

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 235**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2012 E 12711522 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2691440**

54 Título: **Método para producir polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta usando catálisis de superácido y cianuro de metal doble**

30 Prioridad:

31.03.2011 US 201161470003 P

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

29.06.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**SHUTOV, PAVEL, L.;
VAN DER WAL, HANNO, R.;
MASY, JEAN-PAUL y
BABB, DAVID, A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 539 235 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

Método para producir polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta usando catálisis de superácido y cianuro de metal doble

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para la producción de polioles de poliéter de cadena corta usando catálisis de superácido y cianuro de metal doble.

Antecedentes de la invención

- 10 Los polioles de poliéter se producen mediante la polimerización de un óxido de alquileo en presencia de un compuesto iniciador. El compuesto iniciador tiene uno o más grupos funcionales en los que el óxido de alquileo puede reaccionar para comenzar a formar las cadenas del polímero. Las principales funciones del compuesto iniciador son proporcionar control del peso molecular y establecer el número de grupos hidroxilo que tendrá el poliol de poliéter.

- 15 Los polioles de poliéter son una materia prima clave para la producción de poliuretanos. Los polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta son particularmente adecuados para la producción de espuma rígida de poliuretano y por lo tanto a veces se denominan como polioles de poliéter rígidos. Los polioles de poliéter para aplicaciones rígidas usan compuestos iniciadores de alta funcionalidad tales como sacarosa y sorbitol. Los polioles de poliéter rígidos tienen típicamente pesos moleculares equivalentes de hidroxilo (HEW, del inglés hydroxyl equivalent molecular weight) por debajo de 300 Da. Los polioles de poliéter para aplicaciones rígidas se producen típicamente mediante una adición catalítica de óxido de propileno sobre compuestos iniciadores de alta funcionalidad hasta que se alcanza el peso molecular deseado. Los polioles de poliéter rígidos, extendidos con óxido de propileno, están por lo general terminados con grupos hidroxilo secundarios. Además de las aplicaciones de espuma rígida de poliuretano, los polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta también encuentran utilidad en la producción de revestimientos, adhesivos, selladores, y elastómeros (denominados colectivamente como aplicaciones CASE, del inglés coatings, adhesives, sealants and elastomers).

- 25 Los polioles de poliéter rígidos convencionales se han producido en un modo semi-discontinuo con el uso de catalizadores homogéneos básicos, tales como sales básicas, hidróxidos y alcóxidos de metales del Grupo I y del Grupo II de la Tabla Periódica, y aminas alifáticas y aromáticas. La cinética de la alcoxilación de catálisis básica es relativamente lenta, las tasas de rendimiento son relativamente bajas, y el procedimiento requiere alta carga de catalizador. Como consecuencia, la mayoría de los productos catalizados por base requieren de una etapa de acabado, por ejemplo, eliminación del catalizador del poliol producido. La etapa de acabado añade tiempo y costes adicionales a la producción de un poliol de poliéter polifuncional de cadena corta.

- 35 Los tiempos de ciclo del procedimiento para polioles rígidos son típicamente largos lo que resulta en altos costos y baja productividad del reactor. No existe procedimiento alimentado de forma continua para la producción de polioles rígidos. La alcoxilación catalizada por catalizador de cianuro de metal doble (DMC, del inglés double-metal cyanide) se ha mostrado que aumenta la capacidad de los principios activos. Además, los catalizadores de DMC altamente activos, usados a niveles suficientemente bajos no requieren de la etapa de eliminación, lo que reduce aún más los tiempos de ciclo y los gastos de capital. Los catalizadores de DMC tienen el potencial de permitir procedimientos de producción de poliol de cadena corta alimentados de forma continua con una mucha más alta productividad en comparación con un procedimiento semi-discontinuo convencional.

- 40 Sin embargo, el uso de un catalizador de DMC para la producción de polioles de poliéter polifuncionales rígidos se ha limitado debido a la sensibilidad aumentada del catalizador a especies de fuerte coordinación de bajo peso molecular, particularmente en presencia de compuestos iniciadores que tienen dos grupos hidroxilo en una posición 1,2- o 1,3-. Cuando se usa con tales compuestos iniciadores, los catalizadores de DMC son difíciles de activar y desarrollan un comportamiento lento. Por ejemplo, la cinética de alcoxilación con DMC en compuestos iniciadores de alta funcionalidad es particularmente lenta en el intervalo de 20 a 60 Da de pesos equivalentes de hidroxilo (HEW). Además, cuando se usan con compuestos iniciadores de alta funcionalidad, los catalizadores de DMC tienden a desactivarse con el tiempo, a menudo antes de que se complete la polimerización. Para asegurar la polimerización completa, se requieren altos niveles de catalizador. Estas limitaciones reducen en gran medida la aplicabilidad práctica de los catalizadores de DMC para la producción de polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta.

- 50 Por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de número USP 6.482.993 describe el uso de la catálisis de triflato de itrio sin etapa de acabado y con etapa de acabado de KOH para preparar propoxilatos oligoméricos de trimetilol propano, que luego se propoxilan con catálisis de DMC para producir trioles de polioles de poliéter flexibles con HEW de más de 1.000 Da. El Documento de Patente de los EE.UU. de número USP 7.723.465, el Documento de Patente de número WO 1998003571 y el Documento de Patente de número WO 1999014258 también describen una enfoque catalizado de KOH/DMC a polioles de poliéter triol flexibles basados en glicerina tanto por procedimientos alimentados de forma semi-continua y continua. Sin embargo, estas patentes sólo describen productos con funcionalidades 2-3 y HEW fuera del intervalo rígido. Ejemplos adicionales de catálisis de alcoxilación superácida son, por ejemplo, la monoetoxilación de n-butanol, véanse los Documentos de Patente de números WO

200243861 y WO 2008134390. Para ejemplos de sal de metal de una monoetoxilación catalizada por superácido de n-butanol véase el Documento de Patente de los EE.UU. de número US 4.543.430.

Alternativamente, se pueden usar catalizadores superácidos para la producción de polioles de poliéter rígidos para lograr tasas de rendimiento del reactor significativamente más altas y sin necesidad de la etapa de eliminación del catalizador. Sin embargo, los superácidos no proporcionan una polimerización regioselectiva del PO y por lo general producen aproximadamente cantidades iguales de propoxilatos acabados con OH primarios y secundarios. Debido a esto, los propoxilatos de polioles rígidos, producidos con catálisis superácida, no son adecuados para las formulaciones rígidas actuales que se basan principalmente en polioles acabados con hidroxilos secundarios. La reactividad de los hidroxilos primarios frente a los isocianatos es, en promedio, 3,3 veces mayor en comparación con la de los hidroxilos secundarios. Esto daría lugar a la necesidad de reformular toda la formulación o al menos a ajustar el paquete del catalizador. Otro problema con la catálisis superácida es la formación de subproductos cíclicos volátiles. Las impurezas volátiles formadas incluyen cantidades significativas de aldehídos tóxicos y altamente olorosos, dioxanos sustituidos y dioxolanos.

Existe una necesidad de un procedimiento para preparar polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta con un tiempo de ciclo mejorado (por ejemplo, reducido) en comparación con los procedimientos catalizados por bases semi-discontinuos convencionales. Además, existe una necesidad de un procedimiento alimentado de forma continua y/o semi-discontinuo para preparar polioles de poliéter de cadena corta polifuncionales que no requiera de una etapa de acabado.

