



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 959**

51 Int. Cl.:  
**B01J 23/26** (2006.01)  
**C08G 65/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05018989 .3**  
96 Fecha de presentación : **01.09.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1634644**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.03.2006**

54 Título: **Procedimiento de preparación de catalizadores de cianuro metálico doble (DMC).**

30 Prioridad: **13.09.2004 US 939756**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**04.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**04.05.2011**

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**  
**100 Bayer Road**  
**Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US**

72 Inventor/es: **Combs, George G. y**  
**McDaniel, Kenneth G.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 959 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

Procedimientos de preparación de catalizadores de cianuro metálico doble (DMC).

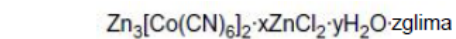
**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere, en general, a un procedimiento para preparar catalizadores de cianuro metálicos dobles (DMC) y, más en particular, a un procedimiento para preparar catalizadores DMC sustancialmente amorfos a relaciones molares bajas de sal metálica de transición a sal metálica de cianuro por el control simultáneo de la alcalinidad de la sal metálica utilizada para preparar el catalizador, la relación molar del agua a los cationes totales, la relación molar del ligando al catión metálico de transición, y la relación molar del anión de la sal metálica al anión del cianuro metálico.

10 **Antecedentes de la invención**

Los complejos de cianuro metálicos (DMC) son bien conocidos por los expertos en la técnica para catalizar la polimerización de epóxidos. Los catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) para la poliadición de óxidos de alquileo a compuestos de inicio, que tienen átomos de hidrógeno activos, se describen, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Núm. 3.404.109, 3.829.505, 3.941.849 y 5.158.922. Estos catalizadores activos generan polioles de poliéter que tienen baja insaturación en comparación con polioles similares preparados con catalizadores básicos (KOH). Los catalizadores DMC pueden utilizarse para preparar numerosos productos polímeros, que incluyen, polioles de poliéter, poliéster, y polieteréster. Los polioles de poliéter obtenidos con los catalizadores DMC pueden procesarse para formar poliuretanos de alto grado (por ej., revestimientos, adhesivos, selladores, elastómeros y espumas).

20 Los catalizadores DMC normalmente se preparan haciendo reaccionar una solución acuosa de una sal metálica con una solución acuosa de una sal de cianuro metálica en presencia de un ligando complejante orgánico tal como, por ejemplo, un éter. En una preparación de un catalizador típico, se mezclan soluciones acuosas de cloruro de zinc (en exceso) y hexacianocobaltato de potasio, y luego se añade dimetoxietano (glima) a la suspensión formada. Tras la filtración y el lavado del catalizador con solución acuosa de glima, se obtiene un catalizador activo de la fórmula:



Los catalizadores DMC así preparados tienen un grado de cristalinidad relativamente alto. Tales catalizadores se utilizan para preparar polímeros de epóxido. La actividad para la polimerización de epóxidos, que excede la actividad disponible del estándar comercial (KOH), se consideró en el pasado adecuada. Luego, se tornó evidente que catalizadores más activos serían importantes para la comercialización exitosa de polioles de catalizadores DCM.

30 Los catalizadores DCM altamente activos son típicamente no cristalinos, en términos sustanciales, dado lo evidenciado por los patrones de difracción de rayos X en polvo que carecen de numerosas líneas agudas. Los catalizadores son lo suficientemente activos para permitir su uso en concentraciones muy bajas, a menudo lo suficientemente bajas como para superar cualquier necesidad de eliminar el catalizador del poliol.

35 Hinney et al., en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.158.922, desvela que se requiere un exceso de al menos 100% de la sal metálica de transición para preparar catalizadores de cianuro metálicos dobles altamente activos (DMC). Para un compuesto de cianuro metálico doble tal como hexacianocobaltato de zinc con la fórmula química  $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ , el uso de 3,0 moles de catión metálico de transición por mol de anión de cianuro metálico en la preparación del catalizador proporciona un exceso del 100%.

40 Como los expertos en la técnica percibirán, pueden surgir inconvenientes significativos en el uso de más del 100% del requerimiento estequiométrico de una sal metálica. Tales desventajas incluyen un gran aumento en el costo de la producción del catalizador y el aumento de la probabilidad de la exposición del operador a materiales peligrosos y/o de la corrosión del equipamiento. No obstante, el proceso previamente descrito para la preparación de catalizadores DMC sustancialmente amorfos altamente activos emplea al menos 3,0 moles de catión metálico de transición por mol de anión de cianuro metálico. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.470.813, otorgada a Le-Khac, describe catalizadores sustancialmente amorfos o no cristalinos que tienen actividades mucho mayores en comparación con los catalizadores DMC anteriores. Los catalizadores DMC preparados de acuerdo con los procedimientos de Le-Khac '813 pueden tener relaciones molares de catión metálico de transición a cianuro metálico de aproximadamente 25. Otros catalizadores DMC altamente activos incluyen, además de un agente complejante orgánico de bajo peso molecular, de aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso de un poliéter tal como un poliol de polioxipropileno (véanse las Patentes de los Estados Unidos Núm. 5.482.908 y 5.545.601).

50 La Patente de los Estados Unidos Núm. 5.627.122, otorgada a Le-Khac et al., describe catalizadores complejos de

cianuro metálico doble (DMC), altamente activos, sustancialmente cristalinos. Los catalizadores contienen menos que aproximadamente 0,2 moles de sal metálica por mol de compuesto de DMC en el catalizador.

5 Combs et al., en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.783.513, describe catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) amorfos, muy activos, con desempeño mejorado, que se atribuye al uso de compuestos básicos que controlan la alcalinidad del sistema de reacción. Se imparte que las alcalinidades deseables oscilan únicamente de 0,20% a 2,0% con base en la cantidad de la sal metálica de transición utilizada en la reacción. Alternativamente, tales alcalinidades, cuando se expresan como moles de compuesto metálico alcalino por mol de sal metálica de transición, oscilan de 0,0033 a 0,0324. Los catalizadores de Combs et al. pueden identificarse fácilmente por la presencia de un pico en el espectro infrarrojo en aproximadamente  $642\text{ cm}^{-1}$ . Los procedimientos de preparación de catalizadores divulgados requieren la mezcla de soluciones acuosas de cloruro de zinc y hexacianocobaltato de potasio en presencia de agentes complejantes orgánicos tales como alcohol ter-butílico (TBA).

