

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 866**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2007 E 07011433 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 1870425**

54 Título: **Un procedimiento de producción de polioles que contienen polioxilalquileno a partir de productos de condensación de fenol**

30 Prioridad:

23.06.2006 US 473686

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

04.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**HAIDER, KARL W.;
HAGER, STANLEY L. y
REESE, JACK R., II**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 464 866 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

Un procedimiento de producción de polioles que contienen polioxialquileno a partir de productos de condensación de fenol

Antecedentes de la técnica

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento en una sola etapa de producción de polioles que contienen polioxialquileno que tienen unos pesos equivalentes de aproximadamente 150 a aproximadamente 6000 y unas funcionalidades de aproximadamente 2 a 8.

10 Los monooles y polioles que contienen polioxialquileno generalmente se preparan mediante la reacción de un compuesto iniciador (o arrancador) adecuado con uno o más óxidos de alquileno en presencia de uno o más catalizadores. En general, los iniciadores o arrancadores adecuados incluyen compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo por molécula (es decir, alcoholes) y preferiblemente tienen dos o más grupos hidroxilo por molécula (es decir, dioles, trioles y otros polioles superiores). Los polioles que contienen polioxialquileno de este tipo son muy conocidos en el campo de la química del poliuretano.

15 Diversas referencias, que incluyen, por ejemplo, las patentes de EEUU 6.136.879 y 6.204.300 y el documento EP 1457508 A1, divulgan la producción de espumas de poliuretano a partir de diferentes componentes de polioles. Las espumas de estas referencias son espumas de poliuretano flexibles de baja resiliencia. Ambos documentos de patente de EEUU 6.136.879 y EP 1457508 divulgan que los iniciadores adecuados para los componentes de polioles en dichas referencias incluyen compuestos tales como el bisfenol A. Sin embargo, ninguna de las referencias realmente prepara ni utiliza dichos polioles.

20 Además, la patente de EEUU 6.136.879 divulga la preparación de espumas de poliuretano que tienen una baja resiliencia de rebote y una baja dependencia de la temperatura sobre la desviación de la fuerza de compresión. Estas espumas comprenden el producto de la reacción de un poliisocianato con un componente de poliol y agua, en presencia de una pequeña cantidad de un alquilfenol. Estos alquilfenoles pueden estar alcoxilados con óxido de etileno y/u óxido de propileno.

25 Los fenoles son compuestos orgánicos aromáticos que tienen uno o más grupos hidroxilo unidos directamente al anillo de benceno. Aunque los fenoles contienen grupos hidroxilo, como los alcoholes, sus propiedades son claramente diferentes de los alcoholes, en los que los grupos hidroxilo están unidos directamente a un átomo de carbono alifático o cicloalifático. En la técnica se conoce la alcoxilación de difenoles y resinas fenólicas para preparar poliéter polioles, aunque la preparación de estos polioles con base fenólica es más problemática que la preparación
30 de polioles a partir iniciadores que portan grupos hidroxilo alifáticos. Según se divulga en la patente de EEUU 6.541.673, la menor basicidad de los fenóxidos de metal alcalino (comparado con los alcóxidos de metal alcalino) disminuye considerablemente la velocidad de oxialquilación, y la reacción en general se desarrolla con un tiempo de inducción largo antes de conseguir una velocidad de oxialquilación razonable. También se sabe que los óxidos de alquileno son poco solubles en compuestos fenólicos y, así, se requiere un disolvente (preferiblemente tolueno o xileno) para la oxialquilación de iniciadores fenólicos. Sin embargo, la adición de un disolvente frena la velocidad de oxialquilación y también requiere una etapa de procesamiento adicional para eliminarlo del producto. Otro problema
35 para preparar polioles con iniciación fenólica es que un aumento en la temperatura de la reacción para aumentar la velocidad de oxialquilación amplía la distribución de peso molecular y aumenta el color del producto.

40 La patente de EEUU 4.846.996 describe mezclas de alcoxilato de difenol de dos moles líquidas no cristalizantes. Se preparan mediante la reacción de una mezcla de dos óxidos de alquileno diferentes con un difenol en presencia de un catalizador alcalino. Estas mezclas de difenol se corresponden con una fórmula específica, y son líquidas a temperatura ambiente y pueden no cristalizar incluso cuando se conservan durante largos periodos de tiempo a temperaturas subambientales. Las mezclas de los difenoles de la fórmula especificada comprenden tres componentes en cantidades relativas, según se especifica. Fuera de estos intervalos de los tres componentes, las
45 mezclas son sólidas y tienden a cristalizar.

En la patente de EEUU 5.889.137 se divulgan polímeros fenólicos preparados mediante reacciones de aralquilación. Estos polímeros de fenol de aralquilación se derivan de un monómero fenólico, al menos un derivado de estireno y una arildiolefina. De modo más específico, se preparan mediante la aralquilación de un monómero fenólico con al menos un derivado de estireno para formar un fenol aralquilado, después haciendo reaccionar el fenol aralquilado
50 con una arildiolefina para producir el polímero de aralquilación del fenol, en el que el fenol aralquilado está acoplado a través de la arildiolefina. Cuando el enlace principal está en la posición orto, el polímero resultante tiene un bajo punto de fusión, y cuando el enlace principal está en la posición para, el polímero resultante tiene un punto de fusión mayor.

En las patentes de EEUU 6.127.491 y 6.569.953 se divulgan polioles de resina fenólica basados en compuestos

fenólicos aralquilados. Estos polioles son el producto de la reacción de un fenol aralquilado o un polímero de fenol de aralquilación con un agente oxialquilante que puede ser un óxido de alquileo o un carbonato de alquileo. Los fenoles aralquilados útiles son los derivados de un monómero fenólico, al menos un derivado de estireno y un agente acoplante tal como, por ejemplo, una arildiolefina.

5 En la patente de EEUU 6.541.673 se divulga un procedimiento para solucionar muchos de los problemas anteriores con los compuestos fenólicos oxialquilantes para producir poliéter polioles. Divulga que se consiguen importante mejoras en la preparación de arilpolioles mediante un procedimiento de fases de temperatura, en el que una primera oxialquilación se realiza a una temperatura relativamente alta, y otra oxialquilación se realiza a una temperatura menor. Esto produce productos en los que la viscosidad y la polidispersión se mantienen sustancialmente iguales, y en algunos casos son menores, comparado con los procedimientos a menor temperatura o basados en disolventes. Además, los procedimientos de menor temperatura y/o basados en disolventes tienen unos mayores periodos de inducción y tiempos de reacción global, comparados con los procedimientos de la patente de EEUU 6.541.673. Los arilpolioles adecuados incluyen los producidos mediante la oxialquilación de una molécula iniciadora fenólica que contiene al menos dos grupos hidroxilo fenólicos, y hasta 10 o más grupos hidroxilo. Los iniciadores para los polioles de esta invención pueden ser anillos sencillos o condensados. Los iniciadores preferidos tienen grupos arilo no condensados unidos a los anillos que contienen hidroxilo fenólico a través de grupos conectores de alquileo. Este procedimiento requiere realizar la oxialquilación a dos temperaturas diferentes, siendo la primera significativamente mayor que 135 °C (temperatura de oxialquilación normal 100-125 °C), y preferiblemente mayor que 140 °C. Esta oxialquilación de alta temperatura se produce primero, y preferiblemente al menos 20% de la oxialquilación total se produce a alta temperatura. Después se realiza la oxialquilación de baja temperatura, y preferiblemente al menos 20% de la oxialquilación total se realiza a baja temperatura. Aunque un procedimiento que emplea el remanente ("heel") de un lote anterior se analiza en el ejemplo 6 y el ejemplo comparativo 7, estos son procedimientos en dos etapas. La patente de EEUU 6.541.673 divulga que la viscosidad del producto resultante aumenta cuando no se emplea el procedimiento de oxialquilación de dos etapas.

