

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 010**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2014 PCT/EP2014/050195**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14111291**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2014 E 14700244 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2945975**

54 Título: **Polioles, su producción y empleo**

30 Prioridad:

**15.01.2013 EP 13151261**

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

**11.05.2017**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KOCH, SEBASTIAN y  
KÖNIG, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 612 010 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

Poliolios, su producción y empleo

La presente invención hace referencia a poliolios, su producción y empleo. Los poliolios basados en mezclas de azúcar-glicerina como iniciador se utilizan normalmente en espumas de poliuretano, para elevar la densidad de entrecruzamiento de la red y mejorar por consiguiente las propiedades mecánicas. Normalmente se usan mezclas de sorbitol y glicerina o mezclas de sacarosa y glicerina. Las mezclas iniciadoras son necesarias, para llevar a reacción los azúcares cristalinos, evitar la descomposición de los compuestos iniciadores y ajustar la funcionalidad inicial media deseada del polioliol. El experto conoce, que, con funcionalidad inicial creciente de los poliolios, la viscosidad aumenta fuertemente. Además, es conocido que los poliolios iniciados por sorbitol poseen, para una funcionalidad inicial e índice OH comparables, menor viscosidad que los poliolios iniciados por sacarosa. Sin embargo, los poliolios iniciados por sorbitol no pueden alcanzar, debido a su estructura, ninguna funcionalidad inicial mayor que 6. Con sacarosa como iniciador se pueden obtener funcionalidades iniciales claramente mayores de hasta como máximo 8. Estos poliolios tienen sin embargo una viscosidad tan alta, que no pueden seguirse utilizando industrialmente. Sin embargo, estas mayores funcionalidades iniciales son especialmente deseables para obtener mejores resistencias a la compresión. Con mezclas de poliolios, es decir mezclas puramente físicas de poliolios iniciados por sorbitol y sacarosa, se pueden obtener mayores funcionalidades iniciales que con poliolios puros iniciados por sorbitol, pues la viscosidad mixta de estas mezclas es casi la media estequiométrica de las viscosidades finales y por consiguiente siempre aún demasiado alta, para poder utilizarse en las formulaciones existentes.

En el contexto de la presente revelación, el término funcionalidad inicial designa el número medio de grupos funcionales por molécula iniciadora funcional, precargada al inicio de la reacción.

La DE102008051882A1 describe el empleo de mezclas iniciadoras de sorbitol/sacarosa para la síntesis de poliolios de polieteréster. Además, se transforman disoluciones al 70 % en peso de sorbitol y sacarosa tras la destilación del agua con aceite de soja bajo catálisis de imidazol. Estos poliolios de polieteréster se agregan entonces a otra mezcla iniciadora de sorbitol/sacarosa. Esto evita una descomposición de la mezcla iniciadora y posibilita una mejor incorporación de óxido de propileno en la mezcla de reacción. Esta revelación parece posibilitar el empleo de una cantidad elevada de sacarosa en la mezcla iniciadora, pero no proporciona ninguna solución para poliolios altamente funcionales, de baja viscosidad, con altos valores hidroxílicos.

La EP 1923417A1 describe la síntesis y empleo de poliolios de polieteréster a base de mezclas de sorbitol/glicerina y/o sacarosa/glicerina con triglicéridos. Este documento muestra poliolios con un índice OH menor de 400 mg/KOH y una funcionalidad inicial < 4.5. Estos poliolios muestran una mayor capacidad para sustancias hidrófobas como ciclopentano, aunque no posibilitan la síntesis de poliolios altamente funcionales de baja viscosidad.

La EP2365019A1 describe un procedimiento de acoplamiento para la producción de compuestos iniciadores altamente funcionales, sólidos y/o altamente viscosos en condiciones de reacción, y compuestos iniciadores monofuncionales, líquidos en condiciones de reacción. El procedimiento revelado posibilita la síntesis de poliolios altamente funcionales, cuya viscosidad no se describe. Mediante la destilación del compuesto iniciador monofuncional propoxilado, sin embargo, se relaciona este procedimiento con la pérdida de óxido de propileno usado, es costoso en tiempo y energía y por consiguiente desde puntos de vista económicos no aplicable.