Resumen de la invención

El objeto de la presente invención está definido únicamente por las reivindicaciones 1-5 que se adjuntan. En consecuencia, la presente invención proporciona un método de este tipo para la producción de polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta con tiempo de ciclo mejorado que comprende las etapas de: (i) obtener al menos un compuesto iniciador alcoxilado oligomérico por reacción de: (i.a) al menos un compuesto iniciador que comprende entre 3 y 9 grupos hidroxilo en donde dicho compuesto iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo (HEW) de desde 22 a 90 Da; (i.b) al menos un óxido de alquileno en presencia de; (i.c) un catalizador superácido en una cantidad de desde 5 a 500 ppm con relación a la cantidad de compuesto iniciador alcoxilado oligomérico a producir; y (i.d) a una temperatura de reacción de desde 60 °C a 180 °C; en donde el compuesto iniciador alcoxilado oligomérico resultante tiene un HEW de desde 60 a 200 Da; y (ii) convertir dicho compuesto iniciador alcoxilado oligomérico en un poliol de poliéter de cadena corta sin eliminar el catalizador superácido por reacción de: (ii.a) el compuesto iniciador alcoxilado oligomérico con; (ii.b) al menos un óxido de alquileno en presencia de; (ii.c) al menos un catalizador de cianuro de metal doble (DMC), en donde la concentración del catalizador de DMC es de 10 a 10.000 ppm con relación a la cantidad de poliol de poliéter de cadena corta a producir; y (ii.d) a una temperatura de reacción de desde 90 °C a 180 °C; en donde el poliol de poliéter de cadena corta resultante tiene un HEW de desde 90 a 400 Da.

En una realización preferida del método descrito anteriormente en la presente invención, el compuesto iniciador es trimetilolpropano, glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, eritritol, xilitol, sorbitol, maltitol, sacarosa, dextrosa, azúcar invertido, almidón degradado, celulosa degradada, hidrolizados de almidón hidrogenado, un policondensado aromático de Mannich, o mezclas de los mismos.

En una realización preferida del método descrito anteriormente en la presente invención, el superácido es ácido sulfónico fluorado, un ácido perfluoroalquilsulfónico, ácido fluoroantimónico (HSbF₆), carborano superácido (HCHB₁₁Cl₁₁), ácido perclórico (HClO₄), ácido tetrafluorobórico (HBF₄), ácido hexafluorofosfórico (HPF₆), trifluoruro de boro (BF₃), pentafluoruro de antimonio (SbF₅), pentafluoruro de fósforo (PF₅), un oxihidróxido de metal sulfatado, un oxisilicato de metal sulfatado, un óxido de metal superácido, un ácido de Lewis soportado, unos ácidos de Brønsted soportados, unas zeolitas, un catalizador ácido heterogéneo, unos polímeros perfluorados de intercambio de iones (PFIEP, del inglés perfluorinated ion exangüe polymers), o mezclas de los mismos, más preferiblemente, el superácido es ácido trifluorometanosulfónico (triflico) (CF₃SO₃H), ácido fluorosulfónico (HSO₃F), ácido fluoroantimónico, ácido Mágico (FSO₃H-SbF₅), o mezclas de los mismos.

En una realización preferida del método descrito anteriormente en la presente invención, la catálisis de cianuro de metal doble se representa por la fórmula:



en donde

M y M³ son cada uno metales;

M¹ es un metal de transición diferente de M,

X representa independientemente un grupo distinto de cianuro que se coordina con el ion M¹; M² es un metal de transición;

A representa un anión;

b, c y d son números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro;

r es de 4 a 6;

t es de 0 a 2;

5 x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal $M^3_xA_y$; y

n es cero o un número entero positivo;

más preferiblemente:

M y M^3 son independientemente un ión metálico seleccionado de Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} , o Cr^{+3} ;

10 M^1 y M^2 son independientemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} , V^{+5} , Ni^{+2} , Pd^{+2} , o Pt^{+2} ;

A es cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato tal como metanosulfonato, un arilensulfonato tal como p-toluensulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) o un carboxilato de C_{1-4} ;

15 r es 4, 5 o 6; y

t es 0 o 1.

Un catalizador de cianuro de metal doble particularmente preferido es un catalizador de hexacianocobaltato de zinc complejoado con t-butanol.

20 Otra realización de la presente invención es una espuma de polímero de poliuretano preparado a partir de una formulación que comprende un poliol de poliéter de cadena corta preparado por el método descrito anteriormente en la presente invención, preferiblemente una espuma de aislamiento de poliuretano rígido.

Descripción detallada de las realizaciones

El primer material de partida para el procedimiento de la invención es un compuesto iniciador polifuncional de bajo peso molecular. Compuestos iniciadores de bajo peso molecular adecuados tienen de 3 a 9 grupos hidroxilo, preferiblemente de 3 a 8 grupos hidroxilo y un peso equivalente de hidroxilo (HEW) de desde 22 a 90 Da, preferiblemente de 27 a 42 Da. Ejemplos de compuestos iniciadores de bajo peso molecular adecuados son polioles polifuncionales tales como: trimetilolpropano, glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, eritritol, xilitol, sorbitol, maltitol, sacarosa, dextrosa, azúcar invertido, almidón/celulosa degradados, hidrolizados de almidón hidrogenado o policondensados aromáticos de Mannich. Los compuestos iniciadores de bajo peso molecular se pueden usar individualmente o como una mezcla de dos o más.

El segundo material de partida, es decir, el agente de alcoxilación que se denomina en la presente invención como el componente epoxi, se puede seleccionar a partir de compuestos epoxis, o de combinaciones de tales compuestos, que son capaces de reaccionar con un compuesto iniciador de bajo peso molecular, para formar compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos. Compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos adecuados para su uso en la presente invención son polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta con funcionalidad en el intervalo de 3 a 9 y pesos equivalentes de hidroxilo en el intervalo de 60 a 200 Da. En ciertas realizaciones el componente epoxi se selecciona de óxido de etileno (EO, del inglés ethylene oxide), óxido de propileno (PO, del inglés propylene oxide), óxido de butileno, óxido de 1-octeno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, éter de glicidilo, y combinaciones de los mismos. En esta realización se pueden usar además compuestos epoxis superiores, con números de átomos de carbono, por ejemplo, de 9 a 16.

El primer catalizador para el procedimiento de la invención para producir un compuesto iniciador alcoxilado oligomérico es un catalizador superácido. Los catalizadores superácidos son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, véanse los Documentos de Patente de los EE.UU. de números USP 6.989.432 y USP 5.304.688 que se incorporan a la presente invención como referencia en su totalidad. Los métodos de medición de la superacidez y la definición de un superácido como se usa en la presente invención se proporcionan en el Documento de Patente de los EE.UU. de número USP 5.304.688. Catalizadores superácidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos sulfónicos fluorados, por ejemplo ácido Mágico (FSO_3H-SbF_5) y ácido fluorosulfónico (HSO_3F), ácido trifluorometanosulfónico (tríflico) (HSO_3CF_3), otros ácidos perfluoroalquilsulfónicos, ácido fluoroantimónico ($HSbF_6$), carborano superácido ($HCHB_{11}Cl_{11}$), ácido perclórico ($HClO_4$), ácido tetrafluorobórico (HBF_4), ácido hexafluorofosfórico (HPF_6), trifluoruro de boro (BF_3), pentafluoruro de antimonio (SbF_5), pentafluoruro de fósforo (PF_5), un oxihidróxido de metal sulfatado, un oxisilicato de metal sulfatado, un óxido de metal superácido, ácidos de Lewis o de Brønsted soportados, y varias zeolitas y catalizadores ácidos heterogéneos, polímeros

perfluorados de intercambio iónico (PFIEP), tales como los productos PFIEP de NAFION™, una familia de polímeros de ácidos sulfónicos perfluorados (disponible comercialmente de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (en lo sucesivo, DuPont)), o una mezcla de los mismos.

