementos de agitación que logran mezcla continua de la superficie líquida se han mostrado adecuados para tales casos. Dependiendo de los requisitos, el eje agitador tiene un cojinete de base y eventualmente cojinetes de apoyo adicionales en el recipiente. A este respecto, el accionamiento del eje del agitador puede realizarse desde arriba o desde abajo (con una disposición central o excéntrica del eje).

Alternativamente, también es posible lograr la mezcla necesaria exclusivamente por medio de un circuito de recirculación por bombeo conducido a través de un intercambiador de calor, u operar dicho circuito además de la unidad agitadora como un componente de mezcla adicional, recirculándose el contenido del reactor según se requiera (típicamente 1 a 50 veces por hora).

Para implementar el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados los más distintos tipos de reactor. Preferentemente se usan recipientes cilíndricos que tienen una proporción de altura frente a diámetro de 1:1 a 10:1. Por ejemplo se pueden usar como fondos de reactor fondos esféricos, abovedados, planos o cónicos.

Al final de la fase de dosificación de óxido de alquileno en la etapa (i-1) le puede seguir una fase de post-reacción, en la que el óxido de alquileno residual termina de reaccionar. El final de esta fase de post-reacción se alcanza cuando no se puede detectar caída adicional de presión en el recipiente de reacción. Se pueden retirar las trazas de epóxidos que no han reaccionado después de la fase de reacción eventualmente al vacío a una presión absoluta de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar). El producto de adición de óxido de alquileno alcalino puede hidrolizarse con agua. Esta etapa de hidrólisis es sin embargo no esencial para implementar el procedimiento de acuerdo con la invención. La cantidad de agua en este caso es hasta el 15 % en peso, en relación a la cantidad del producto de adición de óxido de alquileno alcalino.

(i-2)

La neutralización de los centros alcalinos activos en polimerización del producto de adición A1) de óxido de alquileno en bruto de la etapa (i-1) eventualmente hidrolizado, se realiza de acuerdo con la invención en la etapa (i-2) por adición de ácido sulfúrico de modo que, para desde el 66 % molar hasta el 100 % molar del ácido usado, solo la primera etapa de disociación llega a ser efectiva para neutralización de la cantidad de catalizador contenida en el polímero en bruto. Esto puede lograrse por ejemplo usando al menos 50 % más de ácido sulfúrico del que sería necesario para la neutralización del catalizador básico. Dado que la segunda etapa de disociación del ácido sulfúrico tiene también un pKa suficiente, se usa en el procedimiento de acuerdo con la invención por ejemplo 0,75 a 1 mol de ácido sulfúrico por mol de catalizador a neutralizar seleccionado del grupo de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de cesio. La temperatura se puede variar dentro de amplios intervalos en el caso de hidrólisis y neutralización; los límites pueden establecerse en este caso por la resistencia a la corrosión de los materiales del recipiente de neutralización o por la estructura de poliol. Si están presentes en los productos grupos que son sensibles a la hidrólisis, tales como por ejemplo grupos éster, la neutralización se puede llevar a cabo por ejemplo a temperatura ambiente. En tales casos, también se recomienda renunciar a una etapa de hidrólisis precedente, aparte. De acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, se prescinde de la separación de las sales formadas.

(i-3)

Una vez se ha realizado la neutralización, eventualmente en la etapa (i-3) se pueden eliminar las trazas de agua introducidas por la adición de ácidos diluidos, o se puede eliminar el exceso de agua de hidrólisis al vacío a una

presión absoluta de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar). Se pueden añadir agentes antienviejamiento y antioxidantes al componente A) así obtenido eventualmente durante o después de la neutralización. No son necesarias etapas adicionales de procesamiento, tales como por ejemplo filtración. El componente A) tiene masas molares equivalentes de 53 Da a 350 Da.

5 Etapa (ii)

El catalizador de DMC en una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se añade al componente A) obtenido a partir de las etapas (i-1) a (i-3) en la etapa (ii) y la mezcla se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo B1) hasta que se obtienen polioléteres (1) con un índice de hidroxilo de 3 mg de KOH/g a 150 mg KOH/g, preferentemente de 10 mg de KOH/g a 60 mg de KOH/g, en particular preferentemente de 20 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g. Además, se pueden añadir adicionalmente cantidades pequeñas (1 a 500 ppm) de otros ácidos orgánicos o inorgánicos al componente A) antes de la adición del catalizador de DMC, como se describe por ejemplo en el documento WO 99/14258. La reacción del componente A) en la etapa (ii) con uno o más óxidos de alquileo B1) usando catálisis por DMC puede realizarse básicamente en el mismo reactor que la preparación de componente A) en las etapas (i-1) a (i-3). La concentración de catalizador de DMC, calculada en relación a la cantidad de producto final (1), se encuentra en el intervalo de 10 a 1.000 ppm.

Los catalizadores de DMC B2) se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3.404.109, US-A 3.829.505, US-A 3.941.849 y US-A 5.158.922). Los catalizadores de DMC 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, tienen una actividad muy alta en la polimerización de epóxidos y hacen posible la preparación de polioléteres a concentraciones de catalizadores muy bajas (25 ppm o menos), de tal forma que en general separar el catalizador del producto finalizado ya no es necesario. Son ejemplos típicos los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro bimetalico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc (III)) y un ligando de complejación orgánico (por ejemplo terc-butanol) comprenden también un polioléter con una masa molar promedio en número de más de 500 g/mol.

También es posible usar los catalizadores de DMC alcalinos divulgados en el documento EP de número de solicitud 10163170.3.

Sales de metales libres de cianuro adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetalico tienen preferentemente la fórmula general (I).



30 en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} ; preferentemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

35 X son uno o más (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

n es 1, si X = sulfato, carbonato u oxalato y

n es 2, si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (II),



40 en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} ,

X son uno o más (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

45 r es 2, si X = sulfato, carbonato u oxalato y

r es 1, si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (III),



en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+} ,

5 X son uno o más (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

s es 2, si X = sulfato, carbonato u oxalato y

s es 4, si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (IV),



en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+} ,

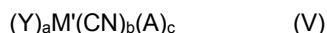
15 X son uno o más (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

t es 3, si X = sulfato, carbonato u oxalato y

t es 6, si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato.

20 Ejemplos de sales metálicas libres de cianuro adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). Se pueden usar también mezclas de sales metálicas diferentes.

Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico tienen preferentemente la fórmula general (V).



25 en la que

M' está seleccionado de uno o más cationes metálicos del grupo constituido por Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V); preferentemente M' es uno o más cationes metálicos del grupo constituido por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

30 Y está seleccionado de uno o más cationes metálicos del grupo constituido por metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

A está seleccionado de uno o más aniones del grupo constituido por haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato o nitrato y

35 a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores de a, b y c de tal forma que la sal de cianuro metálico sea eléctricamente neutra; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c preferentemente tiene el valor 0.

Ejemplos de sales de cianuro metálicas adecuadas son hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato de litio (III).

40 Compuestos de cianuro bimetálico preferentes que están contenidos en los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención son compuestos de la fórmula general (VI)



en la que M se define como en las fórmulas (I) a (IV) y

M' se define como en la fórmula (V) y

x , x' , y y z son números enteros y están seleccionados de tal forma que el compuesto de cianuro bimetalico es eléctricamente neutro.