La Patente de los Estados Unidos Núm. 6.696.383, otorgada a Le-Khac et al., enseña la adición de sales metálicas alcalinas durante la preparación de catalizadores DCM para mejorar la actividad y reducir la formación de pequeñas cantidades de impurezas de poliol de peso molecular muy alto.

15 Ninguna de las técnicas referenciadas con anterioridad proporciona medios para reducir la cantidad de sal metálica en el procedimiento de producción de catalizadores a menos de un exceso del 100% de sal metálica de transición. Esto significa que se utilizan más de 3,0 moles de catión metálico de transición por mol de anión metálico de cianuro. Numerosos investigadores han intentado resolver este requerimiento.

20 Una solución se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.952.261, otorgada a Combs, en la que se utilizan sales metálicas térreo-alcalinas del Grupo IIA libres de cianuro en combinación con una cantidad estequiométrica (o menor) de sal metálica de transición para preparar catalizadores activos de cianuro metálico doble (DMC). Combs '261 también desvela en sus ejemplos experimentales el uso de compuestos metálicos alcalinos a niveles de 0,079 a 0,15 moles de compuesto metálico alcalino por mol de sal metálica de transición correspondiente a aproximadamente 5% a 10% de alcalinidad expresada como óxido metálico con base en la sal metálica. Sin embargo, la Patente '261 nada comunica en cuanto a si el catalizador es cristalino o amorfo.

30 Eleveld et al., en la Patente de los Estados Unidos Núm. 6.716.788 describe un procedimiento para preparar catalizadores de cianuro metálico doble en el que incluso se desvelan sales metálicas de mayor alcalinidad. Las alcalinidades que oscilan de 0,03 a 0,08 moles de sal metálica alcalina a sal metálica de transición se utilizan en ejemplos experimentales si bien las reivindicaciones describen niveles tan altos como de 0,4 moles. Se indica que todos los ejemplos de la Patente '788 emplean más que 3,0 moles de catión metálico de transición por mol de anión de cianuro metálico.

35 Por lo tanto, ni la Patente '261 ni la Patente '788, ambas de Combs, proporcionan marco o guía alguna en cuanto al ajuste específico de relaciones molares de agua a especies iónicas, o relaciones molares de ligando a catión metálico de transición, con el fin de preparar catalizadores DMC amorfos altamente activos con un exceso de sal metálica menor que 100%. Como aquellos con experiencia en la técnica percibirán, pueden mejorarse incluso los mejores catalizadores de cianuro metálico doble (DMC). Catalizadores menos costosos con actividad mejorada siempre comprenderán un objetivo deseado. Por lo tanto, siempre existe una necesidad en la técnica por procedimientos para producir catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) que requieran una cantidad mucho menor de sal metálica de transición, pero que aún proporcionen catalizadores con la alta actividad pretendida.

#### 40 **Sumario de la invención**

45 Por consiguiente, la presente invención proporciona procedimientos en lo que pueden prepararse catalizadores de cianuro metálico doble (DMC), sustancialmente amorfos, altamente activos, con relaciones molares muy bajas de sal metálica a mol de sal de cianuro metálico por el control simultáneo de la alcalinidad de la sal metálica de transición, la relación molar de agua a los cationes totales, la relación molar del ligando al catión metálico de transición, la relación molar del anión de la sal metálica al anión de cianuro metálico, y la presencia de un ligando complejante polimérico durante la etapa de precipitación del catalizador.

50 El procedimiento inventivo de acuerdo con lo definido en las reivindicaciones adjuntas genera catalizadores DCM que son sustancialmente amorfos y que exhiben picos característicos en el espectro infrarrojo en el intervalo de aproximadamente  $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . Los catalizadores DMC producidos por el proceso inventivo pueden utilizarse para producir polioles de poliéter, que a su vez pueden procesarse para formar poliuretanos de alto grado.

Éstas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente Descripción Detallada de la Invención.

**Breve descripción de las figuras**

A continuación, se describe la presente invención por propósitos de ilustración, no limitantes, y en conjunción con las figuras, en las que:

5 La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X de los catalizadores DMC comparativos y un catalizador DMC preparado por el procedimiento inventivo;

**Descripción detallada de la invención**

A continuación, se describe la presente invención a fin de ilustración y no limitación. Los pesos y pesos moleculares equivalentes presentados en la presente en Daltons (Da) son pesos equivalentes promedio en número y pesos moleculares promedio en número respectivamente, a menos que se indique lo contrario.

10 Los inventores presentes han descubierto, inesperadamente, que un procedimiento para la preparación de catalizadores de cianuro metálico doble en el que se utiliza un exceso menor que el 100% de sal metálica es posible por el uso de sales metálicas alcalinas que están libres de cianuro;

15 Sin deseos de quedar ligado a teoría alguna, los inventores presentes especulan con que la manipulación adecuada de estos parámetros procesales promueve la formación de especies catiónicas complejadas, solubles, que incluyen el catión y el anión metálico de transición, de modo tal que se incorporen fácilmente en la matriz del catalizador.

20 El procedimiento inventivo proporciona la preparación de catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) sustancialmente amorfos, altamente activos, por la reacción, en una solución acuosa, de una sal metálica de transición que tiene una alcalinidad de al menos 2% en peso, con una sal metálica de cianuro tal que la relación molar del catión metálico de transición al anión de cianuro metálico sea menor que 2,9:1, más preferentemente menor que 2,5:1 y con la mayor preferencia menor que 1,5:1. La alcalinidad se expresa como óxido metálico de transición porcentual en peso con base en la cantidad de sal metálica de transición. La etapa de reacción de la presente debe comprenderse como el acto de mezclar la sal metálica y la sal de cianuro metálico para producir un sólido precipitado. En algunas realizaciones de la presente invención, la etapa de reacción ocurre en presencia de un

25 En la presente invención, un compuesto libre de cianuro (es decir, un anión y un metal alcalino) se añade en la etapa de reacción para mantener una relación molar mínima de anión libre de cianuro a anión de cianuro metálico mayor que 3 y la relación molar de agua a cationes totales es menor que 150. Los "cationes totales" incluyen aquellos de la sal metálica alcalina y la sal metálica de transición. Más preferentemente, la relación molar de agua a cationes es menor que 75 y la relación molar de anión libre de cianuro a anión de cianuro metálico es mayor que 6. El anión de la sal metálica alcalina puede ser igual o diferente al anión de la sal metálica de transición. Asimismo, la cantidad de

30 ligando complejante orgánico usado en la etapa de reacción es mayor que 1 mol de ligando por mol de sal metálica de transición, más preferentemente mayor que 5. El sólido precipitado puede o no tratarse con un poliéter funcionalizado tras la etapa de reacción.