25 Por último, la patente de EEUU 6.624.333 divulga un procedimiento para producir alcoxilados de bisfenol. Este procedimiento comprende hacer reaccionar al menos un bisfeno con óxido de alquileo en presencia de un catalizador de fosfina, que está fundamentalmente exento de hidróxido de metal alcalino. Se divulga el bisfenol A (es decir, BPA) como un compuesto de bisfenol adecuado para este procedimiento. En una realización preferida, los dialcoxilados de bisfenol se convierten en los alcoxilados de bisfenol alcoxilados superiores en una posterior reacción con un óxido de alquileo.

Otros referencias pertinentes de la técnica anterior son los documentos WO 00/15689, EP 0 454 446, EP 0 425 694 y US 4 046 721.

Varios derivados de bisfenol de importancia comercial que serían útiles como iniciadores para poliéter polioles son sólidos con un punto de fusión muy alto que requieren disolventes o unas temperaturas de reacción mayores que el punto de fusión del iniciador (es decir, >160 °C) que se va a alcoxilar. Estos incluyen el bisfenol A, es decir, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, (p.f. 158-160 °C); 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, es decir, bisfenol TMC, (p.f. 204-206 °C); y 4,4'-(1-metiletilideno)bis[2,6-dibromofenol] (tetrabromobisfenol A) (p.f. 179-182 °C). De forma sorprendente, se ha descubierto que los poliéter polioles basados en estos y otros iniciadores fenólicos o polifenólicos pueden prepararse en un procedimiento de remanente de una sola etapa a unas temperaturas significativamente por debajo del punto de fusión del iniciador, en ausencia de disolvente. Puesto que el procedimiento se basa en dispersar o disolver el iniciador en un vehículo (el remanente) de un componente que contienen hidroxilo o polihidroxilo líquido, se evitan las dificultades con la fusión y la agitación de los iniciadores sólidos. Las temperaturas de procesamiento son menores que las requeridas por el procedimiento en dos etapas de la patente de EEUU 6.541.673. Además, puesto que el procedimiento no requiere una primera alcoxilación a una temperatura mayor, seguido por una disminución en la temperatura durante el ensayo, tiene un uso menos intensivo de energía.

Sumario de la invención

A lo largo de esta solicitud, debe entenderse que la expresión peso equivalente y el término funcionalidad significan el peso equivalente de hidroxilo y la funcionalidad hidroxilo, a menos que se indique lo contrario. Esta invención se refiere a un procedimiento en una sola etapa para la producción de polioles que contienen polioxialquileo que tienen un peso equivalente de 150 a 6000 y una funcionalidad de 2 a aproximadamente 8, según se describe en las presentes reivindicaciones.

Descripción detallada de la invención

Tal como se emplea en la presente memoria, la expresión "mono- y polifenol" se refiere e incluye los monofenoles, difenoles, trifenoles y otros fenoles con funcionalidad superior, según se muestra en las estructuras I y/o III.

55 La expresión "polioles que contiene polioxialquileo", tal como se emplea en la presente memoria, significa los

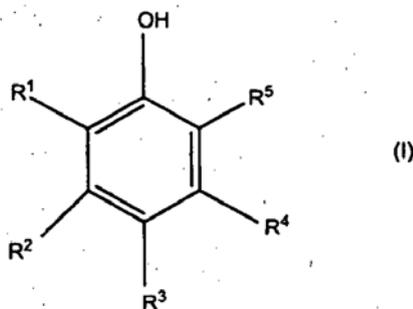
productos de la oxialquilación de los productos de la condensación de los fenoles o polifenoles de la figura I y/o III con los compuestos que contienen carbonilo de la figura II y/o IV.

Los polioles que contiene polioxialquilenos producidos mediante el procedimiento de la presente invención generalmente tienen un peso equivalente de al menos 150, preferiblemente al menos 280, y más preferiblemente al menos 450. Estos polioles que contiene polioxialquilenos también tienen generalmente un peso equivalente menor o igual a 6000, preferiblemente menor o igual a 2000, y más preferiblemente menor o igual a 1600. Además, estos polioles que contiene polioxialquilenos pueden tener un peso equivalente que varía entre cualquiera de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 150 a 6000, preferiblemente de 280 a 2000, y más preferiblemente de 450 a 1600. Los polioles que contiene polioxialquilenos de la presente invención también tienen generalmente una funcionalidad de al menos 2. La funcionalidad de estos polioles que contiene polioxialquilenos generalmente es menor o igual a 8, preferiblemente menor o igual a 4, y más preferiblemente menor o igual a 3. Pro consiguiente, los polioles que contiene polioxialquilenos pueden tener una funcionalidad que varía de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3.

Según la invención, los compuestos orgánicos adecuados para (a) de la mezcla (1) generalmente tienen un peso equivalente de al menos 35, preferiblemente de al menos 70, y más preferiblemente de al menos 90. Estos compuestos orgánicos generalmente también tienen un peso equivalente menor o igual a 575, preferiblemente menor o igual a 280, y más preferiblemente menor o igual a 150. Además, estos compuestos orgánicos pueden tener unos pesos equivalentes que varían entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 35 a 575, preferiblemente de 70 a 280, y más preferiblemente de 90 a 150. Estos compuestos orgánicos tienen una funcionalidad de al menos 2, y menor o igual a 8, preferiblemente menor o igual a 4, y más preferiblemente menor o igual a 3. La funcionalidad de estos compuestos orgánicos también puede variar entre cualquier combinación de estos intervalos superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3.

Estos compuestos orgánicos (a) comprenden el producto de la condensación de (a)(i) un mono- o polifenol sustituido o no sustituido que se corresponde con la estructura (I), con (a)(ii) un compuesto que se corresponde con la estructura (II), según se indicó anteriormente.

Según la presente invención, los mono- o polifenoles sustituidos o no sustituidos se corresponden con la estructura:



en la que:

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o cualquiera de dos grupos R adyacentes pueden tener un total combinado de 2 a 4 átomos de carbono y formar un anillo condensado con la estructura básica y que puede estar opcionalmente sustituido; con la condición de que al menos uno de R^1 , R^3 o R^5 represente siempre un átomo de hidrógeno.

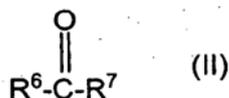
Los sustituyentes adecuados para los radicales alquilo incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinoilo. Se prefiere que los radicales alquilo no estén sustituidos. Los sustituyentes adecuados para los radicales cicloalifáticos incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos alquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinoilo. Se prefiere que los radicales cicloalifáticos no estén sustituidos. Los sustituyentes adecuados para los radicales arilo incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinoilo. Los radicales arilo preferidos no están sustituidos. Los sustituyentes

5 adecuados para los radicales aralquilo en la anterior estructura (I) incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinilo. Se prefiere que los radicales aralquilo no estén sustituidos. En una realización en la que cualquiera de dos grupos R adyacentes tienen un total combinado de 2 a 4 átomos de carbono y forman un anillo condensado con la estructura básica, el sistema de anillo condensado puede tener más sustituciones, que incluyen grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos aralquilo, grupos alquenoilo, grupos alquinilo y, preferiblemente, grupos hidroxilo.

10 Se prefiere aún más que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representen cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 9 átomos de carbono y más preferiblemente de 5 a 7 átomos de carbono, un radical arilo que no está sustituido o que está sustituido con uno o más átomos de halógeno o uno o más grupos hidroxilo, o un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 7 a 10 átomos de carbono. Los átomos de halógeno preferidos son bromo y cloro; los radicales alquilo preferidos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, etc.

