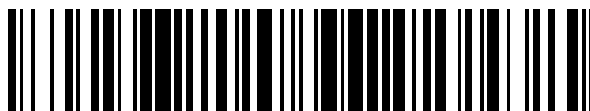


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 945**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2014 E 14156020 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2016 EP 2770010**

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

30 Prioridad:

22.02.2013 EP 13156351

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

07.11.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**LORENZ, KLAUS y
EICHMANN, MARCUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 588 945 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 polioléteres

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polioléteres mediante adición, catalizada por base, de óxidos de alquileo (epóxidos) a compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente con átomos de hidrógeno con actividad Zerewitinoff.

Los polioléteres basados en compuestos iniciadores altamente funcionales, sólidos a temperatura ambiente, tales como, por ejemplo, azúcares, oligo- y polisacáridos, alcoholes de azúcar (tales como, por ejemplo, manitol o sorbitol) así como pentaeritritol, por norma general se hacen reaccionar con isocianatos polifuncionales hasta dar poliuretanos, pudiéndose obtener del mismo modo materiales de poliuretano esponjados o macizos. Las exigencias especiales a la mecánica del material, la inflamabilidad, el comportamiento de templado de los componentes de reacción o la hidrofilia o la hidrofobia del material, por norma general se cumplen gracias a la estructura del polioléter y allí, a su vez, por la selección del compuesto o los compuestos iniciadores y la composición de los óxidos de alquileo añadidos. Los óxidos de alquileo pueden dosificarse en una mezcla o individualmente uno tras otro, es decir, por bloques. En este caso es de resaltar, en particular, el empleo de óxido de etileno como bloque puro o el empleo de bloques con alto contenido de óxido de etileno además de tales de óxidos de alquileo superiores, tales como, por ejemplo, óxido de propileno, ya que con ello se pueden obtener no solo materiales de poliuretano con hidrofilia elevada sino, siempre que se haya incluido mediante dosificación el óxido de etileno como bloque terminal, también polioléteres con una parte elevada de grupos terminales primarios que otorgan al polioléter una mayor reactividad frente a isocianatos.

Los compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente se pueden hacer fácilmente accesibles a reacciones de adición de óxido de alquileo al llevarse a cabo la adición de óxido de alquileo en presencia de disolventes no reactivos frente a óxidos de alquileo, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.332.936. No obstante, generalmente por motivos de la sostenibilidad y la higiene de producto no se desea el uso de disolventes orgánicos. Además, en este caso se tiene que poner a disposición un volumen valioso de reactor para el disolvente.

Como adyuvantes de suspensión para los compuestos iniciadores sólidos se pueden usar también compuestos iniciadores líquidos a temperatura ambiente y/o sus productos de adición de óxido de alquileo. Si en este caso se emplean los productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente, en principio se pueden obtener también polioléteres basados exclusivamente en compuestos iniciadores de alto punto de fusión. Tales procedimientos se describen, por ejemplo, en los documentos FR-A 1285708 y US 3.190.927.

No obstante, los productos finales con frecuencia muestran una capacidad insuficiente de disolución para compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente y también en este caso, tal como con el empleo de disolventes, se necesita un volumen correspondiente de reactor para el agente de suspensión.

Si se emplea agua como agente de suspensión/disolvente para los compuestos iniciadores sólidos en las condiciones de reacción, entonces la reacción de adición de óxido de alquileo se puede interrumpir en un punto adecuado y se puede eliminar mediante destilación el exceso de agua. Tales formas de proceder están descritas en los documentos DE-A-1443022 y US-4.430.490. No obstante, en este caso se producen productos finales con menores funcionalidades debido a la reacción proporcional del agua usada como agente de suspensión y disolvente en la adición de óxido de alquileo. Además, la reacción en estos denominados procedimientos de agua es controlable con más dificultad que con el uso de otros co-iniciadores. Las aguas residuales que contienen glicol que se producen se tienen que depurar o se tiene que ajustar su contenido de glicol en caso de devolución al procedimiento hasta un valor constante. Asimismo, la eliminación mediante destilación entretanto del agua que no ha reaccionado significa un consumo adicional de tiempo y energía.

Por tanto, sería deseable llevar a cabo la reacción de adición de óxido de alquileo en la medida de lo posible en ausencia de disolventes no reactivos frente a óxidos de alquileo y otros adyuvantes de suspensión a las temperaturas de reacción aplicadas habituales para reacciones de adición de óxido de alquileo catalizadas con bases de 70 a 180 °C. Durante la preparación de polioléteres estructurados a modo de bloques con bloques puros de óxido de etileno o aquellos con una parte elevada de unidades de oxietileno mayor o igual al 75 % en peso, sin embargo, en ausencia de disolventes resulta difícil obtener productos finales claros y homogéneos partiendo de compuestos iniciadores sólidos.

Los procedimientos desvelados en el estado de la técnica no ofrecen ninguna solución satisfactoria para los problemas señalados con iniciadores sólidos a temperatura ambiente, en particular con polioléteres estructurados a modo de bloques con un contenido total de unidades de oxietileno entre el 5 y el 90 % en peso con respecto a la masa de todas las unidades de oxialquileo.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era hallar un procedimiento para la preparación de polioléteres a base de compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente, estando estructurados los polioléteres obtenidos a partir de bloques con un contenido de unidades de oxietileno mayor o igual al 75 % en peso, además de otros bloques compuestos a partir de al menos el 60 % de óxido de propileno y como máximo el 40 % en peso de óxido de etileno y teniendo un contenido total de unidades de oxietileno entre el 5 y el 90 % en peso con respecto a la masa de todas

las unidades de oxialquileno. El empleo de disolventes y mayores cantidades de co-iniciadores líquidos a temperatura ambiente en este caso se debería evitar y, como resultado, no deberían aparecer opacidades ni heterogeneidades en los productos finales.