La EP 2 177 555 A2 muestra un procedimiento para la producción de poliolios de polieteréster, donde se utilizan entre otros, mezclas de sacarosa, sorbitol, ésteres de ácido graso y óxidos de alquileo. En los ejemplos no se emplea ningún co-iniciador adicional. Se obtienen funcionalidades relativamente bajas, por lo que el problema de las altas viscosidades en el producto no se presenta en las mismas dimensiones que en los poliolios de mayor funcionalidad.

El objeto de la presente invención es, por tanto, preparar de la manera económica y ecológicamente más eficiente posible poliolios de azúcar altamente funcionales altos índices de OH y pequeñas viscosidades.

Este objeto podría resolverse sorprendentemente mediante el empleo de mezclas iniciales propoxiladas de sacarosa, sorbitol, glicerina y biodiesel. El biodiesel se trata además de una mezcla de éster metílico de ácido graso, que puede consistir entre otros en éster metílico de los aceites de palma, colza, girasol, soja, así como éster metílico de grasa animal. Se ha demostrado sorprendentemente que las mezclas iniciales propoxiladas de sacarosa, sorbitol, glicerina y biodiesel conducen a poliolios con viscosidades significativamente menores que la correspondiente mezcla de un correspondiente polioliol iniciado por sorbitol y un correspondiente polioliol iniciado por sacarosa. Una reducción significativa de la viscosidad puede lograrse ya con pequeñas proporciones de sorbitol. Esta invención posibilita por consiguiente por primera vez sintetizar poliolios altamente funcionales con altos índices hidroxílicos y al mismo tiempo pequeñas viscosidades.

y

El objeto de la presente invención es por consiguiente un poliol, obtenible mediante reacción de una mezcla de

a1) 0,5-43% de sacarosa,

a2) 0,5-36% de sorbitol,

5 a3) 0,5-12% de glicerina,

a4) 0,5-30% de uno o varios ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso, y

a5) 21-82% de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono

en presencia de un catalizador, caracterizado porque el óxido de alquileo del componente a5) contiene óxido de propileno.

10 Otros objetos de la presente invención son también un procedimiento para la producción de un poliol, como se describe en las reivindicaciones, así como el empleo de un poliol conforme a la invención y/o de un poliol obtenible por el procedimiento conforme a la invención para la producción de poliuretanos.

En un modo de operación preferente del poliol conforme a la invención y/o del procedimiento conforme a la invención, se contiene del 5 al 18% en peso del componente a4).

15 En otro modo de operación preferente del poliol conforme a la invención y/o del procedimiento conforme a la invención para la producción de un poliol, el componente a4) contiene monoésteres de ácido graso y/o derivados de monoéster de ácido graso, preferentemente ácido oleico, éster metílico de ácido oleico y/o un derivado de ácido oleico.

20 En otro modo de operación preferente del poliol conforme a la invención y/o del procedimiento conforme a la invención para la producción de un poliol, el componente a4) contiene un compuesto seleccionado del grupo consistente en éster metílico de ácido graso y éster metílico de ácido oleico. De manera especialmente preferente, el componente a4) contiene un compuesto seleccionado del grupo consistente en éster metílico de ácido graso y éster metílico de ácido oleico, aunque ningún ácido graso.

25 Conforme a la invención, el óxido de alquileo del componente a5) contiene óxido de propileno. De manera especialmente preferente, el óxido de alquileo del componente a5) consiste en óxido de propileno.

30 En otro modo de operación preferente del poliol conforme a la invención y/o del procedimiento conforme a la invención para la producción de un poliol, el índice OH se encuentra entre 400 y 700 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 450 a 650 mg KOH/g, de manera totalmente preferente de 480 a 550 mg KOH/g. En otro modo de operación preferente del poliol conforme a la invención y/o del procedimiento conforme a la invención para la producción de un poliol, la funcionalidad inicial se encuentra entre 2,5 y 8, preferentemente de 4 a 6, de manera especialmente preferente de 4.2 a 5.5.

En otro modo de operación preferente del poliol conforme a la invención y/o del procedimiento conforme a la invención para la producción de un poliol, el catalizador se selecciona del grupo de los catalizadores amínicos. De manera especialmente preferente es imidazol.

35 Las figuras describen la viscosidad de los polioles, entre otros en función de la proporción de sorbitol en el poliol en porcentaje en peso.