- 5 Superácidos particularmente adecuados para su uso en la presente invención son los superácidos próticos. Superácidos próticos comercialmente disponibles incluyen ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), también conocido como ácido triflico, ácido fluorosulfónico (FSO_3H), y ácido fluoroantimónico, todos al menos mil veces más fuertes que el ácido sulfúrico. Los superácidos próticos más fuertes se preparan por la combinación de dos componentes, un ácido fuerte de Lewis y un ácido fuerte de Brønsted.

Un superácido prótico preferido es el ácido trifluorometanosulfónico.

- 10 La cantidad preferida de superácido a usar depende de muchos factores, incluyendo la velocidad de reacción deseada, el tipo y la cantidad de compuesto iniciador usado, el tipo de catalizador, la temperatura de reacción, y otras consideraciones. Preferiblemente, en la presente invención, el superácido se usa a un nivel catalítico en un intervalo de 5 ppm a 500 ppm, basado en el peso del compuesto iniciador alcoxilado oligomérico a producir. Preferiblemente, el superácido se usa a un nivel catalítico por debajo de 200 ppm, preferiblemente por debajo de 100 ppm, más preferiblemente por debajo de 50 ppm, aún más preferiblemente por debajo de 30 ppm, basado en la cantidad del compuesto iniciador alcoxilado oligomérico a producir. Preferiblemente, el superácido se usa a un nivel catalítico de desde 5 ppm, preferiblemente igual o superior a 10 ppm, y más preferiblemente igual o superior a 15 ppm, basado en el peso del compuesto iniciador alcoxilado oligomérico. Preferiblemente, el catalizador superácido se usa en una cantidad catalítica de desde 15 a 25 ppm, basado en la cantidad del compuesto iniciador alcoxilado oligomérico a producir. El nivel de superácido empleado se puede ver afectado por el nivel de impurezas básicas contenidas en el compuesto iniciador usado en el procedimiento de la presente invención.

- 25 La alcoxilación catalizada por el catalizador superácido procede en el intervalo de temperatura de 60 a 180 °C, preferiblemente en el intervalo de 80 a 130 °C, de forma particular preferiblemente de 90 a 100 °C, a presiones totales de 1 a 7 bar. El procedimiento se puede llevar a cabo sin disolvente o en un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo tolueno o xileno. Si el disolvente usado en el procedimiento no es inerte frente a cualquiera de los componentes presentes en la mezcla de reacción, tales como el tetrahidrofurano (THF), éste se puede copolimerizar de forma no deseada e incorporarse en las cadenas crecientes del poliol de poliéter junto con el componente epoxi. La cantidad de disolvente es convencionalmente del 10 al 50 % en peso. La reacción se realiza preferiblemente sin disolvente.

- 30 Los tiempos de reacción para la alcoxilación están en el intervalo desde unos pocos minutos a varias horas.

Los pesos equivalentes de hidroxilo (HEW) de los compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos producidos por el catalizador superácido están en el intervalo entre 60 a 200 Daltons (Da), preferiblemente en el intervalo entre 60 a 90 Da.

- 35 El procedimiento de alcoxilación se puede llevar a cabo en un procedimiento de forma continua, discontinuo o semi-discontinuo.

- Los compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos producidos según la invención se pueden ampliar directamente, es decir sin la necesidad de refinar y eliminar el catalizador superácido, por medio de un segundo catalizador, preferiblemente un catalizador de cianuro de metal doble (DMC), para producir polioles de poliéter de cadena corta con mayor HEW y funcionalidad hidroxilo predominantemente secundaria; en la presente invención, predominantemente se define como mayor del 50 por ciento, preferiblemente mayor del 75 por ciento, y más preferiblemente mayor del 90 por ciento. Si se desea, primero se pueden eliminar las fracciones altamente volátiles del compuesto iniciador alcoxilado oligomérico por destilación con arrastre de vapor a vacío a temperatura elevada. El catalizador superácido residual se desactiva preferiblemente por una adición de cantidades equimolares de una base adecuada, tales como sales de metales básicos (acetato de potasio, carbonato de potasio, fosfato de potasio, etc.), hidróxidos (hidróxido de potasio, hidróxido de sodio), aminas (trietilamina, imidazol), y similares. Los catalizadores de cianuro de metal doble son a menudo altamente activos, tienen áreas superficiales relativamente elevadas, típicamente dentro del intervalo de desde 50 a 200 metros cuadrados por gramo (m^2/g), y pueden producir polioles de poliéter, en particular, con una baja insaturación en comparación con polioles similares producidos usando catálisis básica (hidróxido de potasio, KOH). Los catalizadores se pueden usar para hacer una variedad de productos poliméricos, incluyendo poliéter, poliéster y polioles de poliéter-éster.

- Las dos etapas de la alcoxilación, por ejemplo, la primera etapa que usa un catalizador superácido y la segunda etapa que usa un catalizador de DMC, se pueden realizar por separado (de forma temporal y/o espacial, es decir, en diferentes recipientes de reacción) o de forma secuencial, a veces referida como una "reacción de múltiples etapas en un único recipiente".

- 55 Catalizadores de cianuro de metal doble adecuados incluyen los descritos, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números USP 3.278.457; USP 3.278.458; USP 3.278.459; USP 3.404.109; USP 3.427.256; USP 3.427.334; USP 3.427.335; y USP 5.470.813, cada uno de los cuales se incorpora en la presente

invención por referencia en su totalidad. Algunos catalizadores de DMC adecuados se pueden representar por la fórmula:



- 5 en donde M y M^3 son cada uno metales; M^1 es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo distinto de cianuro que se coordina con el ión M^1 ; M^2 es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro; r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal $M^3_xA_y$, y n es cero o un número entero positivo.

- 10 M y M^3 son cada uno preferiblemente un ión metálico seleccionado del grupo que consiste en Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} y Cr^{+3} , siendo Zn^{+2} preferido. M^1 y M^2 son preferiblemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} , V^{+5} , Ni^{+2} , Pd^{+2} y Pt^{+2} . Entre los anteriores, se prefieren aquellos con un estado de oxidación tres positivo. Co^{+3} y Fe^{+3} son aún más preferidos y Co^{+3} es el más preferido.

- 15 Aniones A adecuados incluyen haluros tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato tal como metanosulfonato, un arilensulfonato tal como p-toluensulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilado de C_{1-4} . El ion cloruro es especialmente preferido.

r es preferiblemente 4, 5 o 6, preferiblemente 4 o 6, y lo más preferiblemente 6; t es preferiblemente 0 o 1, lo más preferiblemente 0.

En la mayoría de los casos, r + t será igual a seis.

- 20 Un tipo adecuado de catalizador de DMC es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc. Un tipo especialmente preferido de catalizador de DMC está complejado con t-butanol, por ejemplo un catalizador de hexacianocobaltato de zinc complejado con t-butanol.

- 25 Los compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos con 3 a 9 grupos hidroxilo, que previamente se han producido a partir de los compuestos iniciadores de bajo peso molecular indicados anteriormente por medio de catálisis por un superácido sin la eliminación del catalizador, y que tienen HEW de entre 60 y 200 Da, se pueden usar individualmente o como una mezcla.

