

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 479**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.08.2012 E 12750683 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2748226**

54 Título: **Procedimiento para obtener polieter alcoholes que tienen unidades de oxietileno por polimerización de carbonato de etileno en presencia de catalizadores de cianuro de doble metal**

30 Prioridad:

**25.08.2011 US 201161527299 P**

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

**21.12.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**QUINTANILLA, ESTHER, E.;  
VAN DER WAL, HANNO,R.;  
FLOYD, DANIEL, C.;  
LINKE, MYRIAM;  
CASATI, FRANCOIS, M.;  
VILLA, CARLOS, M.;  
MASY, JEAN-PAUL;  
BORELLA, RICCO, B. y  
COOKSON, PAUL**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 554 479 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para obtener poliéter alcoholes que tienen unidades de oxietileno por polimerización de carbonato de etileno en presencia de catalizadores de cianuro de doble metal

La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-12 anejas.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para hacer polieteralcoholes que tienen unidades de óxido de etileno.

Los polieteralcoholes se fabrican globalmente en grandes cantidades. Estos polieteralcoholes se han fabricado casi siempre por polimerización de un compuesto oxirano. Usualmente la polimerización se realiza en presencia de un compuesto iniciador que contiene un hidroxilo y/o una amina. El compuesto iniciador desempeña varias funciones. Su presencia durante la polimerización ayuda a controlar el peso molecular del poliéter. La elección de compuestos iniciadores determina si el poliéter será lineal o ramificado y en la mayoría de los casos determinará el número de grupos hidroxilo terminales que tendrá el poliéter. En algunos casos, el compuesto iniciador puede desempeñar alguna función especializada en el producto. En algunos productos tensioactivos y emulsivos, por ejemplo, el iniciador puede formar la porción hidrófoba del producto. Los polieterpolioles iniciados con compuestos que contienen amina son frecuentemente autocatalíticos.

15 Por mucho, los poliéteres de mayor volumen son polímero de poli(óxido de propileno), poli(óxido de etileno) y copolímeros de óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. El óxido de etileno se usa principalmente por dos razones. Las unidades etilenoxi (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) formadas cuando se polimeriza óxido de etileno, son bastante polares hasta el punto de ser higroscópicas, mientras que las unidades repetidas formadas por polimerización de oxirano superior tales como óxido de propileno lo son mucho menos. Por tanto, con frecuencia una incorpora unidades etilenoxi en un poliéter cuando se necesita aumentar su miscibilidad con compuestos polares tales como agua. La otra razón principal para incorporar unidades etilenoxi es producir grupos hidroxilo primarios al final de las cadenas de poliéter. Con frecuencia, los grupos hidroxilo primarios son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios que se producen cuando se polimeriza óxido de 1,2-propileno. Esto a menudo es beneficioso cuando se produce ciertos tipos de poliuretanos por reacción del poliéter con un compuesto poliisocianato.

20 El óxido de etileno es un gas muy tóxico y muy inflamable, siendo además muy reactivo con agua entre muchos otros compuestos. A causa de ello, el transporte de óxido de etileno requiere precauciones especiales que aumentan mucho los costes de transporte. Para evitar dificultades y riesgos en el transporte de óxido de etileno usualmente las instalaciones de producción de poliéter a gran escala se localizan en las plantas de producción de óxido de etileno o en su cercanía. Esto evita la necesidad de transporte del óxido de etileno a gran distancia. Sin embargo no siempre es factible localizar la producción de poliéter cerca de la producción de óxido de etileno