5 Sorprendentemente, el objetivo se ha podido conseguir mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de polioléteres a base de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad Zerewitinoff, con n bloques E_n que comprenden, en cada caso, al menos el 75 % en peso de unidades de oxietileno y m bloques P_m que comprenden, en cada caso, al menos el 60 % en peso de unidades de oxipropileno, con n y m como números naturales de 1 a 10, haciéndose reaccionar en el procedimiento al menos un compuesto iniciador con al menos un átomo de hidrógeno con actividad Zerewitinoff con adición de un catalizador básico con óxido de etileno y óxido de propileno, sin usarse ningún disolvente, y presentando el al menos un compuesto iniciador un punto de fusión de ≥ 40 °C, caracterizado porque la reacción con óxido de propileno se realiza durante la dosificación del bloque o de los bloques P_m en las condiciones de la siguiente desigualdad:

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) * t_m(PO) * OHZ} < 0,006$$

en [g/(h*{mg KOH})] (1)

15 estando definidos

x_m(PO) como la cantidad de sustancia incluida mediante dosificación de óxido de propileno para el bloque P_m en moles,
 x(OH) como la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo en el polioléter en moles,
 20 t_m(PO) como el tiempo de dosificación para el óxido de propileno del bloque P_m en horas,
 OHZ como el índice de OH calculado del polioléter en mg KOH/g y
 m como anteriormente,

y siendo el contenido total de unidades de oxietileno en el polioléter, con respecto a la masa total de los óxidos de alquileno incluidos mediante dosificación, del 5 al 90 % en peso.

La cantidad de sustancia de grupos hidroxilo en el polioléter (x(OH)) se calcula de acuerdo con la ecuación (2):

$$\frac{\sum_i^l (m_i * (OHZ)_i)}{56100} = x(OH) \quad (2)$$

25 con:

m_i: masa del componente iniciador i en g
 (OHZ)_i: índice de OH del componente iniciador i
 l: cantidad de los compuestos iniciadores empleados

30 El índice de OH se encuentra en la relación reproducida en la ecuación (3) de forma general con respecto a la masa molar de equivalentes. Por masa molar de equivalentes se ha de entender la masa molar total media en número dividida por el número de los átomos de hidrógeno activos (funcionalidad) del material que contiene átomos de hidrógeno activos.

$$\text{Índice de OH [mg KOH/g]} = 56100 \text{ [mg KOH / mol]} / \text{masa molar de equivalentes [g / mol]} \quad (3)$$

35 Los números OH calculados de los polioléteres obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan, preferentemente, valores de 50 mg KOH/g a 400 mg KOH/g, de forma particularmente preferente de 80 mg KOH/g a 300 mg KOH/g, de forma muy particularmente preferente de 95 mg KOH/g a 220 mg KOH/g.

40 El uso de la palabra *un* en relación con variables contables, en este caso y en lo sucesivo, se ha de entender solo como una palabra de cifra cuando esto se deduzca del contexto (por ejemplo, por la formulación "*exactamente un*"). Por lo demás, las expresiones tales como "un epóxido", "un compuesto iniciador", etc. comprenden también siempre las formas de realización en las que se emplean dos o más epóxidos, dos o más compuestos iniciadores, etc.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita que se puedan hacer reaccionar compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente con óxidos de alquileno hasta dar polioléteres sin que se requiera, en este caso, el empleo de disolventes, co-iniciadores u otros adyuvantes de suspensión. Esto es ventajoso desde puntos de vista tanto de rentabilidad como de la técnica del procedimiento, ya que por ello se omiten etapas adicionales de procesamiento y purificación, al igual que también es deseable en general para el desarrollo de procedimientos sostenibles y respetuosos con los recursos. El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita que sin el empleo de disolventes como resultado se obtengan productos claros y homogéneos de adición de óxido de alquileno a base de los compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente, que se pueden emplear de diversas maneras

como componentes de materiales de poliuretano con poliisocianatos.

Por compuestos iniciadores en el sentido de la invención se entienden compuestos que presentan al menos un átomo de hidrógeno con actividad Zerewitinoff. El hidrógeno unido a N, O o S se denomina hidrógeno con actividad Zerewitinoff (o "hidrógeno activo") cuando proporciona, según un procedimiento hallado por Zerewitinoff, mediante

5 reacción con yoduro de metil-magnesio metano. Son ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno con actividad Zerewitinoff compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo, amino, imino o tiol como grupos funcionales.

Por compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente se entienden los compuestos iniciadores cuyos puntos de fusión se encuentran en 40 °C o superior y por compuestos iniciadores líquidos, aquellos con puntos de fusión inferiores a 40 °C.

10 A continuación se explica con detalle la invención. A este respecto, distintas formas de realización se pueden combinar discrecionalmente entre sí, siempre que para el experto no resulte inequívocamente lo contrario a partir del contexto.

En el caso de los compuestos iniciadores se trata, de acuerdo con la invención, preferentemente de compuestos iniciadores sólidos que están presentes en forma sólida a ≤ 40 °C. Son ejemplos de esto mono-, oligo- y

15 polisacáridos, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, sorbitol, 1,12-dodecanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, polioles cíclicos (tales como, por ejemplo, inositol), compuestos hidroxil aromáticos (tales como, por ejemplo, fenol, hidroquinona, brencatequina, resorcina, 1,3,5-trihidroxibenceno, bisfenol-A o bisfenol-F), condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol o melamina o urea,

20 bases de Mannich, compuestos iniciadores altamente funcionales a base de productos de hidrólisis del almidón hidrogenados, poliaminas (tales como, por ejemplo, compuestos a base de productos de condensación de anilina/formaldehído polinuclear altamente funcional ("MDA polimérico") e isómeros o mezclas de isómeros de tolulendiamina (en particular 2,4-TDA, 2,6-TDA, 2,3-TDA, 3,4-TDA)). También se pueden usar compuestos con grupos ácido carboxílico (tales como, por ejemplo, ácido malónico, ácido glutárico o ácido adípico) o compuestos con funciones hidroxil y ácido carboxílico (tales como, por ejemplo, los isómeros del ácido hidroxibenzoico, los

25 isómeros del ácido hidroximetilbenzoico, los isómeros del ácido dihidroxibenzoico, los isómeros del ácido trihidroxibenzoico, ácido mandélico, ácido málico, ácido cítrico, ácido tartárico y ácido múxico). Preferentemente se emplean como compuestos iniciadores pentaeritritol, sacarosa, trimetilolpropano y/o sorbitol, de forma particularmente preferente se emplea sorbitol.