Preferentemente

$x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$ y $z = 2$,

5 $M = \text{Zn(II)}$, Fe(II) , Co(II) o Ni(II) y

$M' = \text{Co(III)}$, Fe(III) , Cr(III) o Ir(III) .

Ejemplos de compuestos de cianuro bimetalico adecuados son hexacianocobaltato de cinc (III), hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato de cinc (III) y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Ejemplos adicionales de compuestos de cianuro bimetalico adecuados se pueden inferir a partir de por ejemplo el documento US-A 5.158.922 (columna 8, líneas 29-66). Se usa en particular preferentemente hexacianocobaltato (III) de cinc.

Los ligandos de complejación orgánicos añadidos durante la preparación de los catalizadores de DMC se divulgan por ejemplo en los documentos US-A 5.158.922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), US-A 3.404.109, US-A 3.829.505, US-A 3.941.849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4145123, US-A 5.470.813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo, se usan compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que son capaces de formar complejos con el compuesto de cianuro metálico doble como ligandos de complejación. Los ligandos de complejación orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, éteres, amidas, ureas, nitritos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos de complejación orgánicos en particular preferentes son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que comprenden tanto grupos éteres alifáticos como grupos éteres cicloalifáticos, como también grupos hidroxilo alifáticos (como por ejemplo éter mono-*terc*-butiletilenglicol, éter mono-*terc*-butildietilenglicol, éter monometiltripropilenglicol y 3-metil-3-oxetanometanol). Ligandos de complejación orgánicos muy preferentes se seleccionan de uno o más compuestos del grupo constituido por dimetoxietano, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, éter mono-*terc*-butiletilenglicol y 3-metil-3-oxetanometanol.

Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención se usan uno o más componentes de complejación de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán polialquilenglicol, glicidiléteres de polialquilenglicol, poliacrilamida, poli(ácido acrilamida-co-acrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido acrílico-ácido co-maleico), poliacrilonitrilo, acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, éter de polivinilmetilo, éter de poliviniletilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poli-*N*-vinilpirrolidona, poli(*N*-vinilpirrolidona-ácido co-acrílico), polivinilmetil-cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y de anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de éteres de glicidilo, glucósidos, ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes polihídricos, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o compuestos con actividad superficial o tensioactiva.

Preferentemente en la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención, en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc), usadas en un exceso estequiométrico (al menos el 50 % molar) en relación a una sal de cianuro metálico, (es decir al menos una proporción molar de sal metálica libre de cianuro de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar en presencia del ligando de complejación orgánico (por ejemplo *terc*-butanol) de tal manera que se forma una suspensión que comprende el cianuro bimetalico (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica libre de cianuro y el ligando de complejación orgánico. El ligando de complejación orgánico puede estar presente en este caso en la solución acuosa de la sal metálica libre de cianuro y/o de la sal de cianuro metálica, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de precipitación del compuesto de cianuro bimetalico. Ha demostrado ser ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica libre de cianuro y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejación orgánico con agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata después con un componente de complejación adicional. El componente de complejación en este caso se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejación orgánico. Un procedimiento preferente de llevar a cabo la primera etapa (es decir la producción de la suspensión) tiene lugar usando una boquilla de mezcla, en particular preferentemente usando un dispersador a chorro según se describe en el documento WO-A 01/39883.

En la segunda etapa, el aislamiento del sólido (es decir el precursor del catalizador de acuerdo con la invención) de la suspensión se realiza por técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

En una realización variante preferente para la preparación del catalizador, el sólido aislado después en una tercera etapa de procedimiento se lava con una solución acuosa del ligando de complejación orgánica (por ejemplo por resuspensión y aislamiento renovado subsiguiente por filtración o centrifugación). De esta manera, por ejemplo los

sub-productos solubles en agua, tales como cloruro de potasio, pueden retirarse del catalizador de acuerdo con la invención. Preferentemente la cantidad del ligando de complejación orgánico en la solución de lavado acuoso está entre el 40 y el 80 % en peso, en relación a la solución total. Opcionalmente, en la tercera etapa, se añade a la solución de lavado acuosa componente de complejación adicional, preferentemente en el intervalo de entre 0,5 y 5 % en peso, en relación a la solución total.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Por esto, por ejemplo la primera operación de lavado se puede repetir. Se prefiere sin embargo usar soluciones no acuosas para operaciones de lavado adicionales, por ejemplo una mezcla de ligando de complejación y componente de complejación adicional.

El sólido aislado y eventualmente lavado es a continuación, eventualmente después de molienda, secado a temperaturas de generalmente 20-100 °C y a presiones de generalmente 10 pascales (0,1 mbar) a presión normal (101.300 pascales (1.013 mbar)).

Un procedimiento preferente de aislar los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención a partir de la suspensión por filtración, lavado de torta del filtro y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

La etapa de reacción catalizada por DMC (ii) puede generalmente llevarse a cabo de acuerdo con los mismos principios relacionados con el procedimiento según la preparación de componente A) en las etapas (i-1) a (i-3) que se realiza usando catálisis básica. Algunas peculiaridades relacionadas con el procedimiento de la etapa de reacción catalizada por DMC (ii) se discutirán más adelante.

En una forma de realización, el catalizador de DMC se añade al componente A). Después de calentar a temperaturas de 60 a 160 °C, preferentemente 100 a 140 °C, muy en particular preferentemente 120 a 140 °C, el contenido de reactor en una variante de procedimiento preferente se arrastran con gas inerte durante un periodo de preferentemente 10 a 60 minutos con agitación. Tras el arrastre con gas inerte, los constituyentes volátiles se eliminan introduciendo gases inertes dentro de la fase líquida con un vacío aplicado simultáneamente, a una presión absoluta de 500 a 50.000 pascales (5 a 500 mbar). Después de dosificar típicamente de 5 al 20 % en peso de óxido de alquileno, en relación a la cantidad de componente A) inicialmente introducido, se activa el catalizador de DMC. La adición de uno o más óxidos de alquileno puede efectuarse antes, durante o después de calentamiento del contenido del reactor a temperaturas de 60 a 160 °C, preferentemente 100 a 140 °C, muy en particular preferentemente 120 a 140 °C; esto se realiza preferentemente después del arrastre. La activación del catalizador se manifiesta por una caída acelerada en la presión de reactor, que indica el comienzo de la conversión de óxido de alquileno. Entonces, puede suministrarse de forma continua a la mezcla de reacción la cantidad deseada de óxido de alquileno o de mezcla de óxido de alquileno, seleccionándose una temperatura de reacción de 20 a 200 °C, pero preferentemente de 50 a 160 °C. En muchos casos, la activación del catalizador se realiza ya tan rápidamente que puede suprimirse la dosificación de una cantidad separada de óxido de alquileno para activación del catalizador y puede comenzarse directamente la dosificación continua de un óxido de alquileno o de varios óxidos de alquileno. Además en la etapa de reacción catalizada por DMC la temperatura de reacción durante la fase de dosificación de óxido de alquileno puede variarse dentro de los límites descritos. Asimismo, se pueden suministrar al reactor en la etapa de reacción catalizada por DMC uno o más óxidos de alquileno de diferentes formas: es posible una dosificación en la fase gaseosa o directamente en la fase líquida, por ejemplo por medio de una cañería sumergida o de un anillo distribuidor situado en la proximidad de la base del reactor en una zona mezclada a conciencia. En el caso de procedimientos catalizados por DCM, la dosificación dentro de la fase líquida es la variante preferente.