35 El procedimiento inventivo produce catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) sustancialmente amorfos, altamente activos, con un pico característico en el intervalo de 600 a 650  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo con lo descrito en la Solicitud de Patente en tramitación EP 1510534 A.

**Sal metálica de transición**

La sal metálica de transición utilizada en el procedimiento de la presente invención preferentemente es hidrosoluble y tiene la fórmula (I),

40  $M(X)_n$  (I)

en la que M se selecciona de Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr (II), W(IV), W(VI), Cu(II), y Cr(III). Más preferentemente, M puede seleccionarse de Zn(II), Fe(II), Co(II), y Ni(II).

45 En la fórmula anterior (I), X es, preferentemente, un anión seleccionado de haluros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianuros, oxalatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, y nitratos.

El valor de n es de 1 a 3 y satisface el estado de valencia de M.

Los ejemplos de sales metálicas de transición adecuadas incluyen, pero sin limitación, cloruro de zinc, bromuro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), formato de níquel(II), nitrato de níquel(II), y similares, y sus

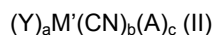
mezclas; siendo cloruro de zinc el más preferido.

De acuerdo con lo mencionado con anterioridad en la presente, la alcalinidad de la sal metálica de transición utilizada en el proceso inventivo es una de las variables a controlar. En el proceso inventivo, las soluciones acuosas de la sal metálica de transición preferentemente tienen una alcalinidad mayor que 2,0% en peso como óxido metálico con base en la cantidad de sal metálica. Por ejemplo, si la sal metálica de transición utilizada es cloruro de zinc (normalmente utilizada para preparar hexacianocobaltato de zinc), la alcalinidad del cloruro de zinc acuoso utilizado en el procedimiento preferentemente puede oscilar de 2,1 a 20% en peso como óxido de zinc con base en la cantidad de cloruro de zinc en la solución. Un intervalo más preferido para la sal metálica de transición es 2,8 a 15% en peso como óxido metálico de transición; el más preferido es el intervalo de 3,0 a 12% en peso como óxido metálico de transición. La alcalinidad del metal de transición puede estar en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los valores mencionados.

La alcalinidad de la sal metálica de transición a menudo depende de la fuente de la sal metálica. En particular, se prefieren sales metálicas de transición de grado técnico, por ejemplo, cloruro de zinc de grado técnico, en preparaciones de catalizadores a gran escala dado su costo relativamente menor. Sin embargo, las sales metálicas de transición de grado técnico a menudo contienen impurezas acídicas, y las soluciones acuosas de estas sales pueden tener alcalinidades extremadamente bajas (menores que 0,2% en peso como óxido metálico). Por ejemplo, los inventores de la presente han descubierto que las soluciones de cloruro de zinc de grado técnico normalmente tienen alcalinidades dentro del intervalo de 0 a 0,3% en peso como óxido de zinc. En tales casos, los inventores de la presente han añadido una base a la solución acuosa para ajustar la alcalinidad a un valor mayor que 2,0% en peso como óxido metálico. Son bases adecuadas los compuestos que cuando se añaden a agua pura dan lugar a una solución que tiene un pH mayor que 7,0. La base puede ser una base inorgánica, tal como un óxido metálico, un hidróxido metálico alcalino, o un carbonato metálico alcalino, o una base orgánica, tal como una amina. El compuesto básico puede añadirse a la solución de la sal metálica o a la sal de cianuro metálico antes o durante la mezcla de los reactivos en la etapa de reacción.

#### Sal de cianuro metálico

La sal de cianuro metálico reaccionada en los procedimientos inventivos preferentemente es hidrosoluble y tiene la fórmula (II),



en la que M' se selecciona de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV), y V(V). Más preferentemente, M' se selecciona de Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(II), Ir(III), y Ni(II). La sal de cianuro metálico puede contener uno o más de estos metales.

En la fórmula anterior (II), Y es hidrógeno, un ión metálico alcalino, o un ión metálico térreo-alcalino. A es un anión seleccionado de haluros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianuros, oxalatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, y nitratos. Tanto a como b son números enteros mayores o iguales que 1; y la suma de las cargas de a, b, y c balancea la carga de M'. Las sales de cianuro metálico incluyen, pero sin limitación, hexacianocobaltato de potasio (III), hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio, hexacianoiridato(III) de litio y similares. Los más preferidos son los hexacianocobaltatos metálicos alcalinos.

Los ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble que pueden prepararse por el procedimiento de la presente invención incluyen, pero sin limitación, hexacianocobaltato(III) de zinc, hexacianoferrato(III) de zinc, hexacianoferrato(III) de zinc, hexacianoferrato(II) de níquel(II), hexacianocobaltato(III) de cobalto(II), y similares; siendo hexacianocobaltato(III) de zinc el más preferido.

#### Compuesto libre de cianuro

El procedimiento inventivo se lleva a cabo en presencia de un compuesto que contiene un metal alcalino libre de cianuro. Este compuesto que contiene un metal alcalino se incluye para mantener la relación molar de anión libre de cianuro a anión de sal de cianuro metálico. De los metales alcalinos, en particular se prefieren litio, sodio, potasio, y cesio. El compuesto libre de cianuro preferentemente tiene un anión seleccionado de haluros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, oxalatos, carboxilatos y nitratos. Las sales de sodio y potasio son las más preferidas.

Agente complejante orgánico

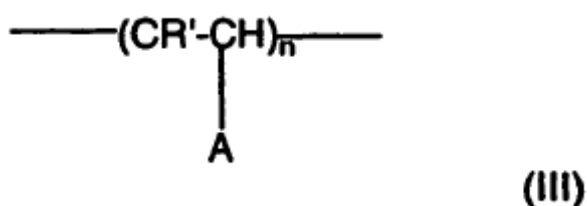
El procedimiento inventivo se lleva cabo en presencia de un agente complejante orgánico, es decir, el agente complejante puede añadirse durante la preparación del catalizador. Preferentemente se utiliza un aumento del exceso del agente complejante y el agente complejante es, con preferencia, relativamente hidrosoluble. Son agentes complejantes adecuados aquellos normalmente utilizados en la técnica, de acuerdo con lo impartido, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.158.922. Son agentes complejantes preferidos los compuestos orgánicos hidrosolubles que contienen heteroátomos que pueden complejarse con el compuesto de cianuro metálico doble. Los agentes complejantes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitritos, sulfuros, y sus mezclas. Son agentes complejantes preferidos alcoholes alifáticos hidrosolubles seleccionados de etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butenil-2-ol, y alcohol terc-butílico. Son más preferidos 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butenil-2-ol y alcohol terc-butílico (TBA). El más preferido es alcohol terc-butílico.