15 Los fenoles más preferidos para ser empleados como (a)(i) anterior incluyen aquellos en los que cada grupo R en la estructura (I) representa un átomo de hidrógeno, o aquellos en los que R^1 y R^5 en la estructura (I) representan cada uno un átomo de halógeno, y R^2 , R^3 y R^4 en la estructura (I) representan cada uno un átomo de hidrógeno.

Según la presente invención, los compuestos (a)(ii) adecuados para ser condensados con (a)(i) los mono- o



polifenoles sustituidos o no sustituidos descritos anteriormente incluyen los que se corresponden con la estructura:

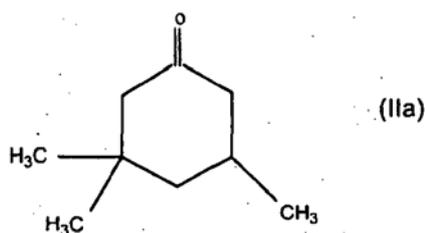
20 en la que:

25 R^6 y R^7 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o R^6 y R^7 se combinan para formar un anillo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en el anillo, estando el anillo sustituido o no sustituido.

30 Los sustituyentes adecuados para los radicales alquilo incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinilo. Se prefiere que los radicales alquilo no estén sustituidos. Los sustituyentes adecuados para los radicales cicloalifáticos incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos alquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono y preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinilo. Se prefiere que los radicales cicloalifáticos no estén sustituidos o estén sustituidos con grupos alquilo. Los sustituyentes adecuados para los radicales arilo incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinilo. Los radicales arilo preferido no están sustituidos. Los sustituyentes adecuados para los radicales aralquilo en la anterior estructura (I) incluyen, por ejemplo, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos alcoxi, grupos carboalcoxi, tioles, grupos tioalquilo, grupos alquenoilo, y grupos alquinilo. Se prefiere que los radicales aralquilo no estén sustituidos.

35 Resulta más preferido que R^6 y R^7 se seleccionen independientemente de un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 9 átomos de carbono y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

40 Los compuestos más preferidos para ser utilizados como (a)(ii) anterior incluyen aquellos en los que R^6 y R^7 en la estructura (II) son independientemente hidrógeno o metilo, siendo particularmente preferidos el formaldehído y la acetona. Otro compuesto más preferido para ser utilizado en la presente se corresponde con la anterior estructura (II), en la que R^6 y R^7 se combinan para formar la estructura IIa:



Los compuestos más preferidos para ser utilizados como compuestos orgánicos (a) en la presente incluyen, por ejemplo, resinas Novolak, bisfenol A, bisfenol TMC, tetrabromobisfenol A, y los residuos de la producción de bisfenol A, etc.

5 Los productos de la condensación de (a)(i), los monofenoles y/o polifenoles adecuados que se corresponden con la estructura (I), con (a)(ii) compuestos adecuados que se corresponden con la estructura (II) se preparan mediante cualquiera de los procedimientos conocidos. Estos procedimientos son conocidos y están descritos en la bibliografía, y se divulgan, por ejemplo, en las patentes de EEUU 2.468.982, 2.623.908, 3.182.308, 4.052.466, 4.467.122, 4.503.266, 5.698.600 y 5.914.431. Según se describe en la técnica, generalmente se condensa un exceso de monofenol y/o polifenol con un aldehído tal como, por ejemplo, formaldehído, o una cetona tal como, por ejemplo, acetona, en presencia de un catalizador adecuado a una temperatura de hasta aproximadamente 100 °C, preferiblemente de 20 a 85 °C, y más preferiblemente de 40 a 70 °C.

10 Según la presente invención, los compuestos hidroxilo-funcionales que deben utilizarse como componente (b) de la mezcla (1) generalmente tienen un peso equivalente de al menos 100, preferiblemente al menos 150, más preferiblemente al menos 280 y lo más preferiblemente al menos 450. Estos compuestos hidroxilo-funcionales generalmente también tienen un peso equivalente menor o igual a 6000, preferiblemente menor o igual a 2000, y más preferiblemente menor o igual a 1600. Además, estos compuestos hidroxilo-funcionales pueden tener pesos equivalentes que varían entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 100 a 6000, preferiblemente de 150 a 6000, más preferiblemente de 280 a 2000, y lo más preferiblemente de 450 a 1600. Estos compuestos hidroxilo-funcionales tienen una funcionalidad de al menos 2, y menor o igual a 8, preferiblemente menor o hasta aproximadamente 4, y más preferiblemente menor o igual a 3. La funcionalidad de estos compuestos hidroxilo-funcionales puede variar entre cualquier combinación de estos intervalos superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3.

15 Los compuestos hidroxilo-funcionales que se van a utilizar como componente (b) de la anterior mezcla (1) incluyen, por ejemplo, poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato polioles, piltioéteres polihidroxílicos, poliacetales, etc. Estos compuestos son conocidos y se describen en la técnica. Se prefieren los poliéter polioles.

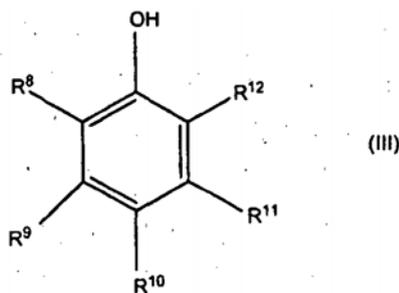
20 Para los casos en los que el componente (b) es un poliéter poliol, el compuesto (b) comprende el producto de (b)(1) un iniciador que tiene una funcionalidad de 2 a 8 y un peso equivalente de 30 a 575, y (2) un óxido de alquileno.

25 Algunos ejemplos de iniciadores adecuados para ser utilizados como componente (b)(1) para la preparación del poliéter poliol incluyen compuestos tales como etilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, 1,4- y 2,3-butandiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octandiol, neopentilglicol, 1,3- y 1,4-bis(hidroxiometil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexantriol, 1,2,4-butantriol, trimetiletano, pentaeritritol, quinitol, manitol, sorbitol, metil glicósido, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles.

30 En el caso en que el componente (b) sea un poliéter poliol, los iniciadores más preferidos para ser utilizados como (b)(1) comprenden uno o más compuestos orgánicos que tienen un peso equivalente de al menos 35, preferiblemente al menos 70, y más preferiblemente al menos 90. Los compuestos orgánicos generalmente también tienen un peso equivalente menor o igual a 575, preferiblemente menor o igual a 280, y más preferiblemente menor o igual a 150. Además, estos compuestos orgánicos pueden tener unos pesos equivalentes que varían entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 35 a 575, preferiblemente de 70 a 280, y más preferiblemente de 90 a 150. Estos compuestos orgánicos tienen una funcionalidad de al menos 2, y menor o igual a 8, preferiblemente menor o igual a 4, y más preferiblemente menor o igual a 3. La funcionalidad de estos compuestos orgánicos también puede variar entre cualquier combinación de estos intervalos superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4, y más preferiblemente de 2 a 3.