Una vez que la dosificación de óxido de alquileno ha finalizado, puede seguir una fase de post-reacción en la que el decrecimiento en la concentración de óxido de alquileno que no haya reaccionado puede cuantificarse realizando un seguimiento de la presión. Eventualmente, de la mezcla de reacción después del fin de la fase de post-reacción pueden eliminarse por completo pequeñas cantidades de óxidos de alquileno que no han reaccionado, por ejemplo al vacío, a una presión absoluta de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar), o por arrastre. Los constituyentes volátiles, tales como por ejemplo óxidos de alquileno (residuales), se eliminan por arrastre, introduciendo en la fase líquida gases inertes o vapor de agua con un vacío aplicado simultáneamente (por ejemplo haciendo pasar gas inerte a una presión absoluta de 500 a 50.000 pascales (5 a 500 mbar)). La eliminación de constituyentes volátiles, tales como por ejemplo óxidos de alquileno que no hayan reaccionado, bien al vacío o por arrastre, se realiza a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente a 50 a 160 °C y preferentemente con agitación. Tales operaciones de arrastre pueden llevarse a cabo también en las llamadas columnas de arrastre, en las que una corriente de gas inerte o vapor de agua se conduce en contracorriente al producto. Después de que se ha alcanzado una presión constante o que se han eliminado los constituyentes volátiles por vacío y/o por arrastre, el producto se puede descargar del reactor.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa (ii) se disponen inicialmente un poliol iniciador y un catalizador de DMC B2) en el sistema reactor y el componente A) se suministra continuamente conjuntamente con uno o más óxidos de alquileno B1). Como poliol iniciador en la etapa (ii) son adecuados productos de adición de óxido de alquileno, tales como por ejemplo poliéteres, polioles de

poli-carbonatos, carbonatos de poli-ésteres en cada caso por ejemplo con índices de hidroxilo en el intervalo de 3 a 1.000 mg de KOH/g, preferentemente de 3 a 300 mg de KOH/g, una cantidad parcial de componente A), y/o producto final (1) de acuerdo con la invención que se ha preparado por separado de antemano. Preferentemente una cantidad parcial de componente A) o de producto final (1) de acuerdo con la invención que se ha preparado por separado de antemano, se usa como poli-ol iniciador en la etapa (ii). En particular preferentemente, el producto final (1) de acuerdo con la invención que se ha preparado por separado de antemano se usa como poli-ol iniciador en la etapa (ii).

Si la composición de los óxidos de alquileo se cambia una vez ha finalizado la dosificación del componente A, se pueden preparar con este procedimiento también poli-ésteres con estructuras de multi-bloque. Es sin embargo también posible finalizar la dosificación de componente A) y la dosificación de óxido de alquileo simultáneamente. Una vez los reactivos se han dosificado, puede seguir una fase de post-reacción en la que el consumo de óxido de alquileo se puede cuantificar generalmente realizando un seguimiento de la presión. Una vez se ha alcanzado una presión constante, el producto se puede descargar, eventualmente como se describe anteriormente, después de aplicar un vacío o por arrastre con el fin de eliminar los óxidos de alquileo que no hayan reaccionado.

También es posible en la etapa (ii) disponer inicialmente la cantidad completa de componente A) y de catalizador de DMC y suministrar uno o más compuestos iniciadores H-funcionales, en particular aquellos con masas molares equivalentes por ejemplo en el intervalo de 9,0 a 350 Da, preferentemente de 30,0 a 350 Da, continuamente conjuntamente con uno o más óxidos de alquileo B1).

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el producto de reacción (1) se retira continuamente del reactor. En este procedimiento, en la etapa (ii) un poli-ol iniciador y una cantidad parcial de catalizador de DMC B2) se disponen inicialmente en el sistema reactor y el componente A) se suministra continuamente conjuntamente con uno o más óxidos de alquileo B1) y catalizador de DMC B2) y el producto de reacción (1) se retira continuamente del reactor. Como poli-oles iniciadores en la etapa (ii) son adecuados productos de adición de óxido de alquileo tales como por ejemplo poli-ésteres, poli-oles de poli-carbonatos, carbonatos de poli-ésteres por ejemplo con índices de hidroxilo en el intervalo de 3 a 1000 mg de KOH/g, preferentemente de 3 a 300 mg de KOH/g, una cantidad parcial de componente A), y/o producto final (1) de acuerdo con la invención que se ha preparado por separado de antemano, . Preferentemente como poli-ol iniciador en la etapa (ii) se usa una cantidad parcial de componente A) o de producto final (1) de acuerdo con la invención que se ha preparado por separado de antemano. En particular preferentemente se usa como poli-ol iniciador en la etapa (ii) el producto final (1) de acuerdo con la invención que se ha preparado por separado de antemano. En este caso, pueden seguir de post-reacción continuas, por ejemplo en una serie de reactores o en un reactor tubular. Los constituyentes volátiles se pueden eliminar al vacío y/o por arrastre, como se describió anteriormente.

Las diversas variantes de procedimiento para la preparación de poli-ésteres de acuerdo con los procedimientos de adición de óxido de alquileo con catálisis con complejos de DMC se describen por ejemplo en los documentos WO-A 97/29146 y WO-A 98/03571.

Preferentemente, el catalizador de DMC permanece en el producto final, pero puede también separarse, por ejemplo por tratamiento con adsorbentes. Los procedimientos para la separación de catalizadores de DMC se describen por ejemplo en los documentos US-A 4.987.271, DE-A 3132258, EP-A 406 440, US-A 5.391.722, US-A 5.099.075, US-A 4.721.818, US-A 4.877.906 y EP-A 385 619.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención, tanto para la etapa de adición de óxido de alquileo catalizada por bases (i-1) para obtener componente A1) como para la etapa de adición de óxido catalizada por DCM (ii) se pueden usar óxidos de alquileo (epóxidos) con 2 a 24 átomos de carbono . Los óxidos de alquileo con 2 a 24 átomos de carbono son por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, 2,3-óxido de buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metil-estireno, óxido de pineno, grasas epoxidadas una o más veces como monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol tales como por ejemplo éter metilglicidílico, éter etilglicidílico, éter 2-etilhexilglicidílico, éter alilglicidílico, metacrilato de glicidilo, así como alcoxisilanos epóxido-funcionales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltri-etoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano.

Preferentemente como óxidos de alquileo A1.2) para la preparación de los poli-ésteres A1) se usan óxido de etileno y/o óxido de propileno, preferentemente al menos 10 % de óxido de etileno y muy en particular preferentemente

óxido de etileno puro, .

Preferentemente como óxidos de alquileno B1) en la etapa (ii) se usan óxido de etileno y/o óxido de propileno.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, se prefiere que la composición de la mezcla de óxidos de alquileno cambie asimismo tras cambiar desde la etapa de adición de óxido de alquileno catalizada por base (i-1) a (i-3) a la etapa de adición de óxido de alquileno (ii) catalizada por DMC. Si se usan óxidos de alquileno diferentes durante la etapa de adición de óxido de alquileno catalizada por DMC (ii), estos pueden dosificarse de nuevo como una mezcla o en sucesión. En el caso del último procedimiento de dosificación, resultan obtienen estructuras de bloque más complicadas por las cadenas de poliéteres que crecen adicionalmente con catálisis por DMC. Con el fin de obtener estructuras de bloque de DMC definidas de acuerdo con el procedimiento de la dosificación de iniciador/componente A) continua, la dosificación de iniciador/componente A) continua debería terminarse conjuntamente con o poco antes del final de la dosificación del primer bloque de óxido de alquileno. A menudo se dosifican como bloque final óxido de etileno puro o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con una proporción alta de óxido de etileno, de tal forma que los poliéteres preparados tienen de 40 a 100 % de grupos OH finales primarios.