Los catalizadores preparados por el procedimiento de la presente invención son sustancialmente amorfos (no cristalinos). Con "sustancialmente amorfo", los inventores de la presente pretenden significar que el catalizador carece de una estructura de cristal bien definida, o que está caracterizado por la ausencia sustancial de líneas agudas en el patrón de difracción de rayos X en polvo de la composición. Los catalizadores de hexacianocobaltato de zinc-glima convencionales (tales como los descritos en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.158.922) muestran un patrón de difracción de rayos X en polvo que contienen numerosas líneas agudas, indicativas de un alto grado de cristalinidad. El hexacianocobaltato de zinc preparado en ausencia de un agente complejante es altamente cristalino y se inactiva por la polimerización de epóxidos. Los catalizadores preparados por el procedimiento inventivo son sustancialmente amorfos y altamente activos.

Polímero funcionalizado

Los catalizadores DMC producidos por el procedimiento de la presente pueden opcionalmente incluir un polímero funcionalizado o su sal hidrosoluble. Con "polímero funcionalizado" los inventores de la presente pretenden significar un polímero que contiene uno o más grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, o halógeno, en los que el polímero, o una sal hidrosoluble derivada de éste, tiene relativamente buena solubilidad en solventes polares, es decir, al menos 0,5% en peso del polímero o su sal se disuelve a temperatura ambiente en agua o mezclas de agua con un solvente orgánico hidromiscible. Los ejemplos de solventes orgánicos hidromiscibles incluyen, pero sin limitación, tetrahidrofurano, acetona, acetonitrilo, alcohol terc-butílico, y similares. La hidrosolubilidad es importante para incorporar el polímero funcionalizado en la estructura del catalizador durante la formación y precipitación del compuesto de cianuro metálico doble.

Los polímeros funcionalizados preferidos se representan por la fórmula (III),



en la que R' es hidrógeno, COOH, o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, y A es uno o más grupos funcionales seleccionados de -OH, -NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -SH, -SR, -COR, -CN, -C, -Br, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, -CONH<sub>2</sub>, -CONHR, -CO-NR<sub>2</sub>, -OR, -NO<sub>2</sub>, -NHCOR, -NRCOR, -COOH, -COOR, -CHO, -OCOR, -COO-R-OH, -SO<sub>3</sub>H, -CONH-R-SO<sub>3</sub>H, piridinilo, y pirrolidonilo, en la que R es un grupo alquilo o alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, y n tiene un valor dentro del intervalo de 5 a 5.000. Más preferentemente, n está dentro del intervalo de 10 a 500.

El peso molecular del polímero funcionalizado puede variar dentro de un intervalo muy amplio. Preferentemente, el peso molecular promedio en número está dentro del intervalo de 200 a 500.000; más preferentemente de 500 a 50.000. El peso molecular del polímero funcionalizado puede estar en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los valores mencionados.

Opcionalmente, el polímero funcionalizado también incluye unidades recurrentes derivadas de un monómero vinílico no funcionalizado tal como una olefina o dieno, por ej., etileno, propileno, butilenos, butadieno, isopreno, estireno, o similares, con la condición de que el polímero o una sal derivada de éste tenga relativamente buena hidrosolubilidad en agua o mezclas de agua y un solvente orgánico hidromiscible.

5 Los polímeros funcionalizados adecuados incluyen, pero sin limitación, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poli(acrílico), ácido poli(2-5 acrilamido-2-metil-1-propansulfónico), ácido poli(acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(alquil acrilatos), poli(alquil metacrilatos), éter poli(vinil metílico), éter poli(vinil etílico), acetato poli(vinílico), alcohol poli(vinílico), poli(N-vinilpirrolidona), poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), poli(N,N-dimetilacrilamida), cetona poli(vinil metílica), poli(4-vinilfenol), poli(4-vinilpiridina), cloruro poli(vinílico), ácido poli(acrílico-coestireno), sulfato poli(vinílico), sal de sodio de sulfato poli(vinílico), y similares.

10 Los polímeros funcionalizados preferidos son poliéteres, los particularmente preferidos son polioles de poliéter. Los poliéteres adecuados para uso en los procedimientos de la presente invención incluyen poliéteres producidos por polimerización por apertura de anillo de éteres n-cíclicos, y polímeros de epóxido, polímeros de oxetano, polímeros de tetrahidrofurano, y similares. Puede utilizarse cualquier procedimiento de catálisis para preparar los poliéteres. Los poliéteres pueden tener cualquier grupo final deseado, que incluye, por ejemplo, hidroxilo, amina, éster, éter, o similares. Los poliéteres preferidos son polioles de poliéter que tienen funcionalidades promedio de hidroxilo de 1 a 8 y pesos moleculares promedio en número dentro del intervalo de 200 a 10.000, más preferentemente de 500 a 5.000. Estos normalmente se preparan por la polimerización de epóxidos en presencia de iniciadores que contienen hidrógeno activo y catalizadores básicos, acídicos, u organometálicos (que incluyen catalizadores DMC). Los polioles de poliéter útiles incluyen polioles de poli(oxipropileno), polioles de poli(oxietileno), polioles de poli(oxipropileno) con casquete de EO, polioles EO-PO mezclados, polímeros de óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno con óxido de etileno y/u óxido de propileno, glicoles de éter de politetrametileno, y similares. Los más preferidos son polioles de poli(oxipropileno) y polioles EO-PO mezclados, en particular los monoles y dioles que tienen pesos moleculares promedio en número dentro del intervalo de 500 a 4.000.

15 Otros polímeros funcionalizados pueden incluir policarbonatos, polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, celulosa de hidroxietilo, almidones, y poliacetales. Por lo tanto, el polímero funcionalizado puede ser, por ejemplo, adipato de glicol de poli(etileno), adipato de glicol de poli(dipropileno), carbonato de poli(1,6-hexandiol), poli(2-etil-2-oxazolina), poli(vinil butiral-co-alcohol vinílico-co-acetato de vinilo), y similares, y sus sales.