30 Son conocidos ciertos carbonatos de alquileo cíclicos que se polimerizan formando policarbonatos. Aunque se mencionan a veces carbonatos de alquileo que contienen anillos de 5 miembros, los carbonatos cíclicos de elección casi siempre contienen estructuras anulares de 6 miembros o más. Estos policarbonatos tienen terminales hidroxilo si la polimerización se realiza en presencia de un compuesto hidroxilo. La polimerización se puede realizar usando diferentes catalizadores, entre ellos figuran, por ejemplo, varios compuestos borato, estannato, arseniato y antimoniato (véase, por ejemplo, USP 4.709.069, USP 4.795.810, USP 4.861.909 y EP 600 417; compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos, (véase, por ejemplo, USP 6.451.949); triflato metálico, triflimidato, acetilacetato o carboxilatos y un alcohol (WO 2010/012562) y catalizadores de cianuro de doble metal (véase, por ejemplo, USP 2003-20032761). Estas polimerizaciones forman polímeros que contienen grupos carbonato. En algunos casos, un carbonato cíclico puede formar a modo de un subproducto de la reacción como se describe en la patente EP 600 417, necesitando una etapa de eliminación difícil. Se ha dado cuenta de que la descarboxilación es un problema en al menos algunas de estas polimerizaciones. Este problema se describe en la patente US 6.451.949, en conexión con la polimerización de tri(carbonato de metileno). Esta polimerización causa que se forme una pequeña cantidad de grupos éter en la cadena de polímero más bien que los deseados grupos carbonato. La descarboxilación forma también grupos alilo terminales cuando se polimeriza tri(carbonato de metileno).

Otra manera de producir policarbonatos es haciendo reaccionar un dióxido de carbono con un oxirano en presencia de un compuesto hidroxílico y un catalizador cianuro de doble metal. Este enfoque se describe en, por ejemplo, USP 4.500.704, USP 4.826.953, USP 7.977.501 y WO 2011/089120. El resultado de la polimerización es un polietercarbonato que contendrá unidades de etilenoxi cuando se selecciona óxido de etileno como compuesto oxirano. Si embargo, este procedimiento requiere, obviamente, que se disponga de una fuente de óxido de etileno.

Esta invención es un procedimiento para preparar un poliéter que contiene unidades etilenoxi unidas por éter, que comprende polimerizar carbonato de etileno en presencia de un compuesto iniciador que tiene uno o varios grupos oxialquilo-alquilables y un catalizador cianuro de doble metal y en ausencia sustancial de óxido de etileno.

Por "unido por éter" se entiende que la unidad etilenoxi está conectada en cada extremo a las unidades repetidas

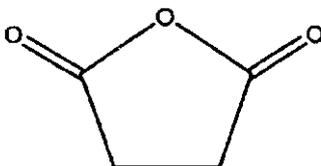
adyacentes en la cadena de polímero mediante uniones éter (más bien que una o varias uniones carbonato) o, si, al final de la cadena de polímero, está conectada a la cadena de polímero mediante una unión éter produciendo un grupo hidroxilo terminal.

5 Como se explica más adelante, se cree que las unidades de carbonato de etileno que se forman cuando polimeriza carbonato de etileno al final de la cadena de polímero se descarboxilan a menudo (esto es, liberan una molécula de dióxido de carbono) antes de que se produzca más polimerización in situ. El resultado neto de la adición de monómero y la descarboxilación es la formación de una unidad  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  al final de la cadena de polímero. La unidad  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  está unida a la cadena de polímero mediante una unión éter. Más polimerización de carbonato de etileno sobre la cadena de polímero formará después de descarboxilación una nueva unidad  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  que de nuevo está unida a la cadena de polímero mediante una unión con oxígeno de éter. La polimerización de carbonato de etileno, por tanto, forma un polímero que contiene enlaces éter. Por homopolimerización de carbonato de etileno de esta manda se forma un poliéter que contiene unidades etilenoxi a pesar del hecho de que durante la polimerización no está presente óxido de etileno.