Monómeros adicionales que pueden copolimerizarse de acuerdo con el procedimiento de la invención con óxidos de alquileno usando catálisis por DMC son por ejemplo lactonas, lactidas, anhídridos de ácidos, carbonatos cíclicos y dióxido de carbono. Su uso se describe en los documentos US-A 3.538.043, US-A 4.500.704, US-A 5.032.671, US-A 6.646.100, EP-A 222 453 y WO-A 2008/013731.

Los índices de hidroxilo de los poliéteres (1) obtenidos después de la etapa (ii) de adición de óxido de alquileno catalizada por DCM tienen valores de 3 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, preferentemente 10 a 60 mg KOH/g, en particular preferentemente 20 a 50 mg de KOH/g. Asimismo eventualmente se pueden añadir agentes anti-envejecimiento tales como antioxidantes a los productos finales. Los poliéteres (1) se pueden hacer reaccionar solos o eventualmente en una mezcla con componentes reactivos de isocianato adicionales, eventualmente en presencia de agentes de expansión, en presencia de catalizadores y eventualmente con aditivos adicionales tales como estabilizadores de espuma y así sirven como componentes de poliuretanos macizos o espumados, en particular espuma de poliuretano flexible tal como por ejemplo espuma de poliuretano de material en planchas flexible y espuma de poliuretano moldeada flexible.

Asimismo son objeto de la invención poliuretanos, preferentemente poliuretanos macizos o espumados, en particular espumas de poliuretano flexibles tales como por ejemplo espumas de poliuretano de material en planchas flexibles y espumas de poliuretano moldeadas flexibles que contienen los poliéteres (1) de acuerdo con la invención.

30 Ejemplos

Determinación del contenido de impurezas de peso molecular elevado

La determinación del contenido de impurezas de peso molecular elevado se efectuó siguiendo el procedimiento descrito en el documento US 6.013.596.

Índice de hidroxilo y viscosidad

35 La determinación de los índices de hidroxilo se efectuó de acuerdo con las especificaciones de la norma DIN 53240. Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro rotacional (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) de acuerdo con las especificaciones de la norma DIN 53018.

Distribución de masas molares

40 La distribución de masas molares se determinó por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se usó el aparato Agilent 1100 Series de Agilent. Se da la polidispersión PD para la distribución de masas moleculares M_w/M_n , significando M_w la masa molar promedio en peso y M_n la masa molar promedio en número. Datos adicionales:

- Combinación de columnas: 1 precolumna PSS, 5 μ l, 8 x 50 mm; 2 PSS SVD, 5 μ l, 100 Å, 8 x 300 mm; 2 PSS SVD, 5 μ l, 1000 Å, 8 x 300 mm; PSS es el fabricante de las columnas (Polymer Standard Solutions, Mainz)
- 45 – Software de evaluación: WIN GPC de PSS
- Disolvente: THF (Merck LiChrosolv)
- Caudal: 1 ml/min
- Tipo de detector: detector de IR (índice de refracción), Shodex RI 74

– Patrones de calibración usados: patrón de calibración de la firma PSS basado en poliestireno.

Materias primas usadas

Catalizadores para la adición de óxido de alquileo (catalizador de DMC):

5 Catalizador de cianuro bimetálico que comprende hexacianocobaltato de cinc, *tert*-butanol y polipropilenglicol con una masa molar promedio en número de 1000 g/mol; descritos en el documento WO-A 01/80994, ejemplo 6.

Preparación del alcoxilato polimérico I (catalizador básico para la preparación de los compuestos A1))

10 Se dispusieron 3677,2 g de glicerol y 13,33 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua en un autoclave de laboratorio de 10 litros en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró, la velocidad del agitador se ajustó a 450 rpm y la mezcla se agitó a 110 °C. La presión absoluta se redujo a 10.000 pascales (100 mbar) y se dosificaron 2313,7 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 4,6 h. Después de un tiempo de reacción de 180 minutos a 110 °C, la presión absoluta se redujo de nuevo lentamente a 10.000 pascales (100 mbar) y la mezcla de reacción se liberó finalmente de agua al vacío a una presión absoluta de 1.800 pascales (18 mbar), hasta que se obtuvo una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar) a una temperatura de 110 °C. El índice de alcalinidad del alcoxilato polimérico I es 1,0 mg de KOH/g y su contenido de KOH es de acuerdo con ello 0,1 %. Su índice de hidroxilo es 1121 mg de KOH/g. El contenido de alcoxilato es de acuerdo con ello 0,09 %.

15

Preparación del alcoxilato polimérico II (catalizador básico para la preparación de los compuestos A1))

20 Se dispusieron 1278,5 g de trimetilolpropano y 21,7 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua en un autoclave de laboratorio de 10 litros en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró, la velocidad del agitador se ajustó a 450 rpm y la mezcla se calentó a 107 °C. La presión absoluta se redujo a 10.000 pascales (100 mbar) y se dosificaron 653,4 g de óxido de propileno en el autoclave durante un periodo de 3 horas. Después de un tiempo de reacción de 30 minutos a 107 °C, la mezcla de reacción se desgasificó durante 30 minutos a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar). Después de enfriar a 25 °C, se añadieron 45,1 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 107 °C y el agua se retiró al vacío hasta que se alcanzó una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar). Después se dosificaron 4063,6 g de óxido de propileno durante un periodo de 8,5 horas a 107 °C y después de un tiempo de reacción de 120 minutos la mezcla se desgasificó durante 30 minutos en el vacío a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar). Después de enfriar a 25 °C, se añadieron 539,4 g de una solución al 45 % en peso de KOH en agua en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 107 °C y el agua se retiró al vacío hasta que se alcanzó una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar). El índice de alcalinidad del alcoxilato polimérico II es 44,1 mg de KOH/g y su contenido en KOH es de acuerdo con ello 4,41 %. El índice de hidroxilo es de 260 mg de KOH/g. El contenido de alcoxilato es de acuerdo con ello 17%.

25

30

IRGANOX® 1076

3-(3,5-di-*tert*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo. (BASF SE)

Ejemplo 1

35 Se dispusieron 325,5 g de sorbitol y 3,075 g de una solución al 44,82 % en peso de KOH en agua en un autoclave de laboratorio de 10 litros en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y su contenido se sometió a arrastre a 110 °C durante un periodo de 3 horas a una velocidad de agitador de 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto dentro de la fase líquida por medio de un anillo distribuidor provisto con 5 agujeros situado por debajo del nivel del líquido. La mezcla se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y se dosificaron 1135,1 g de óxido de propileno dentro del autoclave durante un periodo de 3,22 horas de tal forma que se obtuvo una presión absoluta constante de 500.000 pascales (5 bar). Después de un tiempo de reacción de 2,45 h, la presión del reactor se ajustó con nitrógeno a una temperatura absoluta de 270.000 pascales (2,7 bar) y se dosificaron 4540,2 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de 9,07 horas. Durante este tiempo de dosificación, la dosificación se interrumpió dos veces alcanzando presión de reactor absoluta de 500.000 pascales (5 bar), la mezcla se dejó reaccionar largamente en cada caso, la presión se redujo a 250.000 pascales (2,5 bar) (absoluta) descargando el nitrógeno y la dosificación de óxido de alquileo se reanudó después. Una vez se hubo terminado la dosificación de óxido de etileno, ahí siguió un tiempo de reacción de 1,5 horas. Después de un tiempo de calentamiento cuidadoso de 30 minutos a una presión (absoluta) de 1.000 pascales (10 mbar), la mezcla se enfrió a 25 °C. La concentración de catalizador calculada en relación a KOH fue de 230 ppm. Se añadieron 6,475 g de ácido sulfúrico al 11,82 % a 2006,2 g del producto alcalino (A1-1) a 80 °C y la mezcla se agitó durante 0,5 horas a 80 °C. Después de la adición de 1,028 g de IRGANOX® 1076, se llevó a cabo deshidratación a 110 °C durante 3 horas a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente (A-1) con una viscosidad de 730 mPas a 25 °C.