20 Los catalizadores preparados por el procedimiento de la presente invención opcionalmente contienen hasta 80% en peso (con base en la cantidad total de catalizador) del polímero funcionalizado. Más preferentemente, los catalizadores contienen de 5 a 70% en peso del polímero, siendo el intervalo de 10 a 60% en peso el más preferido. Al menos se requiere el 2% peso del polímero para mejorar significativamente la actividad del catalizador en comparación con un catalizador preparado en ausencia del polímero. Los catalizadores que contienen más del 80% en peso del polímero en general no son más activos, y, a menudo, son difíciles de aislar. El polímero funcionalizado puede estar presente en el catalizador en una cantidad que oscila entre cualquier combinación de estos valores, inclusive de los valores mencionados.

25 Alternativamente, el polímero funcionalizado puede reemplazarse en forma parcial o completa con ligando orgánicos complejos tales como los descritos por ejemplo en las Patentes de los Estados Unidos Núm. 6.204.357, 6.391.820, 6.468.939, 6.528.616, 6.586.564, 6.586.566 y 6.608.231.

30 Los catalizadores sustancialmente amorfos producidos por el procedimiento de la presente invención pueden tomar la forma de polvos o pastas. Los catalizadores en pasta preferidos contienen de 10 a 60% en peso de un compuesto de cianuro metálico doble, de 40 a 90% en peso de un agente complejante orgánico, y de 1 a 20% en peso de agua. En catalizadores de pasta preferidos, al menos un 90% de las partículas del catalizador tienen un tamaño de partículas menor que 10 micrones de acuerdo con lo medido por dispersión luminosa en dispersiones de poliol de poliéter de las partículas del catalizador. Los catalizadores en pasta y los procedimientos para su preparación se describen en forma completa en la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.639.705.

35 Los catalizadores producidos por los procedimientos de la presente invención tienen espectros infrarrojos únicos que resultan del uso de sales metálicas con alcalinidad relativamente alta. Los catalizadores tienen un pico único en el intervalo de 600 a 650  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo con lo detallado en la Solicitud de Patente Co-pendiente EP 1 510 534 A. Preferentemente, la intensidad de este pico aumenta a medida que aumenta la alcalinidad de la solución de sal metálica utilizada en la preparación del catalizador.

#### Reactores y condiciones de procesamiento

40 Los catalizadores preparados por el procedimiento de la presente invención son útiles en cualquier configuración de reactor que puede utilizarse para preparar poliéteres o polioles de poliéter-éster. El procedimiento en semilote es ampliamente utilizado y estos reactores podrían utilizar un intervalo de condiciones de mezcla con entradas de energía de 0,02 a 3,9 KW por  $\text{m}^3$  (0,5 a 20 caballos de fuerza por 1000 galones) con energías de mezcla de 1 a 1,6 KW, por  $\text{m}^3$  (5 a 8 hp/1000 galones) probando su utilidad particular. Aquellos con experiencia en la técnica apreciarán que la entrada óptima de energía posiblemente variará con el peso molecular del producto, por ejemplo,

una mayor cantidad de energía se prefiere para productos con mayores viscosidades. Otras condiciones de procedimiento, que pueden ser útiles, incluyen el purgado de tubo o cañería de alimentación de óxido del reactor con nitrógeno u otro fluido o gas inerte tras la finalización de la alimentación del óxido.

5 Los catalizadores de DMC producidos por el procedimiento de la presente invención probablemente también sean particularmente útiles en un reactor continuo utilizado para producir poliéteres. Por ejemplo, el catalizador puede cargarse a los reactores como una suspensión espesa en poliéter, tal como un diol de 700 Da. En tales casos, puede ser particularmente deseable utilizar un mezclador de alto cizallamiento o dispositivo similar para crear una suspensión espesa con una baja tendencia a asentarse mientras se encuentre en el recipiente de carga del catalizador.

10 Los inventores presentes han encontrado que los catalizadores de DMC, que incluyen los producidos por el procedimiento inventivo, pueden aparentar ser inactivos cuando se cargan inicialmente a un iniciador tal como un triol propoxilado de 700 Da. La velocidad de activación del catalizador puede influenciarse por la aplicación de vacío al reactor con o sin una purga de nitrógeno y por el aumento de la concentración de óxido añadido al reactor luego de que el procedimiento de estabilización esté completo. También puede existir una ventaja en el uso de una temperatura menor para activación (por ej., 105°C) y en la finalización de la mayor parte de la alcoxilación a una temperatura mayor (por ej., 130°C).

15 En procedimientos de producción de poliol diseñados para operar a niveles bajos de catalizador de DMC, la calidad de óxido de propileno y de óxido de etileno puede ser importante en la obtención de un procedimiento estable y en la producción de un producto final con cantidades bajas de contaminantes. Los niveles bajos de alcalinidad o agua en el óxido de propileno pueden potencialmente inhibir o desactivar el catalizador, dando lugar así a altas concentraciones de óxido de propileno en los reactores y creando una amenaza a la seguridad. Los intervalos permisibles de agua y alcalinidad son dependientes del nivel del catalizador. Para sistemas diseñados para operar a niveles de catalizador de DMC en el intervalo de 20 a 30 ppm, se prefiere una alcalinidad menor que 3 ppm como hidróxido de potasio. Los valores limitante para alcalinidad y contenido de agua variarán dependiendo del peso molecular del poliol siendo estos parámetros más importantes con polioles de bajo peso molecular. En procedimientos que operan cerca de los límites del procedimiento, los niveles de agua en el intervalo de varios cientos de ppm a mil ppm puede afectar la estabilidad del procedimiento. Los valores limitantes de estos componentes también pueden referirse a tipos de procedimiento siendo el procedimiento continuo y el procedimiento en semilote, con la adición continua de un iniciador de bajo peso molecular, más sensibles que un procedimiento en semilote convencional.

20 Los componentes orgánicos en el óxido de etileno y óxido de propileno son menos importantes para la estabilidad del procedimiento; sin embargo, la presencia de estos materiales puede afectar la calidad del producto. El óxido de propileno puede contener óxido de propileno de alto peso molecular que puede afectar el procedimiento de espumado dado que estos materiales se convierten en poliuretano. Puede ser necesario utilizar un tratamiento de carbono u otro procedimiento para eliminar el óxido de propileno. Los componentes de bajo peso molecular como propionaldehído, formato de metilo, propiléter de metilo, isopropiléter de metilo, acetaldehído, y furano pueden requerir una etapa de procedimiento de poliol adicional para eliminar estos componentes antes de la fabricación de espuma.