Los compuestos iniciadores a emplear de acuerdo con la invención se pueden emplear también como mezclas. Conjuntamente con los compuestos iniciadores sólidos, de acuerdo con la invención en pequeñas cantidades, de hasta el 30 % en peso con respecto a la masa total de todos los compuestos iniciadores, también se pueden emplear aquellos con puntos de fusión inferiores a 40 °C.

30

Los compuestos iniciadores a usar de acuerdo con la invención se encuentran en forma sólida a 40 °C. Para facilitar su manejo, los compuestos iniciadores se pueden emplear en forma de una solución acuosa y deshidratarse antes del comienzo de la reacción en sí de adición de óxido de alquileo o después de la interrupción de una reacción ya en curso de adición de óxido de alquileo, por ejemplo, mediante una etapa de re-extracción. En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención, durante la reacción del compuesto iniciador con óxido de etileno y óxido de propileno así como, dado el caso, otros compuestos de óxido de alquileo, no se usa ningún disolvente.

35

Son óxidos de alquileo adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención, además de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-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 metilestireno y óxido de pineno. En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean, preferentemente, óxido de etileno y óxido de propileno.

40

45

Los polioléteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan estructuras de bloques con al menos un bloque E_n y al menos un bloque P_m . El o los bloques E_n ricos en unidades de oxietileno a dosificar según el procedimiento de acuerdo con la invención con un contenido de unidades de oxietileno de al menos el 75 % en peso se pueden dosificar como bloques internos o como bloque terminal. Preferentemente, los polioléteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención contienen un bloque E_n como bloque terminal, ya que los productos con bloques terminales ricos en unidades de oxietileno están caracterizados por una mayor parte de grupos terminales primarios que otorgan a los polioléteres una mayor reactividad frente a isocianatos. Preferentemente, al menos un bloque E_n contiene al menos el 90 % en peso de unidades de oxietileno, de forma particularmente preferente al menos un bloque E_n contiene el 100 % en peso de unidades de oxietileno. El contenido total de unidades de oxietileno en los polioléteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención es, con respecto a la masa total de los óxidos de alquileo incluidos mediante dosificación, del 5 al 90 % en peso.

50

55

60

Preferentemente, el polioléter preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención contiene hasta el 85 %

- en peso de unidades de oxietileno con respecto a la masa total de los óxidos de alquileno incluidos mediante dosificación. Preferentemente, el o los bloques P_m contienen al menos el 60 % en peso de unidades de oxipropileno, de forma particularmente preferente al menos el 75 % en peso de unidades de oxipropileno, con respecto a la masa total de los óxidos de alquileno incluidos mediante dosificación para este o estos bloques. En una forma de realización preferente de la invención, los polioléteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, además de las unidades estructurales que se deben al iniciador, están compuestos exclusivamente de los bloques E_n y P_m . Los polioléteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, por tanto, son copolímeros de bloques, estructurados a partir de bloques E_n ricos en unidades de oxietileno y bloques P_m ricos en unidades de oxipropileno.
- Los cambios de la composición de bloques se pueden llevar a cabo durante la fase de dosificación de epóxido de forma discontinua o incluso continua dentro de cortos periodos de tiempo.
- En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean catalizadores básicos tales como, por ejemplo, hidruros de metal alcalino, carboxilatos de metal alcalino (por ejemplo, de ácidos carboxílicos monofuncionales), hidróxidos de metal alcalino, alcóxidos de metal alcalino (por ejemplo, de alcoholes monofuncionales) o aminas. Una compilación de aminas adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha proporcionado por M. Ionescu y col. en "Advances in Urethanes Science and Technology", 1998, 14, pág. 151-218. Por ejemplo, se pueden emplear *N,N*-dimetilbencilamina, dimetilaminopropanol, *N*-metildietanolamina, trimetilamina, trietilamina, *N,N*-dimetil-ciclohexilamina, *N*-metilpirrolidina, *N,N,N',N'*-tetrametiletilendiamina, diazabicyclo[2,2,2]-octano, 1,4-dimetilpiperazina, *N*-metilmorfolina, imidazol no sustituido y/o derivados de imidazol sustituidos con alquilo. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean como catalizadores básicos hidróxidos de metal alcalino (tales como, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido de potasio o hidróxido de cesio), alcoholatos de metal alcalino de alcoholes mono- o polifuncionales, imidazol o derivados de imidazol sustituidos con alquilo (tales como, por ejemplo, *N*-metilimidazol). De forma particularmente preferente se emplean en el procedimiento de acuerdo con la invención hidróxidos de metal alcalino y, entre estos, de forma muy particularmente preferente hidróxido de potasio.
- Los hidróxidos de metal alcalino se pueden suministrar a los compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente como sólido o como soluciones acuosas altamente concentradas. Mediante una etapa de re-extracción antepuesta a la fase de dosificación de óxido de alquileno se pueden separar agua de solución y el agua que se produce mediante la reacción de los hidróxidos de metal alcalino con los átomos de hidrógeno con actividad Zerewitinoff del compuesto iniciador. Si se emplean en la catálisis con hidróxido de metal alcalino soluciones acuosas de compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente, de forma apropiada se lleva a cabo solo una etapa de re-extracción, es decir, por ejemplo, antes del comienzo de la fase en sí de adición de óxido de alquileno o, menos preferentemente, después de la interrupción de una reacción ya en curso de adición de óxido de alquileno.
- Los catalizadores básicos se emplean, generalmente, en cantidades con respecto a la cantidad de producto final del 0,004 al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,05 al 1,0 % en peso.
- Hasta ahora ha resultado ventajoso ajustar la cantidad de catalizador no hasta después de la dosificación de un subconjunto de la cantidad de óxido de alquileno a dosificar en total con respecto a la concentración final requerida para llevar a cabo la adición de óxido de alquileno. El agua aportada en este caso de nuevo y/o el agua producida de nuevo por la reacción de los hidróxidos de metal alcalino con los hidrógenos con actividad Zerewitinoff del compuesto iniciador se separa, preferentemente, antes del reinicio de la adición de óxido de alquileno.
- Preferentemente se realiza la reacción del al menos un compuesto iniciador con óxido de etileno y óxido de propileno a una temperatura de 70 a 170 °C, de forma particularmente preferente a una temperatura de 100 a 160 °C. La temperatura se puede variar durante la fase de dosificación de óxido de alquileno dentro de los límites descritos.
- Para conseguir un ajuste óptimo entre conversión elevada de óxido de alquileno y reducida formación de producto secundario con el uso de compuestos iniciadores sensibles (tales como, por ejemplo, sacarosa), en primer lugar se puede alcoxilar a temperaturas de reacción bajas (por ejemplo, de 70 a 110 °C), y pasarse solo con una conversión suficiente de iniciador (por ejemplo, en cuanto al menos el 50 % en peso de los compuestos iniciadores empleados en al menos un átomo de hidrógeno con actividad Zerewitinoff haya reaccionado con óxido de alquileno) a temperaturas de reacción mayores (por ejemplo, de 110 a 130 °C).
- Si se preparan polioléteres de cadena larga, es decir, polioléteres con masas molares de equivalentes mayores de 500 Da, se recomienda limitar, al alcanzar elevadas masas molares de equivalentes y al dosificar bloques que contienen óxido de propileno, por ejemplo a 500 Da o mayores masas molares de equivalentes, la temperatura de reacción a valores de 120 °C, preferentemente 110 °C o menor, para reducir las reacciones secundarias del óxido de propileno, en particular su transformación en alcohol alílico, a un grado toreadable. La dimensión de esta reacción secundaria aumenta naturalmente con el contenido de óxido de propileno en la mezcla dosificada de óxido de alquileno, por tanto, se recomienda la limitación de la temperatura de reacción cuando el contenido de óxido de propileno en la mezcla dosificada de óxido de alquileno supere valores del 30 % en peso, en particular cuando supere valores del 50 % en peso o incluso del 70 % en peso. La dosificación de bloques con alto contenido de óxido