- 30 El procedimiento de alcoxilación, catalizado por los catalizadores de DMC altamente activos, de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos que contienen átomos de hidrógeno activos transcurre generalmente a temperaturas de 80 a 220 °C, preferiblemente en el intervalo de 140 hasta 180 °C, de forma particular preferiblemente a temperaturas de 150 a 180 °C. La reacción se puede realizar a presiones totales de 0,1 a 7 bar. La alcoxilación se puede llevar a cabo sin disolvente o en un disolvente orgánico inerte, tal como por ejemplo tolueno o xileno. La cantidad de disolvente es convencionalmente del 10 al 50 % en peso con relación a la cantidad del polioli de poliéter a producir. La reacción se realiza preferiblemente sin disolvente.

- 35 La concentración de catalizador de DMC es 10.000 ppm o inferior, preferiblemente 1.000 ppm o inferior, de forma particular preferiblemente 200 ppm o inferior, en cada caso con relación a la cantidad del polioli de poliéter de cadena corta a producir. La concentración del catalizador de DMC es 10 ppm o mayor, preferiblemente 20 ppm o mayor, más preferiblemente 50 ppm, en cada caso con relación a la cantidad del polioli de poliéter de cadena corta a producir. Preferiblemente, el intervalo de catalizador de DMC está entre 50 a 200 ppm basado en el peso del polioli de poliéter de cadena corta a producir.

- 40 A estas concentraciones bajas de catalizador, no es necesario refinar el producto. Para su uso en aplicaciones de poliuretano, es posible prescindir de la etapa de eliminación del catalizador del polioli sin que exista cualquier impacto negativo en la calidad del producto.

Los tiempos de reacción para la alcoxilación usando el catalizador de DMC están en el intervalo de una hora a unos pocos días, preferiblemente a unas pocas horas.

- 45 Los HEW de los polioles de poliéter de cadena corta producidos usando el procedimiento según la invención están en el intervalo de 80 a 400 Da, preferiblemente en el intervalo de 90 a 350 Da, de forma particular preferiblemente en el intervalo de 110 a 300 Da.

La alcoxilación se puede llevar a cabo en un procedimiento de forma continua, discontinuo o semi-discontinuo.

- 50 Los catalizadores de DMC altamente activos generalmente requieren de un tiempo de inducción de unos pocos minutos a varias horas. Se introduce la carga inicial de óxido de alquileo en el reactor, se cierra el reactor y se mantiene en condiciones de reacción hasta que se observa una caída acelerada de la presión del reactor, acompañada por una reacción exotérmica. Esta caída acelerada de la presión es indicativa de la activación del catalizador de DMC. Durante el período de inducción no se añade óxido de alquileo adicional al reactor, por lo que la productividad del procedimiento y el tiempo de ciclo del procedimiento resultantes se ven afectados

negativamente por este período de espera. Se conocen varios parámetros de funcionamiento para mitigar el riesgo de una mala activación del catalizador, e incluyen la reducción del contenido de agua en la mezcla de partida, y la eliminación de la alcalinidad residual a través de la adición de ácido, típicamente ácido fosfórico.

- 5 El uso de compuestos iniciadores polifuncionales alcoxilados oligoméricos permite el uso de la catálisis de DMC selectiva y altamente activa para la producción de polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta en un modo semi-discontinuo o continuo.

- 10 Los compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos de la presente invención obtenidos por catálisis con un catalizador superácido contienen deseablemente poca o ninguna alcalinidad residual debido a que la alcalinidad podría afectar negativamente la actividad del catalizador de DMC. Dichos compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos, obtenidos según la invención por catálisis con un catalizador superácido, traen consigo una reducción del tiempo de ciclo diferente (por lo menos del 25 %), en comparación con el uso de los correspondientes compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos producidos por catálisis con metal alcalino y refino convencional (neutralización, filtración, secado, etc.).

- 15 Al mismo tiempo, el uso de los compuestos iniciadores alcoxilados oligoméricos producidos por catálisis con el catalizador superácido, permite el uso de la misma configuración de reactor para ambas etapas catalíticas con superácido y con DMC del procedimiento, lo que es particularmente adecuado para un procedimiento de producción semi-discontinuo. Esto puede resultar en la reducción de los tiempos totales de ciclo de reacción en al menos del 50 %. De esta manera, el acortamiento de los tiempos de ciclo en la producción del polirol de poliéter de cadena corta mejora la viabilidad económica del procedimiento.

- 20 El polirol de poliéter de cadena corta del procedimiento de la presente invención se puede usar para un número de aplicaciones, pero particularmente para la preparación de espumas de poliuretano, en particular espumas rígidas de poliuretano. Las espumas rígidas de poliuretano que comprende el polirol de poliéter de cadena corta producido por el procedimiento de la presente invención son útiles para aplicaciones de aislamiento con espumas rígidas de poliuretano tales como para el aislamiento de electrodomésticos y el aislamiento para aplicaciones en la construcción. El polirol de poliéter de cadena corta del procedimiento de la presente invención se puede usar solo o en combinación con uno o más componentes para hacer revestimientos; elastómeros; selladores y adhesivos.

Ejemplos

En los Ejemplos 1 a 7 y en el Ejemplo Comparativo A se usan los siguientes materiales:

- "Sorbitol" con una pureza superior al (>) 99 % disponible de Aldrich;
- 30 "Glicerina" con una pureza superior al (>) 99,5 % disponible de Aldrich;
- "VORANOLTM CP450" es un polirol de poliéter de oxipropileno triol iniciado con glicerina de aproximadamente 450 de peso molecular, disponible de The Dow Chemical Company;
- "PO" es óxido de propileno con una pureza > 99,9 %, disponible de The Dow Chemical Company;
- "TFA" es ácido trifluorometanosulfónico (ácido triflico) con una pureza > 98 % disponible de Fluka; y
- 35 "DMC" es un catalizador de cianuro de metal doble con el nombre comercial ARCOLTM A3 disponible de Bayer.

La prueba se lleva a cabo según los métodos siguientes:

- "Índice de Hidroxilo" se mide como hidróxido de potasio (KOH) mg/g, según el protocolo de la norma ASTM D4274 D;
- 40 "Índice de Ácido" se mide como hidróxido de potasio (KOH) mg/g según y determinado por titulación potenciométrica de una disolución metanólica de la muestra con una disolución patrón de KOH metanólica (0,01 N: certificada, disponible de Fisher Scientific).
- "Contenido de agua" se mide según la norma ASTM E203;
- "Viscosidad" se determina a 25 °C, 50 °C, 75 °C y 100 °C y se mide según Cono-Placa: norma ISO 3219;
- "Densidad a 25 °C" se determina según la norma ASTM D941-88;
- 45 "Densidad a 60 °C" se determina según la norma ASTM D891;
- "Insaturación Total" se mide como meq/g, según la norma ASTM D4671;
- "pH (1 H₂O + 10 MeOH)" es el pH aparente, medido usando un medidor de pH estándar después de la adición de 10 g de muestra a 60 ml de una disolución de agua-metanol neutralizada (1 parte de agua + 10 partes de metanol en peso);

"Distribución del Peso Molecular (MWD, del inglés Molecular Weight Distribution)" de las muestras se determina por medio de cromatografía de permeación en gel a temperatura ambiente (GPC, gel permeation chromatography). El sistema GPC se calibra frente a una mezcla patrón de polioles VORANOL™ CP6001 + VORANOL CP4100 + VORANOL CP2000 + VORANOL CP1000 (polioles de polipropileno en base a triol glicerina con un peso molecular promedio en número (Mn) = 6.000, 4.100, 2.000, y 1.000 Da). El cálculo se basa en el método estándar estrecho; y

Los espectros de "RMN ^{13}C " se registran en un dispositivo Bruker DPX-400, con las siguientes frecuencias de trabajo: 400,13 MHz para ^1H y 100,62 MHz para ^{13}C . Las muestras de poliol para RMN ^{13}C se miden en tubos de RMN de 10 mm en d_6 -acetona. Las muestras se preparan mediante mezcla de 3 g de poliol y 1 g de disolvente. Se obtienen los espectros de RMN ^{13}C de desacoplamiento restringido inverso de protón (tiempo de relajación T_1 = 10 segundos, 1.024 exploraciones) y los espectros y DEPT 135.