## EJEMPLOS

### 40 Ejemplo Comparativo 1

Un catalizador de DMC se preparó de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.783.513, de acuerdo con lo presentado a continuación: un matraz de fondo redondo de 1 litro deflectado se equipó con un agitador mecánico de paletas, una manta de calefacción y un termómetro. Se añadió agua destilada (275 g) al matraz seguido por cloruro de zinc de grado técnico (76 g). Se añadió óxido de zinc suficiente para llevar la alcalinidad del sistema a ZnO 0,48%. La mezcla se agitó a 400 rpm y se calentó a 50°C hasta disolverse la totalidad de los sólidos. Se añadió alcohol terc-butílico (40,0 g) a la solución y la temperatura se mantuvo a 50°C.

50 Se preparó una segunda solución con hexacianocobaltato de potasio (7,4 g) en agua destilada (100 g). Esta solución de hexacianocobaltato de potasio se añadió a la solución de cloruro de zinc durante una hora. Una vez completa la adición, la agitación continuó durante 60 minutos adicionales a 50°C. Una tercera solución de diol de 1000 Da (7,9 g), alcohol terc-butílico (27,1 g), y agua (14,9 g) se preparó y añadió al matraz al final del período de 60 minutos. Los contenidos del matraz se agitaron durante tres minutos adicionales antes de recolectarse la torta húmeda sólida por filtración.

La torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con solución de alcohol terc-butílico/agua destilada 70/30 (p/p) (100 g) por el uso de un homogeneizador. La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al



- recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con solución de TBA/agua 70/30 (p/p) (56 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Se añadió al matraz un diol de 1000 Da (2,0 g) y la suspensión espesa se agitó durante tres minutos. La mezcla se filtró y la torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con la solución de alcohol terc-butílico (100 g) por el uso de un homogeneizador. La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con tertbutanol (44 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Luego, se añadió un diol de 1000 Da (1,0 g) y la mezcla se agitó durante tres minutos más. La suspensión espesa se filtró y los sólidos se recolectaron para su secado en un horno al vacío hasta el día siguiente de 40°C a 50°C.
- 5
- 10 El rendimiento final fue de 10,5 g de polvo seco con los siguientes porcentajes determinados por un análisis elemental: Zn = 23,5%; Co = 10,1%; y Cl = 4,3%.

#### Ejemplo Comparativo 2

- Un catalizador de DMC se preparó sin la adición de NaCl para mantener la relación molar del anión de sal metálica al anión de cianuro metálico, de acuerdo con lo presentado a continuación: un matraz de fondo redondo de 1 litro deflectado se equipó con un agitador mecánico de paletas, una manta de calefacción y un termómetro. Se añadió agua destilada (275 g) al matraz seguido por cloruro de zinc de grado técnico (6,07 g). Se añadió ácido terc-butílico (40,0 g) y la solución se calentó a 50°C con agitación a 400 rpm.
- 15

- Se preparó una segunda solución con hexacianocobaltato de potasio (7,4 g) en agua destilada (100 g). Esta solución de hexacianocobaltato de potasio se añadió a la solución de cloruro de zinc durante una hora. Una vez completa la adición, la agitación continuó durante 60 minutos adicionales a 50°C. Una tercera solución de diol 1000 Da (7,9 g), alcohol terc-butílico (27,1 g), y agua (14,9 g) se preparó y añadió al matraz al final del período de 60 minutos. Los contenidos del matraz se agitaron durante tres minutos adicionales antes de recolectarse la torta húmeda sólida por filtración.
- 20

- La torta de filtración se resuspendió en el recipiente de reacción con solución de alcohol terc-butílico/agua destilada 70/30 (p/p) (156 g). La suspensión espesa suspendida se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Se añadió al matraz un diol de 1000 Da (2,0 g) y la suspensión espesa se agitó durante tres minutos. La mezcla se filtró y la torta de filtración se resuspendió en el recipiente de reacción con alcohol terc-butílico (144 g). La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Luego, se añadió un diol de 1000 Da (1,0 g) y la mezcla se agitó durante tres minutos más. La suspensión espesa se filtró y los sólidos se recolectaron para su secado en un horno al vacío hasta el día siguiente de 40°C a 50°C.
- 25
- 30

El rendimiento final fue de 8,8 g de polvo seco con los siguientes porcentajes determinados por un análisis elemental: Zn = 24,6%; Co = 13,9%; y Cl = 0,8%.

#### Ejemplo 3

- Un catalizador de DMC se preparó a una relación molar de Zn/Co 2:2 con NaCl añadido para mantener la relación molar del anión de sal metálica al anión de cianuro metálico, de acuerdo con lo presentado a continuación: un matraz de fondo redondo de 1 litro deflectado se equipó con un agitador mecánico de paletas, una manta de calefacción y un termómetro. Se añadió agua desionizada (275 g) al matraz seguido por cloruro de zinc de grado técnico (6,07 g) y cloruro de sodio (60,0 g). Se añadió óxido de zinc suficiente para llevar la alcalinidad del sistema a ZnO 6,48%. Luego, se añadió ácido terc-butílico (40,0 g) y la solución se calentó a 50°C con agitación a 400 rpm.
- 35

- Se preparó una segunda solución con hexacianocobaltato de potasio (7,4 g) en agua desionizada (100 g). La solución de hexacianocobaltato de potasio se añadió a la solución de cloruro de zinc durante un período de una hora. Una vez completa la adición, la agitación continuó durante 60 minutos adicionales a 50°C. Una tercera solución de 1000 Da diol (7,9 g), alcohol terc-butílico (27,1 g), y agua (14,9 g) se preparó y añadió al matraz al final del período de 60 minutos. Los contenidos del matraz se agitaron durante tres minutos adicionales antes de recolectarse la torta húmeda sólida por filtración.
- 40
- 45

- La torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con solución de alcohol terc-butílico/agua desionizada 70/30 (p/p) (100 g) por el uso de un homogeneizador. La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con solución 70/30 (56 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Se añadió al matraz un diol de 1000 Da (2,0 g) y la suspensión espesa se agitó durante 3 minutos. La mezcla se filtró y la torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con la solución de alcohol terc-butílico (100 g) por el uso de un homogeneizador. La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con terc-butanol (44 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión
- 50

espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm a 50°C. Se añadió un diol de 1000 Da (1,0 g) y la mezcla se agitó durante tres minutos más. La suspensión espesa se filtró y los sólidos se recolectaron para su secado en un horno al vacío hasta el día siguiente de 40°C a 50°C.