35 Estos compuestos orgánicos que son iniciadores adecuados (1) para poliéter polioles (b) de la mezcla comprenden el producto de la condensación de:

(i) un mono- o polifenol sustituido o no sustituido que se corresponde con la estructura:



en la que:

R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o cualquiera de dos grupos R adyacentes pueden tener un total combinado de 2 a 4 átomos de carbono y formar un anillo condensado con la estructura básica y que puede estar opcionalmente sustituido; con la condición de que al menos uno de R^8 , R^{10} o R^{12} represente siempre un átomo de hidrógeno;

con

(ii) un compuesto que se corresponde con la estructura:



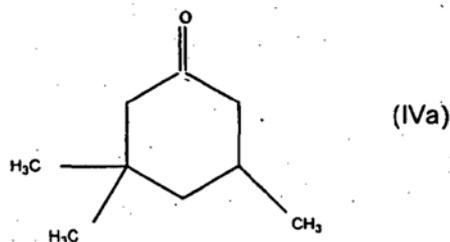
en la que:

R^{13} y R^{14} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o R^{13} y R^{14} se combinan para formar un anillo que tiene de 4 a 8 átomos de carbono en el anillo, estando el anillo sustituido o no sustituido.

Los sustituyentes adecuados para los radicales alquilo, radicales cicloalifáticos, radicales arilo, radicales aralquilo y anillos condensados de R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} en la anterior estructura (III) incluyen, por ejemplo, todos los sustituyentes previamente identificados para R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , según se indicó en la anterior estructura (I). Las realizaciones preferidas de la estructura (III) son las mismas realizaciones preferidas de la estructura (I). Así, el mono- o polifenol utilizado como (b)(1)(i) que se corresponde con la estructura (III) puede ser el mismo mono- o polifenol o un mono- o polifenol diferente al que se corresponde con la estructura (I) según se describió anteriormente.

Los sustituyentes adecuados para los radicales alquilo, radicales cicloalifáticos, radicales arilo, radicales aralquilo y anillos condensados de R^{13} y R^{14} en la anterior estructura (IV) incluyen, por ejemplo, todos los sustituyentes previamente identificados para R^6 y R^7 , según se indicó en la anterior estructura (II). Las realizaciones preferidas de la estructura (IV) son las mismas realizaciones preferidas de la estructura (II). Así, el compuesto de carbonilo utilizado como (b)(1)(ii) que se corresponde con la estructura (IV) puede ser el mismo compuesto de carbonilo o un compuesto de carbonilo diferente al que se corresponde con la estructura (II) según se describió anteriormente.

Otro compuesto más preferido para ser utilizado en la presente se corresponde con la anterior estructura (IV), en la que R^{13} y R^{14} se combinan para formar la estructura IVa:



Los óxidos de alquileo adecuados para ser utilizados como (b)(2) incluyen, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidofurano, óxido de estireno y/o epiclorohidrina. Los poliéter polioles se obtienen de la manera habitual tal como, por ejemplo, la polimerización de uno o más óxidos de alquileo (b)(2) tal como, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, etc., en presencia de un catalizador adecuado tal como, por ejemplo, BF_3 , KOH o un catalizador de cianuro de metal doble (DMC), o mediante la adición química de estos uno o más de estos óxidos de alquileo, preferiblemente óxido de etileno y óxido de propileno, en una mezcla o sucesivamente, a los componentes iniciadores (b)(1) adecuados, tal como se describió anteriormente en la presente. Los óxidos de alquileo preferidos son óxido de propileno y/u óxido de etileno. Según la presente invención, se prefiere que el óxido de alquileo utilizado como componente (b)(2) para reaccionar con el iniciador (b)(1) en la preparación del poliéter polioliol (b) comprenda óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO) en una proporción en peso de 50:50 hasta 100:0 (PO:EO). Se prefiere aún más que uno o más óxidos de alquileo (b)(2) que reaccionan con los iniciadores (b)(1) para formar los poliéter polioles (b) comprendan óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción en peso de 70:30 a 90:10.

Los óxidos de alquileo adecuados para ser utilizados como componente (c) en la presente que se hacen reaccionar con la mezcla (1) de componentes (a) y (b), según se describió anteriormente en el procedimiento para producir los polioles que contienen polioxialquileo, incluyen, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno y epiclorohidrina. Se prefiere utilizar óxido de propileno y/u óxido de etileno en una proporción en peso de 50:50 hasta 100:0 (PO:EO). Se prefiere aún más que la mezcla de óxido de alquileo (2) comprenda óxido de propileno y óxido de etileno en una proporción en peso de 70:30 a 90:10.

Según la presente invención, algunos ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble que pueden utilizarse como componente (d) en la invención incluyan, pero no se limiten, por ejemplo, a hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc, hexacianoferrato(II) de níquel, hexacianocobaltato(III) de cobalto y similares. Otros ejemplos de complejos de cianuros de metal doble adecuados se listan en la patente de EEUU 5.158.922, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Se prefiere el hexacianocobaltato(III) de cinc.

Se prefieren particularmente los catalizadores de cianuro de metal doble (DMC) sólidos que comprenden un compuesto de DMC y un agente complejante orgánico, y se preparan en aproximadamente 5% a aproximadamente 80% en peso, basados en la cantidad de catalizador, de un poliéter que tiene un peso molecular numérico medio mayor que aproximadamente 500. Estos catalizadores muestran una mayor actividad para las polimerizaciones de epóxidos, comparado con catalizadores similares preparados en ausencia del poliéter. Estos catalizadores son conocidos y se describen, por ejemplo, en la patente de EEUU 5.482.908, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. Los compuestos de cianuro de metal doble (DMC) que son adecuados son los productos de la reacción de una sal metálica hidrosoluble y una sal de cianuro metálica hidrosoluble.

La sal metálica hidrosoluble preferiblemente tiene la fórmula general $\text{M}(\text{X})_n$, en la que M se selecciona del grupo que consiste en 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 preferiblemente, M se selecciona del grupo que consiste en Zn(II), Fe(II), Co(II), y Ni(II). En la fórmula, X es preferiblemente un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. El valor de n es de 1 a 3 y satisface el estado de valencia de M. Los ejemplos de sales metálicas adecuadas incluyen, pero no se limitan a cloruro de cinc, bromuro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), formiato de níquel(II), nitrato de níquel(II), y similares, y sus mezclas.

Las sales de cianuro metálicas hidrosolubles utilizadas para preparar los compuestos de cianuro de metal doble preferiblemente tienen la fórmula general $(\text{Y})_a \text{M}'(\text{CN})_b (\text{A})_c$, en la que M' se selecciona del grupo que consiste en 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 preferiblemente, M' se selecciona del grupo que consiste en Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III), y Ni(II). La sal de cianuro metálica hidrosoluble puede contener uno o más de estos metales. En la fórmula, Y es un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo, y A es un ion seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Tanto a como b son

números enteros mayores o iguales a 1; la suma de las cargas de a, b y c equilibra la carga de M'. Las sales de cianuro metálicas hidrosolubles incluyen, pero no se limitan a hexahidrocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio, hexacianocobaltato(III) de litio, y similares.

5 Los catalizadores de DMC sólidos de la invención incluyen un agente complejante orgánico. En general, el agente complejante debe ser relativamente soluble en agua. Los agentes complejantes adecuados son los que se conocen habitualmente en la técnica, según se divulga, por ejemplo, en la patente de EEUU 5.158.922, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia. El agente complejante se añade durante la preparación o inmediatamente después de la precipitación del catalizador. Habitualmente se emplea una cantidad en exceso del agente complejante. Los agentes complejantes preferidos son compuestos orgánicos que contienen heteroátomos hidrosolubles que pueden complejarse con el compuesto de cianuro de metal doble tal como, por ejemplo, alcoholes alifáticos hidrosolubles seleccionados del grupo que consiste en etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico y alcohol terc-butílico. Se prefiere particularmente el alcohol terc-butílico.