15 La descarboxilación no se produce durante todo el tiempo y se pueden introducir algunos grupos carbonato en el esqueleto del polímero. Sorprendentemente, las condiciones del procedimiento se pueden manipular algo a favor o en contra de la etapa de descarboxilación y producir por ello menos o más grupos carbonato. Hablando en términos generales, concentraciones bajas de dióxido de carbono en el espacio de cabecera del reactor favorecerán la reacción de descarboxilación. Por tanto, cuando se necesitan pocos grupos carbonato, se pueden usar medidas que reducen las presiones parciales de dióxido de carbono, tales como una presión baja en el reactor y/o eliminación periódica o continua de dióxido de carbono. Inversamente, cuando son necesarios más grupos carbonato, se pueden usar presiones más altas en el reactor y/o no eliminar o eliminar mínimamente el dióxido de carbono. Por tanto, la invención proporciona un procedimiento por el que se puede manipular fácilmente la proporción de grupos carbonato en el polímero.

25 La unidad  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  formada cuando se añade carbonato de etileno a la cadena de polímero y los de descarboxilados contiene un grupo hidroxilo primario. Por tanto, el procedimiento es útil en algunas realizaciones para formar poliéteres terminados en grupos hidroxilo primarios. En particular, el procedimiento es útil para introducir unidades de poli(etilenoxi) en los extremos de polímeros poli(óxido de propileno) y copolímeros de óxido de propileno para producir polioles que principalmente tienen grupos hidroxilo primarios, nuevamente sin que esté presente el óxido de etileno durante la polimerización. La capacidad de producir fácilmente grupos terminales poli(etilenoxi) sobre un polímero de poli(óxido de propileno) o un copolímero de óxido de propileno usando un complejo de cianuro de doble metal es un atributo singular y muy beneficioso de esta invención. Hasta ahora ha sido muy difícil polimerizar óxido de etileno sobre (poli(óxido de propileno) usando un catalizador de cianuro de doble metal para formar grupos terminales poli(etilenoxi) que contienen hidroxilo primario. En vez de ello era necesario realizar la polimerización de óxido de etileno con un catalizador de un metal alcalino, lo que aumenta mucho los costes de producción. Esta invención permite producir un poli(óxido de propileno) terminado en poli(etilenoxi) en una sola polimerización, mediante adición secuencial de óxido de propileno (o una mezcla de óxido de propileno con carbonato de etileno) y luego de carbonato de etileno sobre un compuesto iniciador en presencia de un complejo catalizador de cianuro de doble metal.

40 En esta invención se polimeriza o copolimeriza carbonato de etileno. El carbonato de etileno es un compuesto cíclico que tiene la estructura:



45 La temperatura de fusión del compuesto puro es de aproximadamente  $36^\circ\text{C}$ . El carbonato de etileno se puede preparar haciendo reaccionar óxido de etileno con dióxido de carbono, por polimerización de etilenglicol y un carbonato de dialquilo seguida de despolimerización, por reacción de urea con etilenglicol como se describe en el documento WO 2009/143785, o por reacción de etilenglicol con dióxido de carbono usando un catalizador de zinc. El carbonato de etileno es un producto comercial de diversas fuentes, incluida Hunstan Corporation, que comercializa calidades adecuadas de carbonato de etileno bajo los nombres comerciales Jeffsol<sup>MC</sup> y Ultrapure<sup>MC</sup>. El carbonato de etileno preferiblemente contiene no más de 2500 ppm, más preferiblemente no más de 1000 ppm y aún más preferiblemente no más de 100 ppm de especies que contienen hidroxilo tales como etilenglicol y agua.

50 El carbonato de etileno se suministra como compuesto previamente formado con preferencia a que se forme in situ por aportar óxido de etileno y dióxido de carbono a la polimerización. Como se discute más adelante, se genera

algo de dióxido de carbono como subproducto de la polimerización de carbonato de etileno y, por esa razón, con frecuencia está presente algo de dióxido de carbono durante al menos algunas etapas de la polimerización. No se produce óxido de etileno durante la polimerización (excepto quizás en cantidades rastro) y en cantidades preferiblemente no añadidas a la polimerización, por lo que la polimerización se produce preferiblemente en ausencia de óxido de etileno excepto quizás para cantidades traza (tales como hasta 1000 ppm en relación al peso total de monómeros) como las que se pueden formar como subproducto de la reacción de polimerización.