de etileno o de bloques de óxido de etileno puro así como las reacciones posteriores, a su vez, se pueden llevar a cabo a mayores temperaturas (es decir, después de la elevación de la temperatura a de 100 a 170 °C, preferentemente de 100 a 150 °C). La temperatura de la reacción exotérmica de adición de óxido de alquileno, dado el caso, se tiene que mantener en el nivel deseado mediante refrigeración. De acuerdo con el estado de la técnica para el diseño de reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volumen B4, página 167 y siguientes, 5ª edición, 1992) se realiza una refrigeración de este tipo generalmente a través de la pared del reactor (por ejemplo, camisa doble, serpentín semitubular) así como mediante superficies de intercambio de calor dispuestas más en el interior en el reactor y/o externamente en el circuito de circulación mediante bombeo, por ejemplo, en serpentines de refrigeración, bujías de refrigeración, intercambiadores de calor de placa, de haz de tubos o de mezcla. Estos, ventajosamente, deberían estar diseñados de tal manera que incluso al comienzo de la fase de dosificación, es decir, con un nivel de carga bajo y en presencia de un contenido heterogéneo del reactor, (por ejemplo, con presencia de dispersiones de sólidos) se puedan refrigerar de manera eficaz.

En general, en todas las fases de reacción mediante diseño y empleo de órganos de agitación disponibles en el mercado se ha de procurar un buen entremezclado del contenido del reactor, siendo en este caso particularmente adecuados agitadores dispuestos en uno o varios niveles o tipos de agitador que actúan a lo largo de la altura de carga en una gran superficie (véase, por ejemplo, Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1. ed. (1990), pág. 188 – 208). En este caso es particularmente relevante en cuanto a la técnica un rendimiento de mezcla con especificidad de volumen aportado como media a través de todo el contenido del reactor que se encuentra, generalmente, en el intervalo de 0,2 W/l a 5 W/l con respecto al volumen del reactor, con aportaciones de potencia locales correspondientemente mayores en la zona de los propios órganos de agitación y, dado el caso, con menores niveles de carga. Para conseguir un efecto óptimo de agitación, en el reactor de acuerdo con el estado general de la técnica puede disponerse una combinación de placas de desviación (por ejemplo, placas de desviación planas o tubulares) y serpentines de refrigeración (o bujías de refrigeración) que se pueden extender también sobre el fondo del recipiente. El rendimiento de agitación del conjunto de mezcla se puede variar durante la fase de dosificación también dependiendo del nivel de carga para garantizar en fases críticas de la reacción una aportación de potencia particularmente alta. Por ejemplo, puede ser ventajoso entremezclar de manera particularmente intensa dispersiones que contienen sólidos, que pueden estar presentes al comienzo de la reacción con el uso (conjunto) de sacarosa, o masas fundidas viscosas de iniciadores sólidos a temperatura ambiente. Además, con el empleo de iniciadores sólidos mediante la selección del conjunto de agitación se ha de asegurar que esté garantizada una dispersión suficiente del sólido en la mezcla de reacción. En este caso se emplean, preferentemente, niveles de agitación al nivel del suelo así como órganos de agitación adecuados en particular para la suspensión. Además, la geometría del agitador debería contribuir a la reducción de la formación de espuma de productos de reacción. La formación de espuma de mezclas de reacción se puede observar, por ejemplo, después del final de la fase de dosificación y reacción posterior cuando se retiran óxidos de alquileno residuales adicionalmente al vacío con presiones absolutas en el intervalo de 0,1 kPa a 50 kPa (1 mbar a 500 mbar). Para tales casos han resultado adecuados órganos de agitación que consiguen un entremezclado continuo de la superficie del líquido. Dependiendo de la exigencia, el árbol de agitación presenta un cojinete de fondo y dado el caso otros cojinetes de apoyo en el recipiente. El accionamiento del árbol del agitador se puede realizar, a este respecto, desde arriba o desde abajo (con disposición centrada o excéntrica del árbol).

Como alternativa también es posible conseguir el entremezclado necesario exclusivamente mediante un circuito de circulación mediante bombeo llevado a través de un intercambiador de calor o hacer funcionar el mismo adicionalmente al grupo de agitación como otro componente de mezcla, haciéndose circular mediante bombeo el contenido del reactor según sea necesario (normalmente de 1 a 50 veces por hora). La energía mixta específica aportada mediante circulación mediante bombeo, por ejemplo, a través de un intercambiador de calor situado en el exterior a través del mismo o con devolución al reactor a través de una tobera o un inyector, se eleva también a valores de, como media, 0,2 a 5 W/l, refiriéndose los mismos al volumen de líquido que se encuentra en el reactor y en el circuito de circulación mediante bombeo al final de la fase de reacción.