10 El procedimiento descrito en la presente se denomina habitualmente un procedimiento de "remanente". Tal como conocen y comprenden los expertos en la técnica, un procedimiento de remanente para la producción poliéter polioles es un procedimiento en el que un compuesto orgánico se carga o se dispersa en el "remanente" de un producto o un material que puede o no ser similar al producto final deseado. Esta mezcla de compuesto orgánico y "remanente" se alcoxila en presencia de un catalizador de DMC. Una ventaja de este procedimiento es que permite la alcoxilación de compuestos orgánicos sólidos tales como, por ejemplo, bisfenol A, a las temperaturas utilizadas para los poliéter polioles convencionales. No es necesario, según la presente invención, utilizar primero una temperatura mayor para fundir el compuesto orgánico sólido. Según la presente invención, ahora es posible cargar altos niveles de compuestos orgánicos sólidos, es decir, hasta 70% en peso, al remanente sin que se produzca ningún efecto sobre la calidad del producto.

15 Además, los poliéter polioles con iniciación fenólica producidos mediante el procedimiento de la presente tienen propiedades (número de OH, distribución de PM medido mediante cromatografía de permeación en gel, y viscosidad) que son muy similares a los productos análogos preparados mediante un "procedimiento en estado fundido" menos fácil desde el punto de vista comercial, en el que el iniciador sólido primero se calienta por encima de su punto de fusión antes de la alcoxilación.

20 Los siguientes ejemplos ilustran más a fondo los detalles para las composiciones de esta invención y los procedimientos de preparación de las composiciones de esta invención. La invención, que se expone en la anterior descripción, no debe verse limitada en espíritu o alcance por estos ejemplos. Los expertos en la técnica entenderán con facilidad que pueden utilizarse variaciones conocidas de las condiciones y los procedimientos de los siguientes procedimientos preparativos para preparar estas composiciones. A menos que se indique lo contrario, todas las temperaturas están en grados Celsius, y todas las partes y porcentajes son partes en peso y porcentajes en peso, respectivamente.

Ejemplos

El catalizador de DMC utilizado en los siguientes ejemplos ilustrativos se preparó utilizando el procedimiento descrito en la patente de EEUU 5.482.908, ejemplo 3, cuya descripción se incorpora en la presente por referencia.

Poliol A: un poliéter polioliol con una base de bisfenol A propoxilado que tiene un n.º de OH de 56

40 PO: óxido de propileno

EO: óxido de etileno

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (es decir, bisfenol A)

BP-TMC: 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,35-trimetilciclohexano

Br₄-BPA: 4,4'-(1-metiletilideno)bis[2,6-dibromofenol] (es decir, tetrabromobisfenol A)

45 resina Novolak 0790 K03: una resina de fenol-formaldehído disponible en Bakelite AG

Ejemplo 1: BPA alcoxilado hasta un n.º de OH de 200 con PO y EO (EO al 8% en peso en el producto), procedimiento de remanente con iniciador al 40% en el remanente

50 El polioliol del ejemplo comparativo 10 (250 g, 0,9 eq.), bisfenol A (164 g, 1,44 eq.) y un catalizador de DMC (0,065 g, 100 ppm) se cargó en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y se calentó lentamente con agitación. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 140 °C (aproximadamente 30 minutos), el reactor se

sometió a vacío succionando con un vacío continuo el espacio superior del reactor, y dejando que una corriente de nitrógeno fluya a través de la mezcla de reacción para mantener una presión de 34,47 kPa (0,5 psia) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se detuvo, y la válvula de vacío se cerró bloqueando el vacío en el reactor (34,47 kPa). Una carga inicial de óxido de propileno (42 g) y óxido de etileno (7 g) se bombeó hacia el reactor a lo largo de 5 minutos. Después de varios minutos, se observó una disminución rápida en la presión del reactor, lo cual indica que el catalizador se ha activado y comienza a consumir el óxido. Se añadieron las cargas restantes de óxido de propileno (163 g) y óxido de etileno (26 g) a una velocidad de alimentación constante a lo largo de 38 minutos. Después de haber completado la alimentación, la mezcla de reacción se agitó a 140 °C durante 30 minutos más antes de destilar al vacío (30 minutos; 130 °C; 34,47 kPa con purga de nitrógeno) y se descarga el líquido incoloro transparente desde el reactor. Se disolvió BHT (0,32 g; 500 ppm) en el poliol caliente.

Ejemplo comparativo 2: BPA alcoxilado hasta un n.º de OH de 200 con PO y EO (EO al 8% en peso en el producto), procedimiento en estado fundido

Se cargó bisfenol A (326 g; 2,86 eq.) y un catalizador de DMC (0,08 g; 100 ppm) en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y se calentó lentamente con agitación hasta 165 °C para fundir el BPA. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 165 °C (aproximadamente 30 minutos), el reactor se sometió a vacío succionando con un vacío continuo el espacio superior del reactor, y dejando que una corriente de nitrógeno fluya a través de la mezcla de reacción para mantener una presión de 34,47 kPa (0,5 psia) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se detuvo, y la válvula de vacío se cerró bloqueando el reactor, y una carga inicial de óxido de propileno (35 g) y óxido de etileno (6 g) se bombeó simultáneamente hacia el reactor a una velocidad constante a lo largo de 3 minutos. Después de varios minutos, se observó una disminución rápida en la presión del reactor, lo cual indica que el catalizador se ha activado y comienza a consumir el óxido. Se añadieron las cargas restantes de óxido de propileno (373 g) y óxido de etileno (60 g) a una velocidad de alimentación constante a lo largo de 87 minutos. Después de haber completado la alimentación, la mezcla de reacción se agitó a 130 °C durante 30 minutos más antes de destilar al vacío (30 minutos; 130 °C; 34,47 kPa con purga de nitrógeno). El producto se enfrió hasta 100 °C y se descargó del reactor como un líquido incoloro transparente. Se disolvió BHT (0,4 g; 500 ppm) en el poliol caliente.

Los ejemplos 3 a 15 se prepararon mediante un procedimiento análogo al del ejemplo 1 (para los procedimientos de remanente) o del ejemplo 2 (para los procedimientos en estado fundido). Los detalles del iniciador, remanente y carga del catalizador, junto con la temperatura de la reacción, la alimentación inicial del óxido para la activación, y la composición y cantidad de la alimentación posterior del óxido, y el tiempo de alimentación se muestran en las tablas 1 y 2 (procedimiento de remanente) y tabla 3 (procedimiento en estado fundido).

Tabla 1. Detalles de la síntesis de polioles iniciados con BPA preparados mediante el procedimiento de remanente de la invención*

Ejemplo	Descripción	Iniciador (g; eq.)	Remanente (g; eq.)	Cat. (ppm)	Temp. de la reacción (°C)	Alim. inicial de óxido (g)	Alim. adicional de óxido (g)	Tiempo de alim. (min)	BHT (ppm)
Ejemplo 1	BPA hasta n.º de OH de 200 (EO al 8%)	BPA (164; 1,44)	Ej. 10 (250; 0,9)	DMC (100)	140	PO (42) EO (7)	PO (163) EO (26)	38	500
Ejemplo 3	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	BPA (100; 0,88)	Ej. 7 (200; 0,40)	DMC (100)	140	PO (40)	PO (298)	75	100
Ejemplo 4	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	BPA (140; 1,23)	Ej. 7 (140; 0,28)	DMC (100)	140	PO (40)	PO (433)	115	100
Ejemplo 5	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	BPA (166; 1,45)	Ej. 7 (71; 0,14)	DMC (100)	140	PO (40)	PO (523)	130	100
Ejemplo 6	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	BPA (140; 1,23)	Ej. 4 (140; 0,27)	DMC (100)	120	PO (40)	PO (433)	111	-
Ejemplo 8	BPA hasta n.º de OH de 56 (EO al 12,5%)	BPA (71; 0,62)	Ej. 9 (175; 0,18)	DMC (100)	130	PO (30) EO (5)	PO (448) EO (70)	111	-500
Ejemplo comparativo 11	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	BPA (100; 0,88)	Ej. 7 (200; 0,40)	KOH (3000)	120	-	PO (338)	170	100