40 Figura 1: El ejemplo comparativo 7 es un poliol de azúcar altamente funcional (funcionalidad 6,5) elaborado según el estado de la técnica y con un alto índice OH de 450. La viscosidad de este poliol (72170 mPas a 20°C) es muy alta y no permite emplear el poliol en formulaciones de poliuretano. El ejemplo 6 muestra para una misma funcionalidad e índice OH conforme a la invención una viscosidad significativamente menor de 58090 mPas a 20°C (20% de reducción). Esto puede atribuirse bien a la mezcla inicial modificada. La mezcla inicial en el ejemplo 6 consiste en glicerina/sacarosa/sorbitol, en comparación con el ejemplo comparativo 7, cuya mezcla inicial consta sólo de glicerina/sacarosa. Si se usaran sin embargo sólo mezclas físicas de polioles con mezclas iniciales de glicerina/sacarosa- o glicerina/sorbitol, podría no lograrse el efecto de la viscosidad reducida para unos mismos  
45 índice OH y funcionalidad (véase la Figura 2).

Figura 2: si se comparan polioles que poseen la misma composición respecto al contenido en glicerina/sacarosa/sorbitol/óxido de propileno/biodiesel, es sorprendente, que estos polioles tengan diferentes viscosidades en función del modo de fabricación. Si se emplearan mezclas iniciales de glicerina/sacarosa/sorbitol, las viscosidades en este ejemplo serían hasta un 45% menores que en los polioles en los que se mezclan físicamente un poliol iniciado por glicerina/sacarosa y uno iniciado por glicerina/sorbitol elaborados independientemente. Y esto, aunque estas mezclas tengan el mismo contenido en glicerina/sacarosa/sorbitol/óxido de propileno/biodiesel y, por consiguiente, los mismos funcionalidad e índice OH.

### Ejemplos

A continuación se mencionan algunos ejemplos para ilustrar la invención. Además, los ejemplos sirven sólo para fines ilustrativos y no deberían limitar en ningún caso el alcance de las reivindicaciones.

La viscosidad se determinó según la DIN 53018 a 20 °C. El índice OH se determinó según la DIN 53240.

Las mezclas físicas se elaboraron removiendo los polioles en cada caso indicados a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea

Ejemplo 1 Producción de un poliéster con glicerina, sacarosa, sorbitol y biodiesel

Se precargaron 14,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 48,7 g de sacarosa, 16,1 de sorbitol, así como 60,0 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 100,7 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 5 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 220,4 g de producto.

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 497,0 mg KOH/g

viscosidad (20 °C): 87660 mPas

índice de acidez: menor 0,01 mg KOH/g

contenido en agua: 0,014%

funcionalidad inicial: 5,5

Ejemplo 2 Producción de un poliéster con glicerina, sacarosa, sorbitol y biodiesel

Se precargaron 11,4 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 29,8 g de sacarosa, 31,6 g de sorbitol, así como 60,4 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 160,6 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 6 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 215,6 g de producto.

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 497,6 mg KOH/g

viscosidad (20 °C): 36100 mPas

índice de acidez: menor 0,01 mg KOH/g

contenido en agua: 0,012%

funcionalidad inicial 5,5

Ejemplo 3 Producción de un poliéster con glicerina, sacarosa, sorbitol y biodiesel

Se precargaron 7,8 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 11,9 g de sacarosa, 48,7 de sorbitol, así como 60,0 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 111,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 6 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 213,9 g de producto.

## ES 2 612 010 T3

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 485,7 mg KOH/g

viscosidad (20 °C): 34310 mPas

índice de acidez: 0,012 mg KOH/g

5 contenido en agua: 0,012%

funcionalidad inicial 5,5

Ejemplo comparativo 4 Producción de un poliéster con glicerina, sacarosa y biodiesel

10 Se precargaron 17,7 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 66,8 g de sacarosa, así como 60,0 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 93,9 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 4 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 213,9 g de producto.

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 492,6 mg KOH/g

viscosidad (20 °C): 119600 mPas

15 índice de acidez: menor 0,01 mg KOH/g

funcionalidad inicial 5,5

Ejemplo comparativo 5 Producción de un poliéster con glicerina, sorbitol y biodiesel

20 Se precargaron 5,7 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 59,3 g de sorbitol, así como 60,0 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 114,9 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 4 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 213,6 g de producto.