Son bien conocidos catalizadores de cianuro de doble metal adecuados. Los descritos, por ejemplo, en cualquiera de las patentes U.S. n<sup>os</sup>. 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335, 5.470.813, 5.482.908, 5.536.883, 5.589.431, 5.627.120, 5.627.122, 5.639.705, 5.714.428, 5.731.407, 5.780.584, 5.783.513, 6.429.166, 6.348.565 y 6.423.662, así como los descritos en los documentos WO 99/44379 y WO 01/04180 son útiles. Los catalizadores DMC pueden ser cristalinos o amorfos, o parcialmente cristalinos y parcialmente amorfos.

Entre los catalizadores de cianuro de doble metal útiles figuran los representados por la fórmula general:



en la que M es un ion metálico que forma un precipitado insoluble con el grupo  $M^1(CN)_r(X)_t$  y que tiene como mínimo una sal soluble en agua;

$M^1$  y  $M^2$  son iones de metal de transición que pueden ser los mismos o diferentes;

cada X representa independientemente un grupo diferente de cianuro que coordina con un ion  $M^1$  o  $M^2$ ;

L representa un agente complejante orgánico;

$M^3_xA_y$  representa una sal soluble en agua del ion metálico  $M^3$  y el anión A, siendo  $M^3$  igual o diferente a M;

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

d es cero o un número positivo;

x e y son números que reflejan una sal electrostáticamente neutra;

r es de 4 a 6; t es de 0 a 2;

z es cero o un número positivo que indica las cantidades relativas de agente complejante y  $M^3_xA_y$  respectivamente. Z y n pueden ser fracciones.

No es necesario que todos los grupos de cualquiera de  $M^2(X)_6$  sean el mismo. La relación molar de c:d es ventajosamente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 20:80, más preferiblemente de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 50:50, e incluso más preferiblemente, de aproximadamente 100:0 a aproximadamente 80:20.

Análogamente, el catalizador puede contener dos tipos o más de grupos  $M^1(CN)_r(X)_t$  y dos tipos o más de grupos  $M^2(X)_n$ .

M y  $M^3$  son preferiblemente iones metálicos seleccionados entre el grupo constituido por  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Mo^{+4}$ ,  $Al^{+3}$ ,  $V^{+4}$ ,  $V^{+5}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $W^{+4}$ ,  $W^{+6}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Sn^{+2}$ ,  $Sn^{+4}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $La^{+3}$  y  $Cr^{+3}$ . M y  $M^3$  son más preferiblemente  $Zn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $La^{+2}$  y  $Cr^{+3}$ . M muy preferiblemente es  $Zn^{+2}$ .

Entre los aniones A adecuados figuran haluros tales como cloruros y bromuros, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato y un carboxilato  $C_{1-4}$ . Es especialmente preferido el ion cloruro.

$M^1$  y  $M^2$  preferiblemente son  $Fe^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+3}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Cr^{+2}$ ,  $Cr^{+3}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$ ,  $Ir^{+3}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Rh^{+3}$ ,  $Ru^{+2}$ ,  $V^{+4}$  y  $V^{+5}$ . Entre los anteriores, se prefieren los que están en el estado de oxidación más tres.  $Co^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  son aún más preferidos y  $Co^{+3}$  es muy preferido.

Entre los grupos X preferidos figuran aniones tales como haluro (especialmente cloruro), hidróxido, sulfato, Carbonato  $C_{1-4}$ , oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato  $C_{1-4}$  y nitrito ( $NO_2^-$ ) y especies sin carga tales como CO,  $H_2O$  y NO. Son grupos X especialmente preferidos NO,  $NO_2^-$  y CO.