*Excepto el ejemplo comparativo 11, que se preparó mediante un procedimiento de remanente pero utilizando un catalizador de KOH y, por tanto, no está de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Tabla 2. Detalles de la síntesis de poliésteres iniciados con BP-TMC y Br₄-BPA preparados mediante el procedimiento de remanente de la invención

<u>Ejemplo</u>	<u>Descripción</u>	<u>Iniciador (g: eq.)</u>	<u>Remanente (g: eq.)</u>	<u>Cat. (ppm)</u>	<u>Temp. de la reacción (°C)</u>	<u>Alim. inicial de óxido (g)</u>	<u>Alim. adicional de óxido (g)</u>	<u>Tiempo de alim. (min)</u>	<u>BHT (ppm)</u>
Ejemplo 12	BP-TMC propoxilado hasta n.º de OH de 56	BP-TMC (500; 3,23)	Poliol A (600; 0,61)	DMC (250)	130	PO (90)	PO (2636)	155	-
Ejemplo 14	BPA:Br ₄ -BPA (2:1 partes en peso) propoxilado hasta n.º de OH de 77	Br ₄ -BPA (33; 0,12) y BPA (67; 0,59)	Ej. 13 (200; 0,40)	DMC (200)	130	PO (25)	PO (475)	118	100
Ejemplo 15	Br ₄ -BPA propoxilado hasta n.º de OH de 45	Br ₄ -BPA (100; 0,37)	Ej. 14 (200; 0,28)	DMC (200)	130	PO (25)	PO (475)	118	100

Tabla 3. Detalles de la síntesis de los ejemplos comparativos preparados mediante un procedimiento en estado fundido

Ejemplo	Descripción	Iniciador (g; eq.)	Cat. (ppm)	Temp. de la reacción (°C)	Alim. inicial de óxido (g)	Alim. adicional de óxido (g)	Tiempo de alim. (min)	BHT (ppm)
Ej. comp. 2	BPA hasta n.º de OH de 200 (EO al 8%)	BPA (326; 2,86)	DMC (100)	165	PO (35) EO (6)	PO (373) EO (60)	87	500
Ej. comp. 7	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	BPA (4000; 35,0)	DMC (50)	165	PO (500)	PO (13.035)	180	100
Ej. comp. 9	BPA hasta n.º de OH de 56 (EO al 12,5%)	Ej. 10 (224; 0,80)	DMC (100)	130	PO (26) EO (4)	PO (1469) EO (77)	110	500
Ej. comp. 10	BPA hasta n.º de OH de 200 (EO al 8%)	BPA (326; 2,86)	DMC (100)	165	PO (35) EO (6)	PO (373) EO (60)	87	500
Ej. comp. 13	BPA:Br ₄ -BPA (2:1 partes en peso) propoxilado hasta n.º de OH de 112	Br ₄ -BPA (67; 0,25) y BPA (133; 1,16)	DMC (200)	165	PO (25)	PO (480)	120	100

Ejemplo comparativo 16: Novolak 0790 K03 propoxilada hasta un n.º de OH de 65 (en tolueno)

5 La resina Novolak 0790 K03 obtenida de Bakelite AG (100 g) y el catalizador de DMC (0,45 g, 500 ppm) se cargaron en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y se calentaron lentamente con agitación. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 130 °C (aproximadamente 30 minutos), el reactor se sometió a vacío succionando con un vacío continuo el espacio superior del reactor, y dejando que una corriente de nitrógeno fluya a través de la mezcla de reacción para mantener una presión de 34,47 kPa (0,5 psia) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se detuvo, y la válvula de vacío se cerró bloqueando el vacío en el reactor (34,47 kPa). Después se bombeó tolueno (100 g) hacia el reactor a lo largo de 60 minutos. Una carga inicial de óxido de propileno (20 g) se bombeó hacia el reactor a lo largo de 10 minutos. Después de 30 minutos, la presión del reactor disminuyó y se bombeó una segunda carga de óxido de propileno (20 g) hacia el reactor a lo largo de 10 minutos. Después de 15 minutos, la presión del reactor disminuyó y se bombeó una tercera carga de óxido de propileno (20 g) hacia el reactor a lo largo de 10 minutos. Después de 10 minutos, la presión del reactor disminuyó y se bombeó una cuarta carga de óxido de propileno (20 g) hacia el reactor. Después de varios minutos, se observó una disminución rápida en la presión del reactor, lo cual indica que el catalizador se ha activado y comienza a consumir el óxido. Se añadió la carga restante de óxido de propileno (740 g) a lo largo de aproximadamente 240 minutos. Después de haber completado la alimentación, la mezcla de reacción se agitó a 130 °C durante 60 minutos más antes de destilar al vacío (130 °C, 34,47 kPa) para eliminar el tolueno, y se descarga el producto desde el reactor. Se añadió Irganox 20 1076 (0,42 g, 500 ppm) al poliol caliente. Los datos analíticos del poliol se muestran en la tabla 6.

Ejemplo 17: Novolak 0790 K03 propoxilada hasta un n.º de OH de 75 (en el remanente del ejemplo comparativo 16)

25 El poliol del ejemplo comparativo 16 (100 g), la resina Novolak 0790 K03 obtenida de Bakelite AG (100 g) y un catalizador de DMC (0,55 g, 550 ppm) se cargaron en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y se calentaron lentamente con agitación. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 130 °C (aproximadamente 30 minutos), el reactor se sometió a vacío succionando con un vacío continuo el espacio superior del reactor, y dejando que una corriente de nitrógeno fluya a través de la mezcla de reacción para mantener una presión de 34,47 kPa (0,5 psia) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se detuvo, y la válvula de vacío se cerró bloqueando el vacío en el reactor (34,47 kPa). Una carga inicial de óxido de propileno (20 g) se bombeó hacia el reactor a lo largo de 3 minutos. La presión del reactor disminuyó rápidamente, lo cual indica que el catalizador se ha

30

5 activado y comienza a consumir el óxido. Se añadió la carga restante de óxido de propileno (540 g) a una velocidad de alimentación constante a lo largo de aproximadamente 180 minutos. Después de haber completado la alimentación, la mezcla de reacción se agitó a 130 °C durante 90 minutos más antes de destilar al vacío (30 minutos, 130 °C), y se descarga el líquido desde el reactor. Se añadió Irganox 1076 (0,37 g, 500 ppm) al poliol caliente. Los datos analíticos del poliol se muestran en la tabla 6.

Ejemplo 18: Novolak 0790 K03 propoxilada hasta un n.º de OH de 60 (en el remanente del ejemplo 17)

10 El poliol del ejemplo 17 (102,5 g), la resina Novolak 0790 K03 obtenida de Bakelite AG (102,5 g) y un catalizador de DMC (0,43 g, 420 ppm) se cargaron en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y se calentaron lentamente con agitación. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 130 °C (aproximadamente 30 minutos), el reactor se sometió a vacío succionando con un vacío continuo el espacio superior del reactor, y dejando que una corriente de nitrógeno fluya a través de la mezcla de reacción para mantener una presión de 34,47 kPa (0,5 psia) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se detuvo, y la válvula de vacío se cerró bloqueando el vacío en el reactor (34,47 kPa). Una carga inicial de óxido de propileno (20 g) se bombeó hacia el reactor a lo largo de 10 minutos. Después de varios minutos, se observó una disminución rápida en la presión del reactor, lo cual indica que el catalizador se ha activado y comienza a consumir el óxido. Se añadió la carga restante de óxido de propileno (800 g) a una velocidad de alimentación constante a lo largo de 260 minutos. Después de haber completado la alimentación, la mezcla de reacción se agitó a 130 °C durante 90 minutos más antes de destilar al vacío (30 minutos, 130 °C), y se descarga el líquido desde el reactor. Se añadió Irganox 1076 (0,5 g, 500 ppm) al poliol caliente. Los datos analíticos del poliol se muestran en la tabla 6.