Los óxidos de alquileno se pueden suministrar al reactor de diferente forma: es posible una dosificación a la fase gaseosa o directamente a la fase líquida, por ejemplo a través de un tubo sumergido o un anillo de distribuidor que se encuentra en la proximidad del fondo del reactor en una zona bien entremezclada. La dosificación continua del al menos un óxido de alquileno se realiza de tal manera que no se superan los límites de presión de la técnica de seguridad del sistema de reactor usado. Estos naturalmente dependen de las circunstancias en cuanto a aparatos existentes en el caso individual, realizándose el procedimiento generalmente en un intervalo de presión de 0,1 kPa a 1 MPa (1 mbar a 10 bar), de forma particularmente preferente de 0,1 kPa a 0,4 MPa (1 mbar a 4 bar). En particular con la dosificación de mezclas de óxido de alquileno que contienen óxido de etileno o de óxido de etileno puro se tiene que tener en cuenta ventajosamente que se mantenga una presión parcial suficiente de gas inerte en el reactor durante la fase de arranque y dosificación. Esta se puede ajustar, por ejemplo, mediante gases nobles o nitrógeno. Durante la dosificación a la fase líquida, los conjuntos de dosificación deberían estar diseñados de forma autoevacuante, por ejemplo, mediante aplicación de las perforaciones de dosificación en el lado inferior del anillo de distribuidor. Generalmente, mediante medidas de aparatos, por ejemplo, mediante el montaje de chapaletas de retención, se debería evitar un reflujo de medio de reacción a los conjuntos de dosificación y capas iniciales de reactante. Si se dosifica una mezcla de óxido de alquileno, los respectivos óxidos de alquileno se pueden suministrar

al reactor por separado o como mezcla. Una mezcla previa de los óxidos de alquileno entre sí se puede conseguir, por ejemplo, gracias a un conjunto de mezcla que se encuentra en el tramo de dosificación común ("mezcla en línea"). También ha dado buen resultado dosificar los óxidos de alquileno en el lado de presión de bomba en un circuito de circulación mediante bombeo conducido, por ejemplo, a través de uno o varios intercambiadores de calor individualmente o premezclados. Para el buen entremezclado con el medio de reacción, entonces es ventajoso integrar un conjunto de mezcla de alta cizalla en la corriente de óxido de alquileno/medio de reacción.

Generalmente son adecuados los más diversos tipos de reactor para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. Generalmente se emplean recipientes cilíndricos que poseen una relación de altura a diámetro de 1:1 a 10:1. Como fondos de reactor se consideran, por ejemplo, fondos esféricos, abovedados, planos o cónicos.

Después del final de la dosificación de epóxido o durante un cambio de la composición de la mezcla dosificada de óxido de alquileno puede seguir fases de reacción posterior en las que termina de reaccionar el óxido de alquileno restante. Se ha alcanzado el final de una fase de reacción posterior de este tipo cuando ya no se puede constatar ninguna caída adicional de presión en el reactor de reacción. Se pueden eliminar trazas de óxidos de alquileno que no han reaccionado después del final de la fase de reacción (posterior), dado el caso al vacío, a una presión absoluta de 0,1 kPa a 50 kPa (1 mbar a 500 mbar) o mediante re-extracción cuantitativamente. Mediante re-extracción se eliminan constituyentes volátiles tales como, por ejemplo, óxidos de alquileno (residuales), mediante introducción de gases inertes o vapor de agua en la fase líquida con vacío aplicado simultáneamente, por ejemplo, haciendo pasar gas inerte a una presión absoluta de 0,5 kPa a 50 kPa (5 mbar a 500 mbar). La eliminación de constituyentes volátiles tales como, por ejemplo, óxidos de alquileno no reaccionados, al vacío o mediante re-extracción, se realiza a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 160 °C y preferentemente con agitación. Los procedimientos de re-extracción se pueden llevar a cabo también en las denominadas columnas de re-extracción en las que se conduce a contracorriente con respecto a la corriente de producto una corriente de gas inerte o de vapor de agua. Preferentemente se lleva a cabo la re-extracción con gases inertes en ausencia de vapor de agua.

Después de alcanzar la constancia de presión o después de eliminar constituyentes volátiles al vacío y/o re-extracción, el producto se puede someter, opcionalmente, a etapas de depuración para retirar posibles trazas de catalizador. En el caso de reacciones de adición de óxido de alquileno catalizadas con aminas, tales etapas de tratamiento posterior generalmente no se requieren. La retirada opcional del catalizador del producto en bruto se puede realizar de distinto modo: por ejemplo, se puede neutralizar el catalizador básico con ácidos minerales diluidos tales como ácido sulfúrico o ácido fosfórico. Las sales producidas durante la neutralización se separan, por ejemplo mediante filtración. Forman excepciones los procedimientos de preparación de polioléteres descritos en los documentos EP-A 2028211, WO-A 2009/152954, WO-A 2011/039145 y WO-A 2009/106244, que tienen como contenido procedimientos de depuración sin etapas de separación de sal. Como alternativa se puede realizar la neutralización con ácidos hidroxicarboxílicos (tales como, por ejemplo, ácido láctico, tal como se describe en los documentos WO-A 98/20061 y US-A 2004/167316). También son adecuados para la neutralización ácidos carboxílicos tales como, por ejemplo, ácido fórmico, tal como se describe en el documento US 4.521.548. Los carboxilatos de metal que se producen mediante la neutralización con ácidos carboxílicos (tales como, por ejemplo, ácidos hidroxicarboxílicos o ácido fórmico) son claramente solubles en el polioléter, de tal manera que en este caso también se puede prescindir de la separación de las sales. Asimismo es posible el empleo de intercambiadores catiónicos ácidos para eliminar el catalizador, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 100 24 313. Además, los catalizadores se pueden separar mediante adsorbentes, tales como, por ejemplo, filosilicatos (bentonita, atapulguita), tierra de diatomeas o incluso con ayuda de silicatos de magnesio sintéticos (tales como AMBOSOL[®] o BriteSorb[®]). Tales procedimientos de depuración están descritos en los documentos RO 118433, US 4.507.475, EP-A 0693513 y EP-A 1751213. En principio también son posibles procedimientos de separación de fases que son respaldados, dado el caso, mediante disolventes hidrófobos, sin embargo, la solubilidad en agua del polioléter que contiene unidades de oxietileno preparado a base de los compuestos iniciadores sólidos a temperatura ambiente puede ser demasiado elevada para llevar a cabo eficazmente procedimientos de separación de fases. Están descritos procedimientos de separación de fases, por ejemplo, en los documentos WO-A 01/14456, JP-A 6-157743, WO-A 96/20972 y US-A 3.823.145.