40

45

50

Se transfirieron 558,3 g del polioléter A-1) a un autoclave de laboratorio de 10 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,051 g de catalizador de DMC, el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación (agitador de bastidor) a 450 rpm al vacío a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se dosificaron 441,7 g de óxido de propileno a lo largo de un periodo de 3,05 horas por medio de este anillo distribuidor. La dosificación de óxido de propileno comenzó a una presión (absoluta) de 5.000 pascales (0,05 bar); la presión máxima absoluta lograda durante la fase de dosificación fue 80.000 pascales (0,8 bar). Después de un tiempo de reacción de 0,35 horas, la mezcla se desgasificó durante 0,5 horas a 130 °C a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 0,535 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del polioléter 1 fue de 57,2 mg de KOH/g y la viscosidad a 25 °C fue de 1.010 mPas. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,10 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno). Los contenidos de impurezas de peso molecular elevado se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 2 (comparación)

La preparación del producto preliminar alcalino se efectuó de una manera similar al ejemplo 1, con simplemente la concentración de catalizador (KOH) elevada desde 230 ppm hasta 1960 ppm. Se añadieron 201,5 g de agua y 31,52 g de ácido sulfúrico al 11,95 % de fuerza a 2.123 g del producto preliminarmente alcalino (A1-2) a 80 °C. Después de 0,5 horas agitando a 80 °C, se añadieron 0,849 g de IRGANOX® 1076, el agua se destiló aparte y la mezcla se desgasificó durante 3 horas a 110 °C a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar). Después de filtración sobre un filtro en profundidad (T 750) a 80 °C, se obtuvo un producto intermedio transparente con una viscosidad de 720 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 561,0 g del producto intermedio a un autoclave de laboratorio de 10 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,054 g de catalizador de DMC, el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación (agitador de compuerta) a 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se dosificaron 440,0 g de óxido de propileno a lo largo de un periodo de 2,93 horas por medio de este anillo distribuidor. La dosificación de óxido de propileno comenzó a una presión absoluta de 5.000 pascales (0,05 bar); la presión máxima absoluta lograda durante la fase de dosificación fue 75.000 pascales (0,75 bar). Después de un tiempo de reacción de 0,33 horas, la mezcla se desgasificó durante 0,5 horas a 130 °C a una presión (absoluta) de 1.000 pascales (10 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 0,545 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del polioléter 2 fue 58,9 mg de KOH/g y la viscosidad a 25 °C fue 1.010 mPas. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,18 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno). Los contenidos de impurezas de peso molecular elevado se enumeran en la tabla 1.

Tabla 1:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2 (comparación)
Moles de ácido sulfúrico /mol de KOH para neutralizar el producto alcalino preliminar (A1)	0,95	0,52
Índice de hidroxilo [mg KOH/g]	57,2	58,9
Viscosidad a 25 °C [mPas]	1010	1010
Mm/Mn	1,10	1,18
Contenidos de impurezas de peso molecular elevado [ppm]:		
40.000–100.000 Da	801	3790
100.000–200.000 Da	0	216
> 200.000 Da	0	0

Ejemplo 3

Se dispusieron 820,7 g de glicerol y 1,471 g de una solución al 44,82 % de KOH en agua en un autoclave de

laboratorio de 10 litros en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y su contenido se sometió a arrastre a 110 °C durante un periodo de 3 horas y a una velocidad de agitador de 450 rpm (agitador de bastidor) a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del líquido. La mezcla se calentó a 150 °C con agitación (450 rpm) y el autoclave se abasteció con nitrógeno hasta una presión absoluta de 250.000 pascales (2,5 bar). Después una mezcla de 1289,2 g de óxido de propileno y 3884,5 g de óxido de etileno en el autoclave durante un periodo de 10,53 horas de modo que como máximo se obtuvo una presión absoluta de 500.000 pascales (5 bar). Después de que se hubo terminado la dosificación de óxido de alquileno, siguió un tiempo de post-reacción de 3,25 horas. Después de un tiempo de calentamiento cuidadoso de 30 minutos a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar), la mezcla se enfrió a 25 °C. La concentración de catalizador calculada en relación a KOH fue 110 ppm. Se añadieron 3,547 g de ácido sulfúrico al 11,80 % de fuerza a 2417,1 g del producto de reacción A1-3 en una atmósfera de nitrógeno a 80 °C y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80 °C. Después de la adición de 1,210 g de IRGANOX® 1076, el producto se deshidrató durante 1 hora a una presión absoluta de 1.800 pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y después se deshidrató a 110 °C y a una presión (absoluta) de 100 pascales (1 mbar) durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente (A-3) con una viscosidad de 231 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 896,1 g del producto A-3) a un autoclave de laboratorio de 10 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,1054 g de ácido fosfórico, la mezcla se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente. Después se añadieron 0,185 g de catalizador de DMC y el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación a 450 rpm al vacío a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se dosificó una mezcla de 1275,3 g de óxido de propileno y 3828,1 g de óxido de etileno durante un periodo de 6,02 horas por medio de este anillo distribuidor. La dosificación de óxido de propileno comenzó a una presión absoluta de 5.000 pascales (2,5 bar); la presión máxima absoluta lograda durante la fase de dosificación fue 75.000 pascales (3,94 bar). Después de un tiempo de reacción de 0,4 horas, la mezcla se desgasificó durante 0,55 horas a 130 °C a una presión (absoluta) de 1.000 pascales (10 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 3,008 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del poliéter 3 fue 36,5 mg de KOH/g y la viscosidad a 25 °C fue 1.380 mPas. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,30 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno).

Ejemplo 4 (comparación)

La preparación del producto preliminar alcalino A1-4 se efectuó como en el ejemplo 3. Se añadieron 2,5888 g de ácido nítrico del 10,35 % de fuerza a 2148,2 g del producto preliminar alcalino A1-4 a 80 °C. Después de agitar a 80 °C, se añadieron 1,081 g de IRGANOX® 1076 y la mezcla se desgasificó durante 3 horas a 110 °C a una presión (absoluta) de 100 pascales (1 mbar). Se obtuvo un producto transparente A-4 con una viscosidad de 229 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 500 g del producto A-4 a un autoclave de laboratorio de 10 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,093 g de ácido fosfórico la mezcla se agitó de nuevo durante 20 minutos a 25 °C. Después se añadieron 0,120 g de catalizador de DMC y el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación a 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del líquido. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se añadieron 1198 g de óxido de propileno a lo largo de un periodo de 4,33 horas por medio del anillo distribuidor. La dosificación de óxido de propileno se inició a una presión absoluta de 5.000 pascales (0,05 bar), después de la activación inicial del catalizador DCM, reconocible por una caída de presión acelerada una vez la dosificación del óxido de propileno se ha detenido, la presión absoluta se elevó continuamente durante la fase de dosificación, de tal manera que la dosificación tuvo que interrumpirse dos veces y finalmente se terminó después de los 1.198 g de óxido de propileno dosificados (70 % de la cantidad de óxido de propileno pretendida originalmente).