20 **Ejemplo 19: Novolak 0790 K03 propoxilada hasta un n.º de OH de 55 (en el remanente del ejemplo 18)**

25 El poliol del ejemplo 18 (100 g), la resina Novolak 0790 K03 obtenida de Bakelite AG (100 g) y un catalizador de DMC (0,45 g, 450 ppm) se cargaron en un reactor de acero inoxidable equipado con un agitador mecánico y se calentaron lentamente con agitación. Cuando la temperatura del reactor alcanzó 130 °C (aproximadamente 30 minutos), el reactor se sometió a vacío succionando con un vacío continuo el espacio superior del reactor, y dejando que una corriente de nitrógeno fluya a través de la mezcla de reacción para mantener una presión de 34,47 kPa (0,5 psia) durante 30 minutos. El flujo de nitrógeno se detuvo, y la válvula de vacío se cerró bloqueando el vacío en el reactor (34,47 kPa). Una carga inicial de óxido de propileno (20 g) se bombeó hacia el reactor a lo largo de 10 minutos. Después de varios minutos, se observó una disminución rápida en la presión del reactor, lo cual indica que el catalizador se ha activado y comienza a consumir el óxido. Se añadió la carga restante de óxido de propileno (800 g) a una velocidad de alimentación constante a lo largo de 250 minutos. Después de haber completado la alimentación, la mezcla de reacción se agitó a 130 °C durante 30 minutos más antes de destilar al vacío (30 minutos, 130 °C), y se descarga el líquido desde el reactor. Se añadió Irganox 1076 (0,5 g, 500 ppm) al poliol caliente. Los datos analíticos del poliol se muestran en la tabla 6.

35 La tabla 4 muestra un resumen de la descripción y propiedades analíticas de polioles iniciados con bisfenol A preparados según la invención, junto con ejemplos comparativos preparados mediante un procedimiento en estado fundido que no está de acuerdo con la invención.

La tabla 5 proporciona datos similares para polioles preparados utilizando bisfenol TMC y tetrabromo-BPA o una combinación de tetrabromo-BPA y BPA como iniciador.

40 La tabla 6 proporciona una descripción y las propiedades analíticas para polioles preparados utilizando resinas de fenol-formaldehído como iniciadores.

Tabla 4. Poliéster iniciados con BPA preparados mediante el procedimiento de remanente de la presente invención y ejemplos comparativos preparados mediante un procedimiento en estado fundido o un procedimiento de remanente utilizando un catalizador de KOH

Ejemplo	Descripción del producto	Remanente o fundido	% en peso de iniciador en remanente	Temp. de reacción, °C	Catalizador (ppm)	n.º de OH (exp)	Visc. (cks)	Pn	Pico de PM	PDI**
Ejemplo 1	BPA hasta n.º de OH de 200 (EO al 8%) (producto a producto)	Remanente	40	140	DMC (100)	200,5	4362	571	585	1,03
Ejemplo comp. 2	BPA hasta n.º de OH de 200 (EO al 8%)	Fundido	-	160	DMC (100)	199,0	4334	578	588	1,03
Ejemplo 3	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112 (producto a producto)	Remanente	33	140	DMC (100)	114,0	1317	852	812	1,03
Ejemplo 4	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112 (producto a producto)	Remanente	50	140	DMC (100)	109	1257	884	861	1,03
Ejemplo 5	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112 (producto a producto)	Remanente	70	140	DMC (100)	109	1229	889	874	1,02
Ejemplo 6	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112 (producto a producto)	Remanente	50	120	DMC (100)	109,0	1259	856	887	1,04
Ejemplo comp. 7	BPA propoxilado hasta n.º de OH de 112	Fundido	-	165	DMC (50)	115,0	1243	847	829	1,03
Ejemplo 8	BPA hasta n.º de OH de 56 (EO al 1,25%) (producto a producto)	Remanente	29	130	DMC (100)	55,5	824	1821	1756	1,05
Ejemplo comp. 9	BPA hasta n.º de OH de 56 (EO al 12,5%)	Fundido	-	130	DMC (100)	56,4	830	1721	1694	1,04
Ejemplo	BPA hasta n.º de OH de	Fundido	-	160	DMC (100)	200	4911	563	560	1,02

Tabla 5. Poliéter poliolles iniciados con bisfenol TMC y tetrabromobisfenol A preparados a través del procedimiento de remanente de una sola etapa de la presente invención y un ejemplo comparativo

Ejemplo	Descripción del producto	Remanente o fundido	% en peso de iniciador en remanente	Temp. de reacción, °C	Catalizador (ppm)	n.º de OH (exp)	Visc. (cks)	Pn	Pico de PM	PDI**
Ejemplo 12	BP-TMC propoxilado hasta n.º de OH de 56	Remanente	45	130	DMC (250)	56,2	1638	1524	1435	1,07
Ejemplo comp. 13	BPA:Br ₄ -BPA (2:1 partes en peso) propoxilado hasta n.º de OH de 112	Fundido	-	165	DMC (200)	112	1664	842	850	1,05
Ejemplo 14	BPA:Br ₄ -BPA (2:1 partes en peso) propoxilado hasta n.º de OH de 77	Remanente	33	130	DMC (200)	75,8	1112	1227	1226	1,05
Ejemplo 15	Br ₄ -BPA propoxilado hasta n.º de OH de 45	Remanente	33	130	DMC (200)	43,6	1392	1879	1846	1,07

Tabla 6. Poliéster polioles preparados mediante la alcoxilación de resinas de fenol-formaldehído preparadas mediante el procedimiento de remanente de la invención

Ejemplo	Descripción del producto	Remanente o fundido	% en peso de iniciador en remanente	Temp. de reacción, °C	Catalizador (ppm)	n.º de OH (exp)	Visc. (cks)	Pn	Pico de PM	PDI**
Ejemplo comp. 16	Novolak 0790 K03 propoxilada hasta n.º de OH de 65 (en tolueno)	Tolueno	-	130	450	64,5	4341	5232	4611	1,98
Ejemplo 17	Novolak 0790 K03 propoxilada hasta n.º de OH de 70	Remanente	50	130	550	77	4893	4139	4932	2,02
Ejemplo 18	Novolak 0790 K03 propoxilada hasta n.º de OH de 60	Remanente	50	130	420	62,4	4041	5118	4968	1,99
Ejemplo 19	Novolak 0790 K03 propoxilada hasta n.º de OH de 55	Remanente	50	130	450	55,4	3786	5845	5451	2,04

Los ejemplos 1, 3-6 y 8 se prepararon según la invención e indican que los poliéter polioles iniciados con bisfenol A pueden prepararse mediante un procedimiento de remanente de una sola etapa catalizado por DMC con una distribución de PM y una viscosidad similares a las obtenidas mediante un procedimiento a mayor temperatura utilizando BPA en estado fundido. La temperatura de la reacción y el porcentaje en peso del iniciador de BPA en el remanente varían desde 120 °C a 140 °C y 33-70% en peso, respectivamente, sin causar perjuicio al producto. Los ejemplos comparativos 2, 7, 9 y 10 indican que la carga de la cantidad completa de iniciador sin remanente y el calentamiento por encima del punto de fusión del iniciador (es decir, un procedimiento en estado fundido) produce productos con propiedades similares a los productos preparados según la invención. El ejemplo comparativo 11 indica que la utilización de un catalizador de KOH convencional con el procedimiento de remanente, en lugar de un catalizador de DMC, produce un producto con propiedades reducidas (es decir, distribución de PM bimodal amplia y mayor viscosidad) que los productos preparados según el procedimiento de remanente de la presente invención con el catalizador de DMC.