Ha resultado ventajoso manejar los polioles de forma muy general siempre en atmósfera de gas inerte. Esto se cumple, en particular, para polioléteres alcalinos tal como se producen, por ejemplo, con catálisis con hidróxido de metal alcalino antes de la separación del catalizador o para productos obtenidos con catálisis con amina. También para productos terminados sin sal, purificados y estabilizados o polioléteres preparados a través de catálisis con cianuro de metal doble (catálisis DMC) se recomiendan el manejo y almacenamiento con exclusión de oxígeno. Son gases inertes adecuados para esto, por ejemplo, gases nobles, nitrógeno o dióxido de carbono, son particularmente adecuados gases nobles o nitrógeno. Mediante el impedimento del acceso de oxígeno se pueden evitar sustancialmente decoloraciones del producto, esto se cumple, en particular, a temperaturas elevadas que, generalmente, se aprovechan para facilitar mediante reducción de la viscosidad del producto el manejo de los polioléteres. Además se producen en atmósfera de gas inerte también claramente menos grupos peróxido que, con escisión de las cadenas de poliéter, contribuyen a la formación de otros productos de degradación oxidativa de bajo peso molecular tales como, por ejemplo, acetaldehído, metanol, ácido fórmico, éster de ácido fórmico, acetona y formaldehído. Por tanto, el contenido de compuestos orgánicos muy volátiles en el polioléter se puede reducir y se

pueden evitar molestias por olores, perjuicios para la salud así como reducciones de la calidad. Al poliéster preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden añadir, dado el caso, agentes antienviejimiento tales como, por ejemplo, antioxidantes. Según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar poliésteres que a 20 °C en particular son ópticamente claros y/u homogéneos.

- 5 Los poliésteres preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear como componentes de partida para la preparación de materiales de poliuretano macizos o esponjados así como de elastómeros de poliuretano. Los materiales y elastómeros de poliuretano pueden contener también unidades estructurales de isocianurato, alofanato y biuret. También es posible la preparación de los denominados prepolímeros de isocianato, en cuya preparación se emplean al menos un (poli-)isocianato y al menos un poliéster obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención, siendo la proporción molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo mayor de 1, de tal manera que los prepolímeros resultantes contienen grupos isocianato. Los grupos isocianato de los prepolímeros se pueden hacer reaccionar en una o varias etapas con compuestos que contienen átomos de hidrógeno con actividad Zerewitinoff para la preparación de los productos finales en sí tales como, por ejemplo, materiales de poliuretano macizos o esponjados o elastómeros de poliuretano. A la inversa también es posible hacer reaccionar (poli-)isocianatos y al menos un poliéster obtenible según el procedimiento de acuerdo con la invención de tal manera que la proporción molar de grupos isocianato a grupos hidroxilo sea menor de 1 y, de este modo, los prepolímeros resultantes contengan grupos hidroxilo. Los grupos hidroxilo de los prepolímeros se pueden hacer reaccionar en una o varias etapas con compuestos que contienen grupos isocianato para la preparación de los productos finales en sí, tales como materiales de poliuretano macizos o esponjados o elastómeros de poliuretano.
- 10
- 15
- 20 Para la preparación de materiales de poliuretano macizos o esponjados así como de elastómeros de poliuretano, los poliésteres obtenibles según el procedimiento de acuerdo con la invención se mezclan, dado el caso, con otros componentes reactivos con isocianato y se hacen reaccionar con poliisocianatos orgánicos, dado el caso en presencia de propulsores, catalizadores y/u otros aditivos tales como, por ejemplo, estabilizadores celulares.

Ejemplos

25 Sustancias en bruto empleadas:

IRGANOX® 1076:

Propionato de octadecil-3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo) (Ciba Specialty Chemicals (ahora BASF))

Procedimientos de medición y determinación:

Índice de OH y viscosidad

- 30 La determinación de los números OH se realizó de acuerdo con la especificación de la DIN 53240. Las viscosidades se establecieron mediante viscosímetro rotacional (Physica MCR 51, Fabricante: Anton Paar) según la especificación de la DIN 53019 (tipo de husillo CC27, intervalo de velocidad de cizalla 16 – 128 s⁻¹).

Ejemplo 1

- 35 En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,3 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,391 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. Después, el contenido del autoclave se deshidrató a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó una presión de 10-12 kPa (100-120 mbar). Se calentó a 120 °C y se dosificaron 208,0 g de óxido de propileno (3,581 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 5,88 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 1,0 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se dosificaron 933,4 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 9,95 h comenzando a 120 °C en el espacio de cabeza del autoclave. Después de que se hubieran incluido mediante dosificación 360 g de óxido de etileno, la temperatura de reacción con el progreso de la dosificación de óxido de etileno se elevó a 150 °C, que se habían alcanzado después de 370 g de cantidad dosificada de óxido de etileno. El óxido de etileno restante se incluyó mediante dosificación a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,87 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 17,395 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5431 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un
- 40
- 45
- 50
- 55 índice de OH de 102 mg KOH / g y una viscosidad de 711 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 2

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,6 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,303 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 208,5 g de óxido de propileno (3,590 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 4,05 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,32 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y se incluyeron mediante dosificación en total 936,3 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 8,58 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,80 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 17,129 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5427 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 100 mg KOH / g y una viscosidad de 707 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 3

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 151,5 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,297 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,2 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 337,4 g de óxido de propileno (5,809 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,75 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,88 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 757,1 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 3,32 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,87 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 18,381 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5446 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 160 mg KOH / g y una viscosidad de 694 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 4

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 176,5 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,179 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 2,87 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 196,2 g de óxido de propileno (3,378 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,1 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,82 h de duración. Entonces, la presión del reactor se ajustó mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 880,7 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 4,35 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,35 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 17,971 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla producida se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5537 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 191 mg KOH / g y una viscosidad de 744 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 5

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 133,5 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,060 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 201,7 g de óxido de propileno (3,473 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,47 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 1,1 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y se incluyeron mediante dosificación en total 905,2 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 4,53 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,92 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 1,45 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 19,8417 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5410 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 143 mg KOH / g y una viscosidad de 692 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 6, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,27 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,667 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 207,3 g de óxido de propileno (3,569 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,62 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,38 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 928,3 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 8,58 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,28 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 18,280 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5388 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 102 mg KOH / g. El material solidificó con la refrigeración a temperatura ambiente. A 40 °C se estableció una viscosidad de 316 mPas.