Ejemplo 5

Se dispusieron 466,5 g del alcoxilato polimérico I y 560,4 g de glicerol en un autoclave de laboratorio de 10 l en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y sus contenidos se calentaron a 150 °C con agitación (agitador de bastidor) a una velocidad de agitador de 450 rpm. Una vez se hubo alcanzado esta temperatura, el autoclave se abasteció con nitrógeno hasta una presión absoluta de 260.000 pascales (2,6 bar). Después se dosificó una mezcla de 5178,3 g de óxido de etileno en el autoclave durante un periodo total de 11,2 horas de modo que como máximo se obtuvo una presión absoluta de 500.000 pascales (5 bar). A causa de la compresión del espacio gaseoso debida al aumento del nivel de carga, la dosificación del óxido de etileno tuvo que interrumpirse 4 veces, la mezcla se dejó reaccionar en cada caso a un nivel de presión constante y la presión absoluta se reajustó a 260.000 pascales (2,6 bar) antes de la siguiente parte. Después de que se hubo terminado la dosificación de óxido de etileno, siguió un tiempo de post-reacción de 1,42 horas. Después de un tiempo de desgasificación de 30 minutos a vacío, la mezcla se enfrió a 25 °C. La concentración del catalizador calculada en relación a KOH fue de 100 ppm. Se añadieron 3,910

g de ácido sulfúrico al 11,82 % a 2938,8 g del producto de reacción A1-5 en una atmósfera de nitrógeno a 80 °C y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80 °C. Después de la adición de 1,472 g de IRGANOX® 1076, el producto se deshidrató durante 1 hora a una presión absoluta de 1.800 pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y después se desgasificó a 110 °C y a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar) durante 3 h. Se obtuvo un producto transparente A-5 con una viscosidad de 235 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 260,4 g del producto A-5 a un autoclave de laboratorio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,061 g de catalizador de DMC, el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación (agitador de hélice multietapa) a 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se dosificaron 939,6 g de óxido de propileno a lo largo de un periodo de 4,65 horas por medio de este anillo distribuidor. La dosificación de óxido de propileno comenzó a una presión absoluta de 5.000 pascales (0,05 bar); la presión máxima absoluta lograda durante la fase de dosificación fue de 120.000 pascales (1,2 bar). Después de un tiempo de reacción de 0,33 horas, la mezcla se desgasificó durante 0,5 horas a 130 °C a una presión (absoluta) de 1.000 pascales (10 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 0,628 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del poliéster 5 fue de 53,4 mg de KOH/g y la viscosidad a 25 °C fue de 602 mPas. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,03 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno). Los contenidos de impurezas de peso molecular elevado se enumeran en la tabla 2.

Ejemplo 6 (comparación)

El producto preliminar alcalino A1-6 se preparó como en el ejemplo 5. Se añadieron 2,5376 g de ácido perclórico al 20,35 % a 2869,1 g de producto alcalino A1-6 a 80 °C. Después 1 hora a 80 °C, el producto se deshidrató durante 1 hora a una presión (absoluta) de 1.800 pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y más adelante, después de la adición de 1,455 g de IRGANOX® 1076, se calentó cuidadosamente a 110 °C y a una presión (absoluta) de 100 pascales (1 mbar) durante un periodo de 3 h. Se obtuvo un producto A-6 transparente con una viscosidad de 236 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 259,6 g del producto A-6 a un autoclave de laboratorio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,060 g de catalizador de DMC, el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación (agitador de hélice multietapa) a 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se dosificaron 940,4 g de óxido de propileno a lo largo de un periodo de 4,65 horas por medio de este anillo distribuidor. La dosificación de óxido de propileno comenzó a una presión absoluta de 5.000 pascales (0,05 bar); la presión máxima absoluta alcanzada durante la fase de dosificación fue de 130.000 pascales (1,3 bar). Después de un tiempo de reacción de 0,97 horas, la mezcla se calentó cuidadosamente durante 0,5 horas a 130 °C a una presión (absoluta) de 1.000 pascales (10 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 0,657 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del poliéster 6 fue de 53,6 mg de KOH/g y la viscosidad a 25 °C fue de 613 mPas. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,05 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno). Los contenidos de impurezas de peso molecular elevado se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2:

	Ejemplo 5	Ejemplo 6 (comparación)
Moles de ácido neutralizador/mol de KOH para neutralizar el producto alcalino preliminar A1)	Ácido sulfúrico (0,9)	Ácido perclórico (1,0)
Índice de hidroxilo [mg KOH/g]	53,4	53,6
Viscosidad a 25 °C [mPas]	602	613
Mw/Mn	1,03	1,05
Contenidos de impurezas de peso molecular elevado [ppm]:		
40.000–100.000 Da	656	945
100.000–200.000 Da	0	260
> 200.000 Da	0	0

Ejemplo 7

Se dispusieron 13,56 g del alcoxilato polimérico II y 1215,2 g de trimetilolpropano en un autoclave de laboratorio de 10 l en una atmósfera de nitrógeno. El autoclave se cerró y su contenido se fundió calentando a 80 °C. El oxígeno residual se eliminó, una vez la boquilla de carga se hubo cerrado, a 25 °C presurizando tres veces con nitrógeno a una presión absoluta de 300.000 pascales (3 bar) y por liberación subsiguiente de la presión en exceso por debajo de la presión atmosférica. Después la mezcla se calentó a 150 °C con agitación (agitador de bastidor) a una velocidad de agitador de 450 rpm. Una vez se hubo alcanzado esta temperatura, el autoclave se abasteció con nitrógeno hasta una presión absoluta de 240.000 pascales (2,4 bar). Después se dosificó una mezcla de 4771,5 g de óxido de etileno en el autoclave durante un periodo total de 8,41 horas tal que como máximo se obtuvo una presión absoluta de 480.000 pascales (4,8 bar). A causa de la compresión del espacio gaseoso debida a la elevación del nivel de carga, la dosificación del óxido de etileno tuvo que interrumpirse 3 veces, la mezcla se dejó reaccionar en cada caso a un nivel de presión constante y la presión absoluta se reajustó a 240.000 pascales (2,4 bar) antes de que se dosificara la siguiente parte. Después de que se hubo terminado la dosificación de óxido de etileno, siguió un tiempo de post-reacción de 50 minutos. Después de un tiempo de calentamiento cuidadoso de 30 minutos a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar), la mezcla se enfrió a 25 °C. La concentración de catalizador calculada en relación a KOH fue de 100 ppm. Se añadieron 3,690 g de ácido sulfúrico al 11,887 % a 2783,0 g del producto de reacción A1-7 en una atmósfera de nitrógeno a 80 °C y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80 °C. Después el producto se deshidrató durante 1 hora a una presión (absoluta) de 1.800 pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y después se calentó cuidadosamente a 110 °C y a una presión (absoluta) de 100 pascales (1 mbar) durante 3 horas. Después de la adición de 1,401 g IRGANOX® 1076, se obtuvo un producto A-7 transparente con una viscosidad de 269 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 100 g del producto A-7 a un reactor a presión de acero de alta calidad de 1 litro en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,014 g de catalizador de DMC, la mezcla se calentó a 130 °C y se sometió a arrastre durante 30 minutos a una presión absoluta de 10.000 pascales (0,1 bar) con agitación y haciendo pasar a su través 50 ml de nitrógeno por minuto. Después se inició la dosificación de 364 g de óxido de propileno a una presión absoluta de 10.000 pascales (0,1 bar), siendo el catalizador de DMC activo directamente al comienzo de la dosificación. El tiempo de dosificación fue de 30 minutos, durante el que la presión de reactor absoluta subió a 280.000 pascales (2,8 bar). Después de un tiempo de reacción de 30 minutos a 130 °C el contenido fácilmente volátiles se retiraron por destilación a 90 °C durante un periodo de 30 minutos a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar) y la mezcla de reacción se enfrió después a 25 °C.