El ejemplo 12 ilustra la preparación de un poliéter polioliol iniciado con bisfenol TMC utilizando el procedimiento de la invención. Los ejemplos 14 y 15 ilustran la preparación de poliéter polioles iniciados con una mezcla de tetrabromobisfenol A y bisfenol A (ejemplo 14) o iniciados con tetrabromobisfenol A (ejemplo 15) utilizando el procedimiento de la presente invención. El ejemplo comparativo 13 ilustra la preparación de un poliéter polioliol iniciado con una mezcla de tetrabromobisfenol A y bisfenol A utilizando un procedimiento en estado fundido a mayor temperatura y no está de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Los ejemplos 17-19 ilustran el uso del procedimiento de remanente de la presente invención para preparar poliéter polioles utilizando resinas de fenol-formaldehído como iniciadores. El ejemplo comparativo 16 indica que un procedimiento basado en un disolvente (no según la invención) produce un material con propiedades similares, pero requiere la adición y la eliminación de un disolvente volátil.

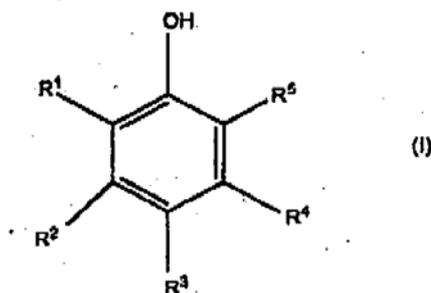
REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento en una sola etapa de producción de un poliol que contiene polioxilalquileno que tiene unos pesos equivalentes de 150 a 6000 y una funcionalidad de 2 a 8, que comprende:

(1) mezclar:

5 (a) del 1% al 70% en peso de un compuesto orgánico que tiene una funcionalidad de 2 a 8, un peso equivalente de 35 a 575, y que comprende el producto de la condensación de:

(i) un mono- o polifenol sustituido o no sustituido que se corresponde con la estructura:

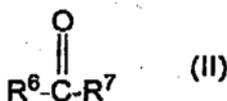


en la que:

10 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o cualquiera de dos grupos R adyacentes pueden tener un total combinado de 2 a 4 átomos de carbono y formar un anillo condensado con la estructura básica y que puede estar opcionalmente sustituido; con la condición de que al menos uno de R^1 , R^3 o R^5 represente siempre un átomo de hidrógeno;

con:

(II) un compuesto que se corresponde con la estructura:



en la que:

20 R^6 y R^7 representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o R^6 y R^7 forman un anillo que tiene de 5 a 7 átomos de carbono en el anillo, estando el anillo sustituido o no sustituido;

y

(b) del 30% al 99% en peso de un componente hidroxilo-funcional que tiene un peso equivalente de 100 a 6000, y una funcionalidad de 2 a 8,

en el que la suma de los porcentajes en peso de (a) y (b) asciende al 100% en peso de la mezcla formada en (1);

30 y

(2) alcoxilar la mezcla de (1) con:

(c) uno o más óxidos de alquileno;

en presencia de:

(d) uno o más catalizadores de cianuro de metal doble;

en el que (b) comprende el producto de la reacción de:

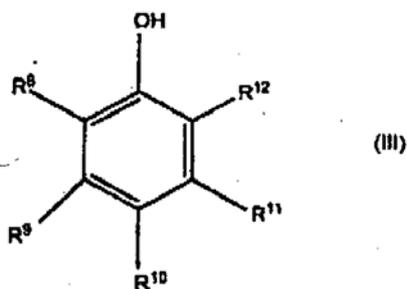
(1) un iniciador que tiene una funcionalidad de 2 a 8, y un peso equivalente de 35 a 575,

con:

5 (2) uno o más óxidos de alquileo; y

en el que (b)(1) comprende el producto de la condensación de:

(i) un mono- o polifenol sustituido o no sustituido que se corresponde con la estructura:



en la que:

10 R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un átomo de halógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o cualquiera de dos grupos R adyacentes pueden tener un total combinado de 2 a 4 átomos de carbono y formar un anillo condensado con la estructura básica y que puede estar opcionalmente sustituido; con la condición de que al menos uno de R^1 , R^3 o R^6 represente siempre un átomo de hidrógeno;

15

con:

(II) un compuesto que se corresponde con la estructura:



en la que:

20 R^{13} y R^{14} representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical cicloalifático que tiene de 3 a 7 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical arilo que tiene 6 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, un radical aralquilo que tiene de 7 a 20 átomos de carbono y que puede estar sustituido o no sustituido, o R^6 y R^7 forman un anillo que tiene de 5 a 7 átomos de carbono en el anillo, estando el anillo sustituido o no sustituido.

25

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que (a) dicho compuesto orgánico es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-(1-metiletiliden)bis[2,6-dibromofenol] y una resina Novolak.

30 3.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que (b)(1) dicho iniciador comprende un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-(1-metiletiliden)bis[2,6-dibromofenol] y una resina Novolak.

4.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que está presente del 10% al 70% en peso de (a) dicho compuesto orgánico, y está presente del 30% al 90% en peso de (b) dicho compuesto hidroxilo-funcional, ascendiendo la suma de los porcentajes en peso de (a) y (b) al 100% en peso de la mezcla formada en (1).

- 5.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el polioli que contiene polioxiálquileo resultante tiene un peso equivalente de 280 a 2000, y una funcionalidad de 2 a 4.
- 6.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que (a) dicho compuesto orgánico tiene un peso equivalente de 70 a 280, y una funcionalidad de 2 a 4.
- 5 7.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que (b) dicho componente hidroxilo-funcional tiene un peso equivalente de 150 a 6000, y una funcionalidad de 2 a 4.
- 8.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, en la estructura (I), cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 representan cada uno un átomo de hidrógeno, o R^1 y R^5 representan cada uno un átomo de halógeno, y R^2 , R^3 y R^4 representan cada uno un átomo de hidrógeno; y en la estructura (II), R^6 y R^7 representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.
- 10 9.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, en la estructura (III), cualquiera de R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} representan cada uno un átomo de hidrógeno, o R^8 y R^{12} representan cada uno un átomo de halógeno, y R^9 , R^{10} y R^{11} representan cada uno un átomo de hidrógeno; y en la estructura (IV), R^{13} y R^{14} representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.
- 15 10.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que (c) dichos uno o más óxidos de alquileo se seleccionan del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas.
- 11.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que (b)(2) dichos uno o más óxidos de alquileo se seleccionan del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas.
- 20 12.- Un procedimiento en una sola etapa para la producción de poliéter polioles iniciados con 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano que tienen un peso equivalente de aproximadamente 150 a aproximadamente 6000, que comprende:
- (1) mezclar:
- (a) de aproximadamente 1% a aproximadamente 70% en peso de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano,
- con:
- 25 (b) de aproximadamente 30% a aproximadamente 99% en peso de un poliéter polioli iniciado con 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano que tiene un peso equivalente de aproximadamente 150 a 6000;
- (2) alcoxilar la mezcla de (1) con:
- (c) uno o más óxidos de alquileo,
- en presencia de:
- 30 (d) uno o más catalizadores de cianuro de metal doble.