Ejemplo 7, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,4 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 2,793 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 208,1 g de óxido de propileno (3,583 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,75 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 1,05 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y se incluyeron mediante dosificación en total 934,4 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 8,55 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,50 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 9,8637 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5331 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 102 mg KOH / g. El material se enturbió después de algunos días de almacenamiento a temperatura ambiente. A 25 °C se estableció una viscosidad de 723 mPas.

Ejemplo 8, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 162,4 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 10,798 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 869,1 g de óxido de propileno (14,964 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 3,32 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después de un tiempo de reacción posterior de 2,63 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 100 ml de agua destilada y 33,209 g de una solución acuosa al 12,22 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 1,7081 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 208 mg KOH / g y una viscosidad de 1225 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 9, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,6 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,320 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. El contenido del autoclave se deshidrató entonces a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó a una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 207,2 g de óxido de propileno (3,567 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,8 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,47 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y se dosificaron en total 936,3 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 10,2 h, comenzando a 150 °C en el espacio de cabeza del autoclave. Después de que se hubieran incluido mediante dosificación 360 g de óxido de etileno se disminuyó la temperatura de reacción con la dosificación posterior de óxido de etileno a 120 °C, que se habían alcanzado después de 370 g de cantidad dosificada de óxido de etileno. El óxido de etileno restante se incluyó mediante dosificación a 120 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,85 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 120 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 17,172 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5436 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 98,1 mg KOH / g. El material se enturbió después de algunos días de almacenamiento a temperatura ambiente. A 40 °C se estableció una viscosidad de 347 mPas.

Ejemplo 10, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,5 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,324 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 44,87 % en peso de KOH. El contenido del autoclave se deshidrató entonces a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 208,9 g de óxido de propileno (3,597 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,52 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,81 h de duración. Entonces, la presión del reactor se ajustó mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 935,9 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 11,7 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,30 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 17,184 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,548 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 99,6 mg KOH / g. El material solidificó con la refrigeración a temperatura ambiente. A 40 °C se estableció una viscosidad de 335 mPas.

Ejemplo 11, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,1 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,195 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 1135,1 g de óxido de propileno (19,544 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 5,0 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después de un tiempo de reacción posterior de 3,6 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 100 ml de agua destilada y 17,50 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5441 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,8 kPa (8 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 101 mg KOH / g y una viscosidad de 652 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 12, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,1 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,085 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 1135,1 g de óxido de propileno (19,544 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 6,8 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después de un tiempo de reacción posterior de 2,0 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 100 ml de agua destilada y 17,049 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5381 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,8 kPa (8 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 101 mg KOH / g y una viscosidad de 265 mPas (a 40 °C).

Ejemplo 13, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 65,7 g de glicerina y 5,134 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. El contenido del autoclave se deshidrató entonces a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 206,1 g de óxido de propileno (3,549 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 2,08 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,50 h de duración. La presión del reactor se ajustó entonces mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 928,3 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 9,6 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 1,20 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 18,148 g de una solución acuosa al 12,15 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5467 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo un producto claro con un índice de OH de 100,3 mg KOH / g y una viscosidad de 383 mPas (a 25 °C).

Ejemplo 14, comparación

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 79,9 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,174 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 2,67 h. En este caso se ajustó hacia el final del tiempo de deshidratación una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 352,9 g de óxido de propileno (6,076 moles) con un

número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 5,68 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 1,08 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 791,8 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 8,70 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 1,20 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 17,971 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5390 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 89,6 mg KOH / g y una viscosidad de 699 mPas (a 25 °C). El material se enturbió rápidamente con el enfriamiento a temperatura ambiente.

15 **Ejemplo 15, comparación**

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 69,2 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,502 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,05 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó a una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 461,5 g de óxido de propileno (7,946 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 6,38 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 1,65 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 690,4 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 8,55 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 2,88 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 20,003 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5580 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 74,4 mg KOH / g y una viscosidad de 783 mPas (a 25 °C). El material se enturbió rápidamente con el enfriamiento a temperatura ambiente.

15 **Ejemplo 16, comparación**

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 97,6 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 5,082 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un periodo de tiempo de 3,0 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó a una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 156,6 g de óxido de propileno (2,696 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 1,20 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 2,20 h de duración. Entonces se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y en total se incluyeron mediante dosificación 975,4 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 8,57 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 0,80 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 19,8122 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,5439 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) a de 80 °C a 110 °C y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,1 kPa (1 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de OH de 104,3 mg KOH / g y una viscosidad de 335 mPas (a 40 °C). El material solidificó con la refrigeración a temperatura ambiente.