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 515,3 mg KOH/g

viscosidad (20 °C): 31870 mPas

25 índice de acidez: menor 0,01 mg KOH/g

funcionalidad inicial 5,5

Ejemplo 6 Producción de un poliéster con glicerina, sacarosa, sorbitol y biodiesel

30 Se precargaron 6,9 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 65,3 g de sacarosa, 5,2 g de sorbitol, así como 36,0 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 126,4 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 6 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. Se obtuvieron 208,5 g de producto.

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 453,8 mg KOH/g

viscosidad (25 °C): 58090 mPas

35 índice de acidez: menor de 0,01 mg KOH/g

funcionalidad inicial 6,5

## ES 2 612 010 T3

Ejemplo comparativo 7 Producción de un poliéster con glicerina, sacarosa y biodiesel

5 Se precargaron 8,0 g de glicerina, 0,1 g de imidazol, 71,2 g de sacarosa, así como 36,0 g de biodiesel a 25 °C en un reactor. A continuación, se inertizó éste con nitrógeno. La caldera se calentó a 130 °C y se agregaron 124,7 g de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción de 3 h se evacuó durante 40 minutos en vacío total a 100 °C y a continuación se enfrió a 25 °C. se obtuvieron 214,5 g de producto.

El poliéster obtenido poseía los siguientes valores característicos:

índice OH: 450,8 mg KOH/g

viscosidad (25 °C): 72170 mPas

índice de acidez: menor de 0,01 mg KOH/g

10 funcionalidad inicial 6,5

15 En base a los ejemplos (1 a 3 y 6) y ejemplos comparativos (4, 5 y 7) y en base a las Figuras 1 y 2 se reconoce, que la viscosidad de los polioles obtenidos de la alcoxilación directa de una mezcla glicerina-sorbitol-sucrosa es menor que la viscosidad de un poliol con un índice OH y una funcionalidad casi idénticos, que representa sin embargo una mezcla física de a) un poliol elaborado a partir de glicerina y sorbitol con b) un poliol elaborado a partir de glicerina y una mezcla glicerina-sorbitol.

Ejemplo	glicerina	sorbitol	Azúcar	biodiesel	índice OH	F	Viscosidad
1	5,45	6,1	18,4	22,7	497	5,5	87660
2	4,41	12,23	11,54	23,4	497,6	5,5	36100
3	3,08	19,21	4,7	23,7	485,7	5,5	34310
4	6,57	0	24,8	22,3	492	5,5	119600
5	2,28	23,71	0	24	515	5,5	31870
6	2,89	2,18	27,38	15	454	6,5	58090
7	3,33	0	29,6	15	451	6,5	72170

Mezcla física	Relación		Índice OH	F	Viscosidad
Ej. 4	100	0	485,7	5,5	119600
Ej. 4+5	75	25	497,8	5,5	
Ej. 4+5	50	50	503,5	5,5	
Ej. 4+5	25	75	509,0	5,5	
Ej. 5	0	100	515,0	5,5	31870

**REIVINDICACIONES**

1. Polioli, obtenible mediante reacción de una mezcla de
  - a1) 0,5-43% en peso de sacarosa,
  - a2) 0,5-36% en peso de sorbitol,
  - 5 a3) 0,5-12% en peso de glicerina,
  - a4) 0,5-30% en peso de uno o varios ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso, y
  - a5) 21-82% en peso de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono,en presencia de un catalizador,  
caracterizado porque el óxido de alquileo del componente a5) contiene óxido de propileno.
- 10 2. Polioli según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente a4) contiene monoésteres de ácido graso y/o derivados de monoéster de ácido graso, en especial ácido oleico, éster metílico de ácido oleico y/ o un derivado de ácido oleico.
3. Polioli según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el óxido de alquileo del componente a5) consiste en óxido de propileno.
- 15 4. Polioli según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el índice OH se encuentra entre 400 y 700 mg KOH/g, preferentemente de 450 a 650 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 480 a 550 mg KOH/g.
5. Polioli según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la inicial se encuentra entre 2,5 y 8, preferentemente de 4 a 6, de manera especialmente preferente de 4.2 a 5.5.
- 20 6. Polioli según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el catalizador se selecciona del grupo de los catalizadores amínicos, preferentemente imidazol.
7. Procedimiento para la producción de un polioli, donde se transforma una mezcla de
  - a1) 0,5-43% en peso de sacarosa,
  - a2) 0,5-36% en peso de sorbitol,
  - a3) 0,5-12% en peso de glicerina,
  - 25 a4) 0,5-30% en peso de uno o varios ácidos grasos y/o ésteres de ácido graso, y
  - a5) 21-82% en peso de uno o varios óxidos de alquileo con de 2 a 4 átomos de carbono,en presencia de un catalizador,  
donde el óxido de alquileo del componente a5) contiene óxido de propileno.
- 30 8. Procedimiento para la producción de un polioli conforme a la reivindicación 7, donde el componente a4) contiene monoésteres de ácido graso y/o derivados de monoéster de ácido graso, en especial ácido oleico, éster metílico de ácido oleico o un derivado de ácido oleico.
9. Procedimiento para la producción de un polioli según una de las reivindicaciones 7 a 8, donde el óxido de alquileo del componente a5) consiste en óxido de propileno.
- 35 10. Procedimiento para la producción de un polioli según una de las reivindicaciones 7 a 9, donde el índice OH del producto de polioli se encuentra entre 400 y 700 mg KOH/g, preferentemente de 450 a 650 mg KOH/g, de manera especialmente preferente de 480 a 550 mg KOH/g.