Ejemplo 1

Se colocan 686,5 g (3,77 mol) de sorbitol cristalino y 0,17 g de ácido fosfórico al 85 % en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 litros. El reactor se estabiliza térmicamente a 120 °C, y se aplica vacío (1 mbar) al reactor. Una vez que se funde el sorbitol dentro del reactor, se pone en marcha la agitación (200 rpm), y se aplica un burbujeo de nitrógeno desde el fondo del reactor mientras que se mantiene encendida la bomba de vacío, de tal manera que la presión total dentro del reactor se mantiene a 10 mbar. La mezcla de reacción se seca en tales condiciones durante 2 h. Se detienen el burbujeo y el vacío, se disminuye la temperatura del reactor a 100 °C, se presuriza el reactor con 1 bar (100 kPa) de N_2 de presión, se abre, y se añaden 0,03 g de ácido trifílico (22 ppm basado en el peso del producto). Se cierra el reactor; se aplica vacío al reactor para reducir la presión en el interior hasta por debajo de 1 mbar. Se aumenta la velocidad de agitación a 400 rpm y se alimenta el PO (657 g, 11,31 mol) al reactor a la velocidad promedio de alimentación de 7,3 g/min durante un período de 90 min. La velocidad de reacción inicial (4×10^{-4} g/ppm/min) es baja debido a la mala solubilidad del PO en el sorbitol fundido, pero después de 30 min de reacción se vuelve exotérmica, y al final de la alimentación del PO la velocidad de reacción medida es $1,7 \times 10^{-2}$ g/ppm/min. Al completar la alimentación, la presión total en el reactor se equilibra a 0,1 bar (10 kPa) dentro de 15 min. Se añade carbonato de potasio (0,01 g, $7,24 \times 10^{-6}$ mol o mikromol (mkmol)) al producto con el fin de neutralizar el ácido trifílico restante. El producto se separa por arrastre de vapor a vacío durante 1 h a 120 °C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El poliol de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 944 mg KOH/g; Índice de Ácido: 0,1 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0044 meq/g; Agua: 173 ppm; Volátiles totales antes de destilación a vacío 179 ppm, después de destilación a vacío 14 ppm; Viscosidad a 50 °C: 17.700 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 1.300 mPa·s; Viscosidad a 100 °C: 212 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,197 g/cm³; pH: 5,0; RMN ^{13}C : Sorbitol + 3,0 PO, Mn = 356 Da; OH Primario: 30 % del total de OH, OH Secundario: 70 % del total de OH. GPC: Mn = 171 g/mol, Mw/Mn = 1,23.

Ejemplo 2

Se colocan 701,9 g (1,97 mol) del poliol de poliéter del Ejemplo 1 y del catalizador de DMC (0,247 g, 180 ppm basado en el peso de producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 litros. El reactor se estabiliza térmicamente a 150 °C. Se aplica vacío al reactor para reducir la presión en el interior hasta por debajo de 1 mbar, y se aplica agitación a 400 rpm. Se alimenta PO (686 g, 11,81 mol) al reactor a la velocidad promedio de alimentación de 6,2 g/min durante un período de 110 min. La velocidad de reacción inicial es 6×10^{-5} g/ppm/min, y al final de la alimentación del PO la velocidad de reacción es 2×10^{-4} g/ppm/min. Al completar la alimentación, se equilibra la presión total en el reactor a 0,2 bar (20 kPa) dentro de 130 min. El producto se separa por arrastre de vapor a vacío durante 1 h a 120 °C. Se obtiene un líquido viscoso turbio incoloro.

El poliol de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 480 mg KOH/g; Índice de ácido: 0,09 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0046 meq/g; Agua: 350 ppm; Volátiles totales 40 ppm; Viscosidad a 25 °C: 29.200 mPa·s; Viscosidad a 50 °C: 2.220 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 305 mPa·s; Viscosidad a 100 °C: 81 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,093 g/cm³; pH: 8,9; RMN- ^{13}C : Sorbitol + 9,0 PO, Mn = 705 Da; OH Primario: 22 % del total de OH, OH Secundario: 78 % del total de OH. GPC: Mn = 410 g/mol, Mw/Mn = 1,46.

Ejemplo 3

Se colocan 323,0 g (3,77 mol) de sorbitol cristalino y 0,07 g de ácido fosfórico al 85 % en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 litros. El reactor se estabiliza térmicamente a 120 °C, y se aplica vacío (1 mbar) al reactor. Una vez que se funde el sorbitol dentro del reactor, se pone en marcha la agitación (200 rpm) y se aplica un burbujeo de nitrógeno desde la parte inferior del reactor mientras que se mantiene encendida la bomba de vacío, de tal manera que la presión total dentro del reactor se mantiene a 10 mbar. La mezcla de reacción se seca en tales condiciones durante 2 h. Se detienen el burbujeo y el vacío, se disminuye la temperatura del reactor a 100 °C, se presuriza el reactor con 1 bar (100 kPa) de N_2 de presión, se abre, y se añaden 0,02 g de ácido trifílico (26 ppm basado en el peso del producto). Se cierra el reactor y se aplica vacío al reactor para reducir la presión en el interior hasta por debajo de 1 mbar. Se aumenta la velocidad de agitación a 400 rpm y se alimenta el PO (618 g, 10,64 mol) al reactor a la velocidad promedio de alimentación de 7,3 g/min durante un período de 85 min. La velocidad de reacción inicial (3×10^{-4} g/ppm/min) es baja debido a la mala solubilidad del PO en el sorbitol fundido, pero después

de 20 min la reacción se vuelve exotérmica y al final de la alimentación del PO la velocidad de reacción medida es 7×10^3 g/ppm/min. Al completar la alimentación, la presión total en el reactor se equilibra a 0,2 bar (20 kPa) dentro de 15 min. Se añade carbonato de potasio (0,01 g, 7,24 μ mol) al producto con el fin de neutralizar el ácido tríflico restante. El producto se separa por arrastre de vapor a vacío durante 1 h a 120 °C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El poliál de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 634 mg KOH/g; Índice de ácido: 0,05 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0036 meq/g; Agua: 420 ppm; Volátiles totales antes de destilación a vacío 649 ppm, después de destilación a vacío 70 ppm; Viscosidad a 50 °C: 3.560 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 402 mPa·s; Viscosidad a 100 °C: 85 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,127 g/cm³; pH: 6,2; RMN ¹³ C: Sorbitol + 6,0 PO, Mn = 530 Da; OH Primario: 41% del total de OH, OH Secundario: 59 % del total de OH. GPC: Mn = 310 g/mol, Mw/Mn = 1,23.