Usualmente el catalizador de cianuro de doble metal está complejado con un agente complejante orgánico. Potencialmente son útiles un gran número de agentes complejantes, aunque la actividad catalítica puede variar de acuerdo con la selección de un agente complejante particular. Entre los ejemplos de tales agentes complejantes figuran alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, amidas, nitrilos, sulfuros, compuestos silanofuncionales y similares.

Son agentes complejantes preferidos t-butanol, 1,4-butoxi-2-propanol, polieterpolioles que tienen un peso

equivalente de aproximadamente 75-350 y dialquiléteres de alquileo y polialquilenglicoles. Son agentes complejantes especialmente preferidos t-butanol, 1,4-butoxi-2-propanol, polieterpolioles que tienen un peso equivalente de aproximadamente 125-250 y un dimetil éter de mono-, di- o trietilenglicol. Son especialmente preferidos t-butanol y glime (1,2-dimetoxietano).

- 5 Además, el complejo catalizador contiene con frecuencia una cantidad de agua unida. Aunque la cantidad de agua unida es difícil de determinar, se cree que típicamente esta cantidad es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 3 moles de agua por mol de iones  $M^1$  y  $M^2$ .

Los catalizadores DMC de tipo hexacianocobaltato son especialmente preferidos.

- 10 El carbonato de etileno se polimeriza calentándolo a una temperatura de como mínimo 120°C en presencia del catalizador DMC y un compuesto iniciador. El compuesto iniciador contiene uno o varios grupos oxialquilables. Entre los grupos oxialquilables hay grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos tiol, grupos carboxilo y preferiblemente grupos hidroxilo. Preferiblemente el(los) grupo(s) oxialquile(s) están unidos a átomos de carbono alifáticos. A veces, los complejos de catalizador DMC son de difícil activación o se comportan sinuosamente cuando el compuesto iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo bajo. Por tanto, en algunas
- 15 realizaciones, el compuesto iniciador contiene hidroxilo y tiene un peso equivalente de hidroxilo de como mínimo 70, como mínimo 100 o como mínimo 200. El compuesto iniciador puede contener un solo grupo oxialquile por molécula y puede contener cualquier número mayor de tal grupo. Para producir poliéteres usados en ciertas aplicaciones tales con poliuretanos, el iniciador preferiblemente tiene de 2 a 8, especialmente de 2 a 4 o de 2 a 3 grupos oxialquilables, preferiblemente grupos hidroxilo, por molécula y preferiblemente tiene un peso equivalente
- 20 por grupo oxialquile fr 70 a 2500, especialmente de 500 a 2000.

- Entre los ejemplos de compuestos iniciadores que contienen hidroxilo figuran, por ejemplo, alcanos que tienen de 1 a 50 átomos de carbono, por ejemplo, etanol 1-propanol, 1-butanol, t-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-octadecanol y similares; fenol y fenoles sustituidos; alquilenglicoles y polialquilenglicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y similares; otros dioles alifáticos tales como ciclohexanodimetanol; y trioles tales como glicerina, trimetilolpropano y trimetiloetano; trietanolamina y otros polioles de bajo peso molecular tales como eritritol y pentaeritritol.

- También son compuestos iniciadores útiles poliéteres, especialmente polímeros de óxido de propileno que tienen de 1 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 70 a 2500, especialmente de 500 a 2000.

- Además pueden servir como iniciador materiales polímeros que tienen un grupo hidroxilo o varios grupos hidroxilo. Entre ellos figuran, por ejemplo, polisiloxanos que contienen grupos silanol o hidroxialquilo, celulosa y derivados de celulosa tales como hidroxipropilcelulosa, hidroxietilcelulosa o hidroxipropilmetiledulosa; polisacáridos tales como almidón; poli(alcohol de vinilo), polímeros y copolímeros de un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo, y similares.

- Entre los iniciadores que contienen grupos amina primaria y/o secundaria figuran, por ejemplo, etilendiamina, ciclohexanodiamina, toluenodiamina, dimetilaminopropilamina, bis-(3-aminopropil)-metilamina, metileno-bis(anilina), aminoetilpiperazina y similares.