15 **Ejemplo 17, comparación**

En un autoclave de laboratorio de 2 l se pusieron en atmósfera de nitrógeno 93,4 g de una solución acuosa de sorbitol, que contenía el 70 % en peso de sorbitol, y 12,285 g de solución acuosa de KOH, que contenía el 46,59 % en peso de KOH. Entonces se deshidrató el contenido del autoclave a 115 °C con agitación (agitador de barras cruzadas, 200 rpm) y vacío aplicado con inclusión simultánea de 50 ml de nitrógeno por minuto a lo largo de un

ES 2 588 945 T3

5 periodo de tiempo de 3,17 h. En este caso, hacia el final del tiempo de deshidratación se ajustó a una presión de 10 - 12 kPa (100 - 120 mbar). Se calentó a 150 °C y se dosificaron 908,2 g de óxido de propileno (15,637 moles) con un número de revoluciones del agitador de 800 rpm a lo largo de un periodo de tiempo de 6,75 h en el espacio de cabeza del autoclave, se comenzó con la dosificación a una presión absoluta de 5 kPa (0,05 bar). Después del final de la dosificación de óxido de propileno siguió un tiempo de reacción posterior de 0,92 h de duración. Después se ajustó la presión del reactor mediante nitrógeno a 255 kPa (2,55 bar) y se incluyeron mediante dosificación en total 227,0 g de óxido de etileno a lo largo de un periodo de tiempo de en total 2,27 h a 150 °C. Después de un tiempo de reacción posterior de 2,73 h de duración se desgasificó el producto al vacío (1 kPa (10 mbar)) a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min a 150 °C. Después del enfriamiento a 80 °C se añadieron 120 ml de agua destilada y 10 42,621 g de una solución acuosa al 11,74 % en peso de ácido sulfúrico y se agitaron a 80 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 30 min. La mezcla resultante se evacuó en un matraz de vidrio y se añadieron 0,6066 g de IRGANOX® 1076. Después se deshidrató el producto durante 1 h a 1,8 kPa (18 mbar) (vacío de chorro de agua) a 80 °C y a continuación a 110 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 3 h a 0,8 kPa (8 mbar). Después de la filtración a través de un filtro de lecho profundo (T 750, empresa Seitz) se obtuvo, en primer lugar, un producto claro con un índice de 15 OH de 101 mg KOH / g. El material se enturbió rápidamente con enfriamiento a temperatura ambiente.

Los resultados de los ensayos están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplo	$x_m(\text{PO})$ [mol]	$x(\text{OH})$ [mol]	$t_m(\text{PO})$ [h]	OHZ calc. [mg KOH / g]	$\frac{x_{m_t}(\text{PO})}{x(\text{OH}) \cdot t_m(\text{PO}) \cdot \text{OHZ}} \cdot 1000$ [g/(1*(mg KOH))]	Aspecto	Observaciones
1	3,58	2,15	5,88	100	0,0028	claro	
2	3,59	2,16	4,05	100	0,0041	claro	
3	5,81	3,49	1,75	160	0,0058	claro	
4	3,38	4,07	1,10	190	0,0040	claro	
5	3,47	3,08	1,47	144	0,0053	claro	
6 (comparación)	3,57	2,15	1,62	100	0,0102	sólido	
7 (comparación)	3,58	2,15	1,75	100	0,0095	turbio	
8 (comparación)	14,96	3,74	3,32	213	0,0057	claro	No se ha usado óxido de etileno
9 (comparación)	3,57	2,16	1,80	100	0,0092	turbio	
10 (comparación)	3,60	2,15	1,52	99,9	0,0110	sólido	
11 (comparación)	19,54	2,15	5,00	100	0,0182	claro	No se ha usado óxido de etileno
12 (comparación)	19,54	2,15	6,80	100	0,0134	claro	No se ha usado óxido de etileno
13 (comparación)	3,55	2,14	2,08	100	0,0080	claro	A temperatura ambiente se ha usado iniciador líquido
14 (comparación)	6,08	1,84	5,68	86,0	0,0068	turbio	
15 (comparación)	7,94	1,59	6,38	74,5	0,0105	turbio	
16 (comparación)	2,70	2,25	1,20	105	0,0095	sólido	
17 (comparación)	15,64	2,15	6,75	101	0,0107	turbio	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioléteres a base de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno con actividad Zerewitinoff con n bloques E_n que comprenden, en cada caso, al menos el 75 % en peso de unidades de oxietileno y m bloques P_m que comprenden, en cada caso, al menos el 60 % en peso de unidades de oxipropileno, con n y m como números naturales de 1 a 10, haciéndose reaccionar en el procedimiento al menos un compuesto iniciador con al menos un átomo de hidrógeno con actividad Zerewitinoff con adición de un catalizador básico con óxido de etileno y óxido de propileno, no usándose ningún disolvente, y presentando el al menos un compuesto iniciador un punto de fusión de ≥ 40 °C,

caracterizado porque

la reacción con óxido de propileno se realiza durante la dosificación del bloque o de los bloques P_m en las condiciones de la siguiente desigualdad:

$$\frac{x_m(PO)}{x(OH) * t_m(PO) * OHZ} < 0,0060$$

en [g/(h*{mg KOH})] (1)

estando definidos

X_m(PO) como la cantidad de sustancia añadida mediante dosificación de óxido de propileno para el bloque P_m en moles,
 x(OH) como la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo en el polioléter en moles,
 t_m(PO) como el tiempo de dosificación para el óxido de propileno del bloque P_m en horas,
 OHZ como el índice de OH calculado del polioléter en mg KOH/g y
 m como anteriormente,

y siendo el contenido total de unidades de oxietileno en el polioléter, con respecto a la masa total de los óxidos de alquileo añadidos mediante dosificación, del 5 al 90 % en peso.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el o los bloques P_m contienen al menos el 75 % en peso de unidades de oxipropileno, con respecto a la masa total de los óxidos de alquileo añadidos mediante dosificación para este o estos bloques.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los polioléteres contienen hasta el 85 % en peso de unidades de oxietileno con respecto a la masa total de los óxidos de alquileo añadidos mediante dosificación.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** al menos un bloque E_n contiene al menos el 90 % en peso de unidades de oxietileno.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** un bloque E_n es un bloque terminal.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el índice de OH calculado de los polioléteres es de 50 mg KOH/g a 400 mg KOH/g.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los polioléteres, además de las unidades estructurales que se deben al iniciador, están compuestos exclusivamente por los bloques E_n y P_m.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se emplea al menos otro compuesto iniciador con un punto de fusión < 40 °C en una parte de hasta el 30 % en peso con respecto a la masa total de todos los compuestos iniciadores.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador se usa en una concentración con respecto a la cantidad de producto final del 0,004 al 1,0 % en peso, en particular del 0,05 al 1,0 % en peso.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como catalizador se emplea hidróxido de potasio.

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la reacción del al menos un compuesto iniciador con óxido de etileno y óxido de propileno se realiza a una temperatura de 70 a 170 °C, en particular de 100 a 160 °C.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como compuesto iniciador se emplea pentaeritritol, sacarosa, trimetilopropano y/o sorbitol.