Ejemplo 4

Se colocan 767,4 g (1,45 mol) del poliál de poliéter del Ejemplo 3 y el catalizador de DMC (0,204 g, 185 ppm basado en el peso de producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 litros. El reactor se estabiliza térmicamente a 160 °C. Se aplica vacío al reactor para reducir la presión en el interior a por debajo de 1 mbar y se aplica agitación a 400 rpm. El PO (252 g, 4,34 mol) se alimenta al reactor a la velocidad promedio de alimentación de 10,1 g/min durante un período de 25 min. La velocidad de reacción inicial medida es 7×10^{-4} g/ppm/min y al final de la alimentación del PO la velocidad de reacción medida es 1×10^{-3} g/ppm/min. Al completar la alimentación la presión total en el reactor se equilibra a 0,25 bar (25 kPa) dentro de 20 min. El producto se separa por arrastre de vapor a vacío durante 1 h a 120 °C. Se obtiene un líquido viscoso turbio incoloro.

El poliál de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 474 mg KOH/g; Índice de ácido: 0,07 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0049 meq/g; Agua: 150 ppm; Volátiles totales 74 ppm; Viscosidad a 25 °C: 13.100 mPa·s; Viscosidad a 50 °C: 1.090 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 179 mPa·s; Viscosidad a 100 °C: 62 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,086 g/cm³; pH: 8,7; RMN ¹³ C: Sorbitol + 9,0 PO, Mn = 705 Da; OH Primario: 32 % del total de OH, OH Secundario: 68 % del total de OH. GPC: Mn = 500 g/mol, Mw/Mn = 1,30.

Ejemplo 5

Se colocan 281,8 g (1,55 mol) de sorbitol cristalino y 0,08 g de ácido fosfórico al 85 % en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 litros. El reactor se estabiliza térmicamente a 120 °C y se aplica vacío (1 mbar) al reactor. Una vez que se funde el sorbitol en el interior del reactor, se pone en marcha la agitación (200 rpm) y se aplica un burbujeo de nitrógeno desde la parte inferior del reactor mientras que se mantiene encendida la bomba de vacío, de tal manera que la presión total dentro del reactor se mantiene a 10 mbar. La mezcla de reacción se seca en tales condiciones durante 2 h. Se detienen el burbujeo y el vacío, se presuriza el reactor con 1 bar (100 kPa) de presión de N₂, se abre, y se añade el catalizador de DMC (0,097 g, 100 ppm basado en el peso de producto). Se cierra el reactor y se aplica vacío al reactor para reducir la presión en el interior hasta por debajo de 1 mbar. La temperatura del reactor se aumenta a 150 °C y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. El PO (100 g, 1,72 mol) se alimenta al reactor a la velocidad promedio de alimentación de 5,0 g/min durante un período de 20 min. La velocidad de reacción inicial medida es 1×10^{-5} g/ppm/min. Después de 120 min de digestión, se alimenta PO adicional (40 g, 0,69 mol) a la velocidad promedio de alimentación de 4,0 g/min durante un período de 10 min. Se permite un tiempo de digestión adicional de 200 minutos. Se reanuda la alimentación de PO, se alimentan 90 g PO (1,55 mol) a una velocidad promedio de alimentación de 0,8 g/min dentro de 110 min y se deja un tiempo de digestión de 17 h. La velocidad de reacción medida es 2×10^{-6} g/ppm/min.

Se ventea la presión residual y se separa por arrastre de vapor a vacío la mezcla de reacción durante 1 h. Se añade catalizador de DMC adicional (0,098 g, 100 ppm basado en el peso de producto). Se cierra el reactor y se aplica vacío al reactor para reducir la presión en el interior hasta por debajo de 1 mbar. Se alimenta PO residual (190 g, 3,28 mol) al reactor a la velocidad promedio de alimentación de 1,2 g/min durante un período de 160 min. La velocidad de reacción medida en el comienzo de esta alimentación es 5×10^{-5} g/ppm/min y al final de la alimentación del PO la velocidad de reacción medida es 1×10^{-4} g/ppm/min. Al completar la alimentación la presión total en el reactor se equilibra a 0,2 bar (20 kPa) dentro de 120 min. El producto se separa por arrastre de vapor a vacío durante 1 hora a 120 °C. Se obtiene un líquido viscoso turbio de color amarillo.

El poliál de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 464 mg KOH/g; Índice de ácido: 0,03 mg KOH/g; Insaturación total: 0,004 meq/g; Agua: 70 ppm; Volátiles totales 30 ppm; Viscosidad a 50 °C: 1.570 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 230 mPa·s; Viscosidad a 100 °C: 61 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,093 g/cm³; pH: 8,9; RMN ¹³ C: Sorbitol + 9,0 PO, Mn = 705 Da; OH Primario: 10 % del total de OH, OH Secundario: 90 % del total de OH. GPC: Mn = 480 g/mol, Mw/Mn = 1,60.

Ejemplo 6

Se colocan 1.500,0 g (16,29 mol) de glicerina y 0,10 g de ácido fosfórico al 85 % en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 litros. El reactor se estabiliza térmicamente a 90 °C con agitación (200 rpm) y se aplica vacío (1 mbar) al reactor durante 0,5 h. A continuación se añaden 1,30 g de disolución de ácido tríflico al 10 % en peso en etanol (30 ppm basado en el peso del producto). Se cierra el reactor y se aplica vacío al reactor para reducir la

presión en el interior hasta por debajo de 1 mbar. La velocidad de agitación se aumenta a 300 rpm y se alimenta PO (2837,0 g, 48,85 mol) al reactor a una velocidad promedio de alimentación de 18 g/min durante un período de 160 min. Al completar la alimentación, la presión total en el reactor se equilibra a 0,2 bar (20 kPa) dentro de 15 min. Se añade carbonato de potasio (0,07 g, 0,51 mmol) al producto con el fin de neutralizar el ácido triflico restante. El producto se separa por arrastre de vapor a vacío durante 1 h a 120 °C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polirol de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 613 mg KOH/g; Índice de ácido: 0,04 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0024 meq/g; Agua: 250 ppm; Volátiles totales 125 ppm; Viscosidad a 25 °C: 556 mPa·s; Viscosidad a 50 °C: 83 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 2 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,090 g/cm³; RMN ¹³C: Glicerina + 3,0 PO, Mn = 266 Da; OH Primario: 61 % del total de OH, OH Secundario: 39 % del total de OH. GPC: Mn = 170 g/mol, Mw/Mn = 1,23.

Ejemplo 7

Se colocan 838,1 g de VORANOL CP450, 2,04 g de catalizador de DMC y 0,10 g de disolución acuosa de ácido fosfórico al 85 % en peso en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 10 litros. A continuación el contenido del reactor se separa por arrastre de vapor a vacío a 160 °C durante 30 min.

Se cierra la línea de vacío y se añaden 73 g de PO con un flujo de 50 g/min. La presión del reactor llega a 1,52 bar (152 kPa) en la finalización de la alimentación. Cuatro minutos más tarde se observa una caída de presión en el reactor a 0,3 bar (30 kPa), correspondiente a la activación del catalizador de DMC. Se reanuda el flujo de PO a 4,83 g/min. Después de una alimentación de 95 g de PO, se inicia una alimentación del polirol del Ejemplo 6 con una velocidad de flujo constante de 4,11 g/min. Con el inicio de esta alimentación, el flujo de PO se reduce a 2,14 g/min. 10 h después (se alimentan en total 1.455 g de PO y 2.463 g del polirol del Ejemplo 6), se detienen los flujos del PO y del polirol del Ejemplo 6. Durante la alimentación, la presión del reactor se mantuvo por debajo de 1,25 bar (125 kPa).