El índice de hidroxilo del polioliéter 7 fue de 52,4 mg de KOH/g a una viscosidad (25 °C) de 701 mPas.

Ejemplo 8 (comparación)

El producto preliminar alcalino A1-8 se preparó como en el ejemplo 7. Se añadieron 0,2055 g de ácido fosfórico al 85 % a 987,1 g del producto preliminar alcalino A1-8 a 80 °C. Después el producto se deshidrató durante 1 hora a una presión absoluta de 1.800 pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y después se desgasificó a 110 °C y a una presión (absoluta) de 100 pascales (1 mbar) durante 3 horas. Después de la adición de 0,495 g de IRGANOX® 1076, se obtuvo un producto transparente A-8 con una viscosidad de 268 mPas a 25 °C.

Se transfirieron 100 g del producto A-8 a un reactor de presión de acero de alta calidad de 1 litro en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,014 g de catalizador de DMC, la mezcla se calentó a 130 °C y se sometió a arrastre durante 30 minutos a una presión absoluta de 10.000 pascales (0,1 bar) con agitación y haciendo pasar a su través 50 ml de nitrógeno por minuto. Después la dosificación de óxido de propileno se inició a una presión de reactor absoluta de 10.000 pascales (0,1 bar). Un total de 75 g de óxido de propileno se dosificó a 130 °C en 6 minutos, sin que se observase activación del catalizador. La presión absoluta en el reactor subió a 580.000 pascales (5,8 bar) durante la dosificación de óxido de propileno. Una vez la dosificación de óxido de propileno se hubo detenido, no ocurrió ninguna activación del catalizador en 30 min.

Ejemplo 9

Se dispusieron 1049,0 g de propilenglicol y 2,748 g de una solución al 44,63 % de KOH en agua en un autoclave de laboratorio de 10 litros en una atmósfera de nitrógeno. Se retiró el oxígeno residual, una vez se cerró la boquilla de carga, a 25 °C por presurización cuatro veces con nitrógeno a una presión absoluta de 300.000 pascales (3 bar) y liberación subsiguiente del exceso de presión hasta la presión atmosférica. La mezcla se calentó a 150 °C con agitación (agitador de hélice multietapa a 450 rpm) y se dosificaron 3963,0 g de óxido de propileno dentro del autoclave durante un periodo de 14 horas. Después de que la dosificación de óxido de alquileno hubo terminado, siguió ahí un tiempo de post-reacción de 6 horas. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a 150 °C y a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar), la mezcla se enfrió a 80 °C. La concentración de catalizador calculada en relación a KOH fue de 245 ppm. Se añadieron 17,862 g de ácido sulfúrico al 12,01 % al producto de reacción A1-9 en una atmósfera de nitrógeno a 80 °C y la mezcla se agitó durante 1 hora a 80 °C. Después de la adición de 3,015 g de IRGANOX® 1076, el producto se deshidrató durante 1 hora a presión absoluta de 1.800

pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y después se desgasificó a 110 °C y a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar) durante 3 h. El producto A-9 obtenido tuvo una viscosidad de 57 mPas a 25 °C y un índice de hidroxilo de 309 mg de KOH/g.

5 Se transfirieron 217,9 g del producto A-9 a un autoclave de laboratorio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,041 g de catalizador de DMC, el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación (agitador de hélice) a 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 a 12.000 pascales (100 a 120 mbar) introduciendo 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 450 rpm, se dosificaron 41,1 g de óxido de propileno durante un periodo de 0,42 h por medio de este anillo distribuidor; la dosificación se comenzó a una
10 presión absoluta de 5.000 pascales (0,05 bar). Después de un tiempo de post-reacción de 30 minutos, el reactor se abasteció con nitrógeno hasta una presión absoluta de 250.000 pascales (2,5 bar). Después se dosificaron 342,9 g de óxido de etileno durante un periodo de 1,18 horas. En este caso, se procedió de modo que se obtuvo como máximo una presión absoluta de 500.000 pascales (5 bar). Después de un tiempo de post-reacción de 0,25 horas, se dosificaron 418,3 g de óxido de propileno durante un periodo de 3,85 horas. Le siguió un tiempo de post-reacción de 0,95 horas, el producto se desgasificó durante 0,5 horas a 130 °C al vacío a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 0,616 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del poliéster 9 fue de 66,1 mg de KOH/g. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,22 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno).

Ejemplo 10

20 Se dispusieron 244,3 g de propilenglicol y 0,595 g de imidazol en un autoclave de laboratorio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Se retiró el oxígeno residual, una vez se cerró la boquilla de carga, a 25 °C por presurización cuatro veces con nitrógeno a una presión absoluta de 300.000 pascales (3 bar) y liberación subsiguiente del exceso de presión hasta la presión atmosférica. La mezcla se calentó a 105 °C con agitación (agitador de tipo ancla a 800 rpm) y se dosificaron 901,3 g de óxido de etileno dentro del autoclave durante un
25 periodo de 6 horas. Después de que la dosificación de óxido de etileno hubo terminado, siguió ahí un tiempo de post-reacción de 0,72 horas. Después de un tiempo de calentamiento de 30 minutos a 105 °C y a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar), la mezcla se enfrió a 80 °C. La concentración de catalizador fue de 519 ppm. Se añadieron 7,153 g de ácido sulfúrico al 12,01 % de fuerza al producto de reacción A1-10 en una atmósfera de nitrógeno a 80 °C y la mezcla se agitó durante 0,5 horas a 80 °C. Después de la adición de 0,625 g de IRGANOX®
30 1076, el producto se deshidrató durante 1 hora a presión absoluta de 1.800 pascales (18 mbar) (vacío por chorro de agua) y después se desgasificó a 110 °C y a una presión absoluta de 100 pascales (1 mbar) durante 3 h. El producto A-10 obtenido tuvo una viscosidad de 68 mPas a 25 °C y un índice de hidroxilo de 333 mg de KOH/g.