5 El rendimiento final fue de 8,8 g de polvo seco con los siguientes porcentajes determinados por un análisis elemental: Zn = 24,2%; Co = 9,9%; y Cl = 4,8%.

#### Ejemplo 4

10 Un catalizador de DMC se preparó a una relación molar de Zn/Co 2,0 con NaCl añadido para mantener la relación molar del anión de sal metálica al anión de cianuro metálico, de acuerdo con lo presentado a continuación: un matraz de fondo redondo de 1 litro deflectado se equipó con un agitador mecánico de paletas, una manta de calefacción y un termómetro. Se añadió agua destilada (275 g) al matraz seguido por cloruro de zinc de grado técnico (5,73 g) y cloruro de sodio (60,0 g). Se añadió óxido de zinc suficiente para llevar la alcalinidad del sistema a ZnO 3,73%. Se añadió alcohol terc-butílico (40,0 g) y la solución se calentó a 50°C con agitación a 400 rpm.

15 Se preparó una segunda solución con hexacianocobaltato de potasio (7,4 g) en agua destilada (100 g). Esta solución de hexacianocobaltato de potasio se añadió a la solución de cloruro de zinc durante una hora. Una vez completa la adición, la agitación continuó durante 60 minutos adicionales a 50°C. Una tercera solución de 1000 Da diol (7,9 g), alcohol terc-butílico (27,1 g), y agua (14,9 g) se preparó y añadió al matraz al final del período de 60 minutos. Los contenidos del matraz se agitaron durante tres minutos adicionales antes de recolectarse la torta húmeda sólida por filtración.

20 La torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con solución de alcohol terc-butílico/agua destilada 70/30 (p/p) (100g) por el uso de un homogeneizador. La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con la solución 70/30 (56 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Se añadió un diol de 1000 Da (2,0 g) al matraz y la suspensión espesa se agitó durante tres minutos. La mezcla se filtró y la torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con la solución 70/30 (100 g) por el uso de un homogeneizador.

25 La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con terc-butanol (44g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Luego, se añadió un diol de 1000 Da (1,0 g) y la mezcla se agitó durante tres minutos más. La suspensión espesa se filtró y los sólidos se recolectaron para su secado en un horno al vacío hasta el día siguiente de 40°C a 50°C.

30 El rendimiento final fue de 8,7 gramos de polvo seco con los siguientes porcentajes determinados por un análisis elemental: Zn = 21,0%; Co = 9,0%; y Cl = 4,8%.

#### Ejemplo 5

35 Un catalizador de DMC se preparó a una relación molar de Zn/Co 1,5 con NaCl añadido para mantener la relación molar del anión de sal metálica a anión de cianuro metálico, de acuerdo con lo presentado a continuación: un matraz de fondo redondo de 1 litro deflectado se equipó con un agitador mecánico de paletas, una manta de calefacción y un termómetro. Se añadió agua destilada (275 g) al matraz seguido por cloruro de zinc de grado técnico (4,22 g) y cloruro de sodio (60,0 g). Se añadió óxido de zinc suficiente para llevar la alcalinidad del sistema a ZnO 4,88%. Se añadió alcohol terc-butílico (40,0 g) y la solución se calentó a 50°C con agitación a 400 rpm.

40 Se preparó una segunda solución con hexacianocobaltato de potasio (7,4 g) en agua destilada (100 g). La solución de hexacianocobaltato de potasio se añadió a la solución de cloruro de zinc durante una hora. Una vez completa la adición, la agitación continuó durante 60 minutos adicionales a 50°C. Una tercera solución de 1000 Da diol (7,9 g), alcohol terc-butílico (27,1g), y agua (14,9 g) se preparó y añadió al matraz al final del período de 60 minutos. Los contenidos del matraz se agitaron durante tres minutos adicionales antes de recolectarse la torta húmeda sólida por filtración.

45 La torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con solución de alcohol terc-butílico/agua destilada 70/30 (p/p) (100g) por el uso de un homogeneizador. La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con la solución 70/30 (56 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Se añadió un diol de 1000 Da (2,0 g) al matraz y la suspensión espesa se agitó durante tres minutos. La mezcla se filtró y la torta de filtración se resuspendió en un vaso de precipitados con la solución 70/30 (100 g) por el uso de un homogeneizador.

50 La suspensión espesa suspendida se transfirió nuevamente al recipiente de reacción inicial y el vaso de precipitados se enjuagó con terc-butanol (44 g) para transferir la totalidad del material. La suspensión espesa se agitó durante 60 minutos a 400 rpm y 50°C. Posteriormente se añadió un diol de 1000 Da (1,0 g) y la mezcla se agitó durante tres

minutos más. La suspensión espesa se filtró y los sólidos se recolectaron para su secado en un horno al vacío hasta el día siguiente de 40°C a 50°C.

El rendimiento final fue de 5,7g de polvo seco con los siguientes porcentajes determinados por un análisis elemental: Zn = 22,4%; Co = 9,6%; y Cl = 4,2%.

- 5 Un factor de control de la actividad de los catalizadores es la cantidad de alcalinidad realmente incorporada en el compuesto. La alcalinidad de las soluciones acuosas de cloruro de zinc informada en la Tabla I a continuación se midió por la titulación potenciométrica con ácido clorhídrico acuoso 0,1N estandarizado, de acuerdo con lo presentado a continuación: HCl acuoso (aproximadamente 0,1 N) se estandarizó por la titulación potenciométrica adecuada de muestras pesadas (aproximadamente 0,15 g) de aminometano de tris(hidroximetilo) (THAM) seco en  
10 agua destilada (80 ml). El punto final se determinó gráficamente.

$$\text{Normalidad de la solución de HCl} = \frac{\text{Núm. de gramos de THAM}}{0,12114 \times \text{volumen de HCl (en ml)}}$$

- 15 Se analizaron muestras de cloruro de zinc de acuerdo con lo presentado a continuación. Se disolvió una muestra en agua destilada para dar una solución de cloruro de zinc de aproximadamente 8,5% en peso. La muestra se tituló con solución acuosa de HCl 0,1 N estandarizada. El volumen del reactivo de valoración requerido para alcanzar el punto de equivalencia se determinó gráficamente. La alcalinidad (expresada como ZnO % en peso) se calculó acuerdo con lo presentado a continuación:

$$\text{ZnO \% en peso} = \frac{(V \times N \times 4,0685 \times 100)}{(P \times \text{ZnCl}_2\%)}$$

- 20 en la que V representa el volumen de HCl (en ml) requerido para alcanzar el punto de equivalencia, N representa la normalidad de la solución de HCl, W representa el peso de la muestra de cloruro de zinc (en gramos), y ZnCl<sub>2</sub>% representa el porcentaje en peso de cloruro de zinc en la muestra original.