A continuación se digiere el contenido del reactor a 160 °C durante 6 horas, y luego se enfría el producto. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polirol de poliéter producido tiene las siguientes propiedades: Índice OH: 373 mg KOH/g; Índice de ácido: 0,02 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0034 meq/g; Agua: 70 ppm; Volátiles totales 104 ppm; Viscosidad a 25 °C: 289 mPa·s; Viscosidad a 50 °C: 74 mPa·s; Viscosidad a 75 °C: 17 mPa·s; Densidad a 25 °C: 1,060 g/cm³; RMN ¹³C: Glicerina + 6,0 PO, Mn = 441 Da; OH Primario: 27 % del total de OH, OH Secundario: 73 % del total de OH. GPC: Mn = 340 g/mol, Mw/Mn = 1,23.

Ejemplo Comparativo A

El Ejemplo Comparativo A se lleva a cabo bajo las mismas condiciones que el Ejemplo 7. La carga inicial al reactor consiste en 830 g de la VORANOL CP450, 2,00 g del catalizador de DMC y 0,10 g de una disolución acuosa de ácido fosfórico al 85 % en peso. El contenido del reactor se separa por arrastre de vapor a vacío a 160 °C durante 30 min.

Se cierra la línea de vacío y se añaden 73 g de PO con un flujo de 50 g/min. La presión del reactor llega a 1,34 bar (134 kPa) a la finalización de la alimentación. 19 minutos más tarde se observa una caída de presión en el reactor a 0,3 bar (30 kPa), correspondiente a la activación del catalizador de DMC. Se reanuda el flujo de PO a 4,83 g/min. Después de una alimentación de 94 g de PO, se inicia una alimentación de glicerina con una velocidad de flujo constante de 1,42 g/min. 1 hora después (se alimentan en total 452 g de PO y 105 g de glicerina), la presión en el reactor ha alcanzado 3,50 bar (350 kPa) y se paran los flujos de PO y de glicerina. Después de 3 horas y 15 minutos de tiempo de digestión a 160 °C, la presión se redujo sólo a 2,90 bar (290 kPa). Entonces se enfría el producto, y se detiene la prueba debido a la muy pobre cinética de alcoxilación.

Ejemplos 8, 9 y 10 y el Ejemplo Comparativo B

En los Ejemplos 8 a 10 y en el Ejemplo Comparativo B se usan los siguientes materiales:

"VORANOL RN 482" es un polirol de poliéter de oxipropileno hexitol iniciado con sorbitol, índice de hidroxilo 482, disponible de The Dow Chemical Company;

"VORANOL CP 1055" es un polirol de poliéter de oxipropileno triol iniciado con glicerina de aproximadamente 1.000 de peso molecular, disponible de The Dow Chemical Company;

"VORANOL RA 500" es un polirol de poliéter de oxipropileno tetrol iniciado con etilendiamina con un índice de hidroxilo de 500, disponible de The Dow Chemical Company;

"TEGOSTAB™ B 8474" es un tensioactivo a base de silicona, disponible de Goldschmidt Chemical Company;

"POLYCAT™ 5" es catalizador de pentametildietilentriamina disponible de Air Products and Chemicals, Inc.;

"DABCO™ TMR30" es tris-2,4,6-dimetilamino metil fenol, un catalizador de trimerización disponible de Air Products and Chemicals, Inc.;

"DABCO K-2097" es acetato de potasio, disolución al 33 % en peso en dietilenglicol, disponible de Air Products and Chemicals, Inc.;

- 5 "VORATEC™ SD 100" es un diisocianato de difenil metano polimérico con funcionalidad promedia de 2,7 y contenido de NCO de 31 % en peso, disponible de The Dow Chemical Company; y

"BA" es un agente de soplado químico, mezcla 80:20 de ciclopentano e isopentano, disponible de The Dow Chemical Company.

Procedimiento de espumación y caracterización de las propiedades de la espuma:

- 10 Las muestras de espuma se preparan usando técnicas de mezcla a mano. Los polioles, los catalizadores, el tensioactivo, y el agua se mezclan previamente según la Tabla 1 para preparar un polioliol formulado. El índice de isocianato se mantiene constante a 1,15 para todas las muestras de espuma preparadas. Las muestras de espuma se evalúan para su reactividad, fluidez, distribución de la densidad, resistencia a la compresión, conductividad térmica y propiedades de desmoldeo.

- 15 Las propiedades se determinan según el protocolo de procedimiento de evaluación de espumas:

Reactividad por mezcla a mano: la reactividad se mide durante el ascenso de la espuma que se produce después de verter el isocianato en un vaso de plástico (370 ml) que contiene polioliol (ambos ingredientes del sistema están a temperatura constante de 20 ± 1 °C) y mezclar durante 3 segundos a 3.000 rpm por medio de agitador mecánico.

Los tiempos de reacción son los siguientes:

- 20 "(t₀)" es el tiempo cero, que es el tiempo en el que se mezclan los dos componentes;

"CT" (del inglés cream time) es tiempo de crema que es el tiempo cuando la espuma comienza a elevarse desde la fase líquida; en este punto la mezcla líquida se vuelve más clara debido a la formación de burbujas;

- 25 "GT" (del inglés gel time) es tiempo de gel, que es el tiempo en el que la mezcla de espuma ha desarrollado suficiente resistencia interna para ser estable dimensionalmente; se registra cuando la espuma forma hilos que se pegan al poner la espuma en una espátula de metal y luego retirarla de la espuma; y

"TFT" (del inglés tack free-time) es el tiempo libre de pegajosidad, que es el tiempo en donde la piel de la espuma no se adhiere más a un dedo cubierto con un guante cuando se toca suavemente la espuma.

- 30 "FRD" (del inglés free rise density) es Densidad de Espumación Libre y se determina usando una espuma obtenida por espumación libre vertida en una bolsa de polietileno colocada en una caja de madera. Se determinan los tiempos de reacción (CT, GT, TFT). La espuma debe alcanzar una altura de aproximadamente 25 a 30 cm. Se corta una muestra de espuma después de 24 horas en una forma regular, y para calcular la densidad se miden el peso de la muestra y el volumen.

- 35 Las propiedades físicas de la espuma se evalúan usando un molde placas (30 x 20 x 5 cm) que se llena en un ángulo de 45° e inmediatamente se coloca en posición vertical. El molde se mantiene a una temperatura de 35 ± 1 °C durante un tiempo de desmoldeo de 7 minutos. Las propiedades físicas medidas son las siguientes:

Las mediciones de la "Conductividad térmica (Lambda)" se realizan con un equipo LaserComp Fox 200 a una temperatura promedio de 10 °C, según la norma ISO 8301. Se cortan muestras de 20 x 20 x 2,5 cm a partir del panel obtenido a partir del molde de placas, y a continuación se inicia la medición de la conductividad térmica;

- 40 "CS" (del inglés compressive strength) es la resistencia a la compresión, y se mide en muestras por triplicado según la norma ISO 844 en 3-5 especímenes cúbicos cortados a lo largo del panel obtenido a partir del molde con piel (CS de piel) o sin piel (CS tridimensional); y

- 45 "Comportamiento del curado de la piel" se determina en un panel obtenido a partir del molde de placas que se desmoldea después de 7 minutos. El porcentaje del área de la superficie que permanece intacta y que no se pega al molde se estima visualmente y se registra como piel de PU curado; la estimación se hace sobre las dos paredes más largas del molde como porcentaje de la superficie total (30 x 20 cm²).