35 Se transfirieron 101,1 g del producto A-10 a un autoclave de laboratorio de 2 l en una atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,243 g de catalizador de DMC, el contenido del autoclave se sometió a arrastre durante 30 minutos a 130 °C con agitación (agitador de hélice) a 450 rpm a una presión absoluta de 10.000 pascales (100 a 120 mbar), introduciéndose 50 ml de nitrógeno por minuto por medio de un anillo distribuidor situado por debajo del nivel del agua. Después, asimismo a 130 °C y con agitación a 800 rpm, se dosificaron 1099,8 g de óxido de propileno durante un periodo de 7,22 h por medio de este anillo distribuidor; la dosificación comenzó a una presión absoluta de 5.000 pascales (0,05 bar). Después de un tiempo de post-reacción de 30 minutos, la mezcla se
40 desgasificó durante 30 minutos a 130 °C a una presión absoluta de 1.000 pascales (10 mbar), después se enfrió a 80 °C y se añadieron 0,631 g de IRGANOX® 1076. El índice de hidroxilo del poliéster 10 fue de 29,2 mg de KOH/g. Se determinó una polidispersión (Mw/Mn) de 1,19 por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (patrones de poliestireno).

Producción de espumas de poliuretano de material en planchas flexibles con poliésteres preparados de acuerdo con el ejemplo 1 (de la invención) y ejemplo 2 (comparación)

Materias primas adicionales usadas:

Arcol® 1108: poliéster con un índice de hidroxilo de 48 mg de KOH/g, preparado por un procedimiento de adición de óxido de alquileo catalizado por DMC continuo, en el que a una mezcla de compuestos iniciadores (glicerol y propilenglicol en una proporción de
50 83,5/16,5) se le adicionó una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción en peso de 89,2/10,8 .

Tegostab® B2370: estabilizador de espuma basado en poliéster de siloxano (Evonik Goldschmidt GmbH, Alemania).

Addocat® 108: mezcla de catalizadores de tipo amina para la producción de espuma de poliuretano flexible
55

Catalizador T-9 de Dabco®: sal de estaño (II) de ácido 2-etilhexanoico

T80: mezcla de 2,4- y 2,6-TDI en una proporción en peso de 80:20 y con contenido de NCO del 48 % en peso.

5 T65: mezcla de 2,4- y 2,6-TDI en una proporción de peso de 65:35 y con contenido de NCO del 48 % en peso.

10 En las condiciones de procesamiento convencionales para la producción de espumas de poliuretano de material en planchas flexibles, los componentes iniciadores se procesaron en un procedimiento de una etapa por medio de la formación de espuma de material en planchas. El índice del procesamiento fue 108 en todos los casos. El índice indica la proporción entre grupos isocianato en los poliisocianatos y los hidrógenos reactivos con respecto a los isocianatos en la formulación de polioli. El índice 108 corresponde a una proporción de grupos isocianato frente a los hidrógenos reactivos con respecto a isocianatos de 1,08:

$$\text{índice} = [(\text{cantidad de isocianato usada}) : (\text{cantidad de isocianato calculada})] \cdot 100$$

La densidad se determinó de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 845.

15 La fuerza de compresión (CLD al 40 %) se determinó de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98 a una deformación del 40 %, 4º ciclo.

La resistencia a la tracción se determinó volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 1798.

La deformación permanente por compresión (DVR al 90 %) se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1856-2000 a deformación del 90 %.

Tabla 3: Espuma de poliuretano de material en planchas flexible; formulaciones y propiedades

Ejemplo		11	12 (comparación)
Polioléter de polioli 1 (del ejemplo 1)		50	-----
Polioléter de polioli 2 (del ejemplo 2)		-----	50
Arcol® 1108		50	50
Agua		3,50	3,50
Tegostab® B 2370		1,20	1,20
Addocat® 108		0,10	0,10
Catalizador T9 de Dabco®		0,16	0,16
T80		22,61	22,69
T65		22,61	22,69
Estructura de la celda		fina	fina
Densidad aparente	[kg/m³]	30,0	30,9
Resistencia a la tracción	[kPa]	74	75
Fuerza de compresión	[kPa]	5,5	4,6
DVR al 90%	[%]	5,6	5,6

20 Los resultados enumerados en la tabla 3 muestran que una espuma flexible producida con una mezcla de polioléteres que contiene un polioléter elaborado de acuerdo con el procedimiento de la invención tiene una fuerza de compresión significativamente más alta (ejemplo 11) que una espuma flexible que se produjo exclusivamente sobre la base de polioléteres no de acuerdo con la invención (ejemplo de comparación 12).

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de polioléteres (1) con un índice de OH de 3 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g, **caracterizado porque**
 - (i)
 - 5 (i-1) un compuesto iniciador H-funcional A1.1) se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo A1.2) en presencia de un catalizador básico, dando como resultado un alcoxilato con una masa molar equivalente de 53 Da a 350 Da y a continuación
 - 10 (i-2) el componente A1) se neutraliza con ácido sulfúrico, llevándose a cabo la neutralización de los centros alcalinos, activos en polimerización, del producto de adición de óxido de alquileo en bruto por adición de ácido sulfúrico, de tal manera que para desde el 66 % molar hasta el 100 % molar del ácido usado, solo la primera etapa de disociación llega a ser efectiva para la neutralización de la cantidad de catalizador contenida en el polímero en bruto y se prescinde de la separación de las sales formadas, dando como resultado el componente A) y
 - 15 (ii) a continuación el componente A) se hace reaccionar con uno o más óxidos de alquileo B1) en presencia de un catalizador de DMC B2).
 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** después de la etapa (i-2) en la etapa (i-3) se realiza la eliminación del agua de reacción y de las trazas de agua introducidas con el ácido a una presión absoluta de 100 a 50.000 pascales (1 a 500 mbar) y a temperaturas de 20 a 200 °C.
 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que como catalizador básico se utiliza al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por hidróxido de metal alcalino, hidróxido de metal alcalinotérreo, hidruro de metal alcalino, hidruro de metal alcalinotérreo, carboxilato de metal alcalino y carboxilato de metal alcalinotérreo.
 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que como catalizador básico se usa hidróxido de metal alcalino.
 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que como catalizador básico se usa hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y/o hidróxido de cesio.
 6. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la concentración de catalizador básico es de 40 ppm a 5.000 ppm, en relación a la cantidad resultante de producto A1).
 7. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como catalizador básico se usa al menos una amina.
 8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la etapa (ii) se disponen inicialmente un poliol iniciador y un catalizador de DMC B2) en del sistema reactor y el componente A) se suministra continuamente conjuntamente con uno o más óxidos de alquileo B1).
 9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado porque** en la etapa (ii) , se utiliza como poliol iniciador una cantidad parcial de componente A) o producto final (1) de acuerdo con la invención, que se ha preparado por separado de antemano.
 10. Un procedimiento de acuerdo con una de las de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la etapa (ii) se dispone inicialmente la cantidad completa de componente A) y de catalizador de DMC y uno o más compuestos iniciadores H-funcionales se suministran continuamente conjuntamente con uno o más óxidos de alquileo B1).
 11. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en la etapa (ii) se disponen inicialmente un poliol iniciador y una cantidad parcial de catalizador de DMC B2) en el sistema reactor y el componente A) se suministra conjuntamente continuamente con uno o más óxidos de alquileo B1) y catalizador de DMC y el polioléter (1) se retira continuamente del sistema reactor como producto de reacción.
 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** en la etapa (ii) como poliol iniciador se utiliza una cantidad parcial de componente A) o producto final (1) de acuerdo con la invención, que se ha preparado por separado de antemano.
 13. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** los óxidos de alquileo A1.2) que se van a dosificar en la etapa (i-1) contienen al menos 10 % de óxido de etileno.

14. Polioléteres obtenibles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Poliuretanos que contienen polioléteres de acuerdo con la reivindicación 14.