## ES 2 612 010 T3

11. Procedimiento para la producción de un polioliol según una de las reivindicaciones 7 a 10, donde la funcionalidad inicial se encuentra entre 2,5 y 8, preferentemente de 4 a 6, de manera especialmente preferente de 4.2 a 5.5.
12. Procedimiento para la producción de un polioliol según una de las reivindicaciones 7 a 11, donde el catalizador se selecciona del grupo de los catalizadores amínicos, preferentemente imidazol.
- 5 13. Procedimiento para la producción de un polioliol según una de las reivindicaciones 7 a 12, donde la temperatura durante la reacción se encuentra en el rango de 80 a 140 °C y/ o donde la reacción dura de 30 minutos a 10 horas.
14. Empleo de un polioliol según una de las reivindicaciones 1 a 6 o de un polioliol preparable conforme al procedimiento de una de las reivindicaciones 7 a 13 para la producción de poliuretanos.

Figura 1

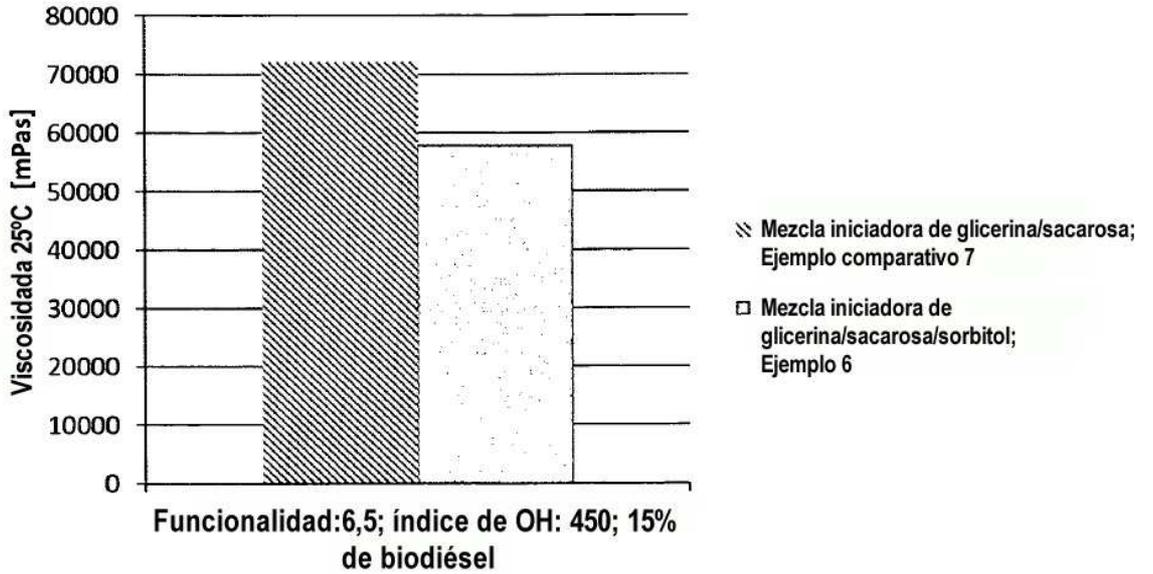


Figura 2