Las espumas rígidas de poliuretano se preparan usando los componentes y proporciones mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo Ejemplo comparativo	B	8	9	10
COMPOSICION				
VORANOL RN 482	62,9			
Ejemplo 5		62,9		
Ejemplo 4			62,9	
Ejemplo 2				62,9
VORANOL CP 1055	25	25	25	25
VORANOL RA 500	5	5	5	5
TEGOSTAB B8474	2,5	2,5	2,5	2,5
POLYCAT 5	1,3	1,3	1,3	1,3
DABCO K-2097	0,1	0,1	0,1	0,1
DABCO TMR-30	0,7	0,7	0,7	0,7
Agua	2,5	2,5	2,5	2,5
VORATEC SD 100	146	146	146	146
BA	14,5	14,5	14,5	14,5

5 El poliol formulado, usado para la preparación de la espuma del Ejemplo Comparativo B contenía 62,9 partes en peso (pep) de poliol de poliéter comercial VORANOL RN482. Los polioles formulados, usados para la preparación de las espumas de los Ejemplos 8, 9, y 10 contenían la misma cantidad de los polioles de poliéter experimentales preparados como se describe en el Ejemplo 5, 4 y 2.

Las propiedades de las espumas resultantes se muestran en la Tabla 2 .

Tabla 2

Ejemplo		B	8	9	10
Ejemplo Comparativo					
Reactividad T, 23 °C para 3s a 3.000 rpm					
FRD 24 h	kg/m ³	24,3	25,4	24,5	24,6
CT	s	4 – 5	5	5	4 – 5
GT	s	60	61	45	53
TFT	s	90	90	72	81
Caracterización de la placa con tiempo de desmoldeo de 7 min, T= 35 °C					
Densidad de espuma	kg/m ³	41,0	39,0	41,6	44,0
Comportamiento curado de piel	%	19	15	100	100
Lambda a 10 °C	mW/m·K	21,17	21,51	21,21	21,59
CS 1	kPa	171	146	162,3	185
CS 2	kPa	175	144	161	194
CS 3	kPa	181	146	168	193
CS promedio	kPa	175,7	145,3	163,8	190,7
Desviación estándar de CS promedio	kPa	5,0	1,2	3,7	4,9
Densidad con piel	kg/m ³	38,6	36,1	38,7	40,8
CS de piel corregida a d = 32 kg/m ³	kPa	128	118	118	127

El Ejemplo 8 en comparación con el Ejemplo Comparativo B muestra un perfil de reactividad similar, un comportamiento de curado de piel similar, un peor comportamiento de CS y una Lambda en línea (mezcla a mano).

- 5 El Ejemplo 9 en comparación con el Ejemplo Comparativo B muestra un perfil de reactividad mucho más rápido, un mejor comportamiento de curado de piel, un peor comportamiento de CS y una Lambda en línea (mezcla a mano).

El Ejemplo 10 en comparación con el Ejemplo Comparativo B muestra un perfil de reactividad más rápido, un mejor comportamiento de curado de piel, un mejor comportamiento de CS y una Lambda en línea (mezcla de mano).

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un poliol de poliéter de cadena corta que comprende las etapas de:

(i) obtener al menos un compuesto iniciador alcoxilado oligomérico por reacción de:

5 (i.a) al menos un compuesto iniciador de bajo peso molecular que comprende de 3 a 9 grupos hidroxilo en donde dicho compuesto iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo (HEW) de desde 22 a 90 Da;

(i.b) al menos un óxido de alquileo en presencia de;

(i.c) un catalizador superácido presente en una concentración de desde 5 a 500 ppm con relación a la cantidad de compuesto iniciador alcoxilado oligomérico a producir; y

(i.d) a una temperatura de reacción de desde 60 °C a 180 °C;

10 en donde el compuesto iniciador alcoxilado oligomérico tiene un HEW de desde 60 a 200 Da;

y

(ii) convertir el compuesto iniciador alcoxilado resultante en un poliol de poliéter de cadena corta sin la eliminación del catalizador superácido por reacción de:

(ii.a) dicho compuesto iniciador alcoxilado oligomérico con;

15 (ii.b) al menos un óxido de alquileo en presencia de;

(ii.c) al menos un catalizador de cianuro de metal doble (DMC), en donde la concentración del catalizador de DMC es de 10 a 10.000 ppm con relación a la cantidad de poliol de poliéter de cadena corta a producir; y

(ii.d) a una temperatura de reacción de desde 90 °C a 180 °C;

en donde el poliol de poliéter de cadena corta resultante tiene un HEW de desde 90-400 Da;

20 y

en donde el superácido es ácido sulfónico fluorado, un ácido perfluoroalquilsulfónico, ácido fluoroantimónico (HSbF_6), carborano superácido ($\text{HCHB}_{11}\text{Cl}_{11}$), ácido perclórico (HClO_4), ácido tetrafluorobórico (HBF_4), ácido hexafluorofosfórico (HPF_6), trifluoruro de boro (BF_3), pentafluoruro de antimonio (SBF_5), pentafluoruro de fósforo (PF_5), o mezclas de los mismos;

25 o

en donde el superácido es ácido trifluorometanosulfónico (tríflico) ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), ácido fluorosulfónico (HSO_3F), ácido fluoroantimónico, ácido Mágico ($\text{FSO}_3\text{H-SBF}_3$), o mezclas de los mismos.

30 2. El método de la Reivindicación 1, en donde el compuesto iniciador es trimetilolpropano, glicerol, poliglicerol, pentaeritritol, eritritol, xilitol, sorbitol, maltitol, sacarosa, dextrosa, azúcar invertido, almidón degradado, celulosa degradada, hidrolizados de almidón hidrogenado, un policondensado aromático de Mannich, o mezclas de los mismos

3. El método de la Reivindicación 1, en donde la catálisis por cianuro de metal doble está representada por la fórmula:



35 en donde

M y M^3 son cada uno metales;

M^1 es un metal de transición diferente de M,

X representa independientemente un grupo distinto de cianuro que se coordina con el ion M^1 ; M^2 es un metal de transición;

40 A representa un anión;

b, c y d son números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro;

r es de 4 a 6;

t es de 0 a 2;

x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal $M^3_xA_y$; y

n es cero o un número entero positivo.

4. El método de la Reivindicación 3 en donde:

- 5 M y M^3 son independientemente un ion metálico seleccionado de Zn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mo^{+4} , Mo^{+6} , Al^{+3} , V^{+4} , V^{+5} , Sr^{+2} , W^{+4} , W^{+6} , Mn^{+2} , Sn^{+2} , Sn^{+4} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , La^{+3} , o Cr^{+3} ;

M^1 y M^2 son independientemente Fe^{+3} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Mn^{+3} , Ir^{+3} , Ni^{+2} , Rh^{+3} , Ru^{+2} , V^{+4} , V^{+5} , Ni^{+2} , Pd^{+2} , o Pt^{+2} ;

- 10 A es cloruro, bromuro, yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato tal como metanosulfonato, un arilensulfonato tal como p-toluensulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) o un carboxilato de C_{1-4} ;

r es 4, 5 o 6; y

t es 0 o 1.

- 15 5. El método de la Reivindicación 1, en donde el catalizador de cianuro de metal doble es un catalizador de hexacianocobaltato de zinc complejoado con t-butanol.