- 25 La Tabla I resume la alcalinidad, la relación molar de zinc a cobalto, la relación molar del ligando a zinc, la relación molar de agua a catión y la morfología del catalizador de acuerdo con lo determinado por el patrón de difracción de rayos X para los catalizadores preparados en los ejemplos. Como será evidente por la referencia a la Tabla I, los catalizadores DMC inventivos, si bien tienen una relación de Zn/Co muy inferior a las de los catalizadores previamente descritos, tienen un patrón de difracción de rayos X sustancialmente amorfo. El catalizador producido en el Ejemplo Comparativo 1 (de acuerdo con la Patente de los Estados Unidos Núm. 5.783.513) ejemplifica este patrón sustancialmente amorfo.

**TABLA I**

Núm. de Ejemplo	Alcalinidad (% en peso)	Relación molar de Zn/Co	Ligando/Zn	Relación molar de H <sub>2</sub> O/Catión	Relación molar de Cl/Co	Patrón de rayos X
C-1	0,48	25,1	0,97	33	50	Sustancialmente amorfo
C-2	0,32	2,0	10,9	187	4	Sustancialmente cristalino
3*	6,49	2,2	10,9	18	50	Sustancialmente amorfo
4*	3,73	2,0	12,1	18	50	Sustancialmente amorfo
5*	4,88	1,5	16,1	18	49	Sustancialmente

Núm. de Ejemplo	Alcalinidad (% en peso)	Relación molar de Zn/Co	Ligando/Zn	Relación molar de H <sub>2</sub> O/Catión	Relación molar de Cl/Co	Patrón de rayos X
						amorfo
6	3,63	2,2	160	181	4	Sustancialmente amorfo
*-NaCl utilizado en la preparación del catalizador						

5 La Figura 1 demuestra gráficamente la diferencia entre un catalizador cristalino tal como el producido en el Ejemplo Comparativo 2 y los catalizadores sustancialmente amorfos preparados por el Ejemplo Comparativo 1 y en una realización del procedimiento inventivo representada por el Ejemplo 5. Como puede apreciarse por referencia a la Fig. 1, el catalizador cristalino del Ejemplo Comparativo 2 tiene numerosas líneas agudas en el patrón de difracción de rayos X, mientras que los catalizadores sustancialmente amorfos preparados en el Ejemplo Comparativo 1 y en el Ejemplo 5 no.

#### Actividad de los Catalizadores

10 Varios de los catalizadores preparados en la presente se evaluaron por la actividad de propoxilación por la preparación de un triol de 6000 Da a partir de un PO basado en glicerina, un poliol de bloque que tiene un número de OH de 238 y una funcionalidad de aproximadamente 3. En resumen, un reactor de poliol se equipó con dos turbinas de aspas inclinadas de 15 cm, una turbina Rushton en el fondo del eje propulsor y deflectores. La alimentación de óxido al reactor justo debajo de la turbina Rushton se llevó a cabo por un tubo inmersor. La unidad proporcionó aproximadamente 7,9-9,8 KW/m<sup>3</sup> (40-50 caballos de fuerza/1000) galones de polvo de mezcla cuando el reactor relleno operó a 600 rpm. Las velocidades se calcularon por la observación de gotas en presiones parciales de PO en el momento en que la adición de óxido estaba completa. Para reducir o eliminar las iniciaciones de transferencia de masa entre las fases líquidas y de vapor, el tamaño del lote se ajustó de modo tal que la última aspa estuviera semicubierta para alentar una mezcla interfacial máxima.

20 Las constantes de velocidad aparente ( $k_{app}$ ) se muestran en la Tabla II a continuación. Estos valores se determinaron por el trazado del logaritmo natural de la presión parcial de PO versus tiempo y la determinación de la pendiente de la línea recta resultante.

**TABLA II**

Núm. de Ejemplo	Viscosidad (cSt a 25°C)	Número de OH (mgKOH/g)	Insaturación (meq/g)	Catalizador (ppm)	Actividad ( $k_{app}$ )
C-1	1512	27,9	0,005	24	2,7
4*	1800	28,1	0,006	24	1,24
5*	1610	28,0	0,007	24	2,19
*-NaCl utilizado en la preparación del catalizador					

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un catalizador de cianuro metálico doble (DMC), que comprende hacer reaccionar en solución acuosa a una relación molar de agua a cationes totales menor que 150:
- 5 una sal metálica de transición que tiene una alcalinidad de al menos 2% en peso como un óxido metálico de transición, en base a la cantidad de la sal metálica de transición; con
- una sal metálica de cianuro, a una relación molar de metal de transición a metal de sal de cianuro menor que 2,9:1,
- 10 en presencia de un ligando complejante orgánico en una relación molar de ligando complejante orgánico a metal de transición mayor que 1, y en presencia de un compuesto libre de cianuro que comprende un anión y un metal alcalino a una relación molar de anión libre de cianuro a anión de la sal de cianuro metálico mayor que 3, en el que la cantidad de anión libre de cianuro es la suma de aquellas de la sal metálica alcalina y la sal metálica de transición.
2. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la sal metálica de transición se selecciona de cloruro de zinc, bromuro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formato de níquel (II), nitrato de níquel (II) y sus mezclas.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la sal metálica de transición es cloruro de zinc.
4. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la sal de cianuro metálico se selecciona de hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianoiridato(III) de litio.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que la sal de cianuro metálico es hexacianocobaltato(III) de potasio.
6. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el ligando complejante orgánico se selecciona de alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitritos, sulfuros y sus mezclas.
7. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el ligando complejante orgánico se selecciona de 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butenil-2-ol y alcohol terc-butílico (TBA).
- 25 8. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, en el que el compuesto libre de cianuro es cloruro de sodio.
9. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 1, que además incluye añadir un polímero funcionalizado tras el paso de hacer reaccionar.
10. El procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 9, en el que el polímero funcionalizado es un poliálcool de poliéter.