- La polimerización se realiza combinando el complejo de catalizador DMC, compuesto iniciador y carbonato de etileno, y calentando la mezcla resultante a una temperatura suficiente para polimerizar el carbonato de etileno. La temperatura típicamente será como mínimo 120°C. Una temperatura preferida es de 130 a 200°C y una temperatura más preferida es de 140 a 180°C. La polimerización puede transcurrir lentamente durante un período inicial durante el cual se activa el catalizador. Este período de activación del catalizador puede ser desde tan poco como 5 minutos hasta varias horas. La activación del catalizador típicamente la indica una caída de la presión y/o un aumento de la temperatura en el reactor a medida que el carbonato de etileno (y/o el comonomero si lo hay) comienza a consumirse. Una vez que se ha activado el catalizador, la polimerización tiende a transcurrir rápidamente.

- La cantidad de complejo de catalizador DMC puede variar de 5 a 5000 partes en peso por millón (ppm) por peso de producto final. Una cantidad preferida es de como mínimo 10 ppm hasta aproximadamente 500 ppm. Una cantidad más preferida es de 25 a 200 ppm.

- La polimerización preferiblemente se realiza en atmósfera no oxidante, excepto por el dióxido de carbono que se genera durante la polimerización. La reacción se puede realizar, por ejemplo, bajo nitrógeno, argón u otro gas inerte, y/o bajo un comonomero gaseoso (en condiciones de polimerización) tal como óxido de propileno.

- La polimerización se puede realizar a presión subatmosférica, presión atmosférica o presión superatmosférica (tal como a 5000 kPa) preferiblemente hasta 2000 kPa. La presión en el reactor puede aumentar durante la

polimerización debido a la producción de dióxido de carbono a medida que progresa la reacción de descarboxilación. La presión del reactor se puede usar como control del proceso para producir polímeros que tienen más o menos grupos carbonato.

5 En general, presiones elevadas en el espacio de cabecera del reactor desfavorecen la reacción de carboxilación y favorecen la producción de más grupos carbonato en el polímero. Por tanto, cuando se necesita una proporción alta de grupos carbonato, la reacción se puede realizar a presiones algo más altas (como a más de 100 kPa) y/o sin eliminar dióxido de carbono del espacio de cabecera en que se forma. También es posible introducir dióxido de carbón adicional en el reactor para promover incluso más formación de grupos carbonato.

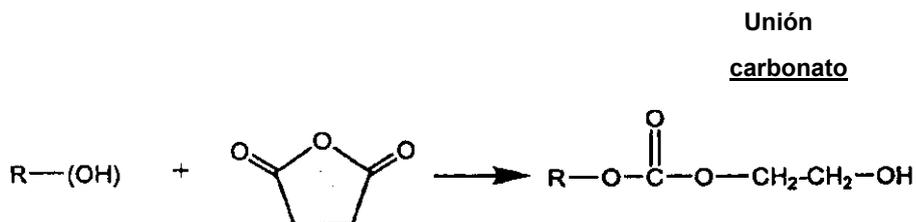
10 Inversamente, se forman proporciones más bajas de grupos carbonato cuando el proceso opera a presiones más bajas (tales como de aproximadamente 100 kPa o más bajas) y/o cuando se elimina periódicamente dióxido de carbono del espacio de cabecera del reactor. El dióxido de carbono se puede ventear durante la polimerización una o varias veces para impedir una acumulación excesiva de presión en el reactor y/o reducir la proporción de grupos carbonato en el producto.

15 La polimerización se puede realizar en varios tipos de reactores por lotes, continuos o semicontinuos. Entre los ejemplos de reactores semicontinuos o continuos figuran reactores de lazo, reactores tubulares y reactores continuos de tanque. En un proceso semicontinuo o continuo se puede introducir intermitente o continuamente carbonato de etileno en el reactor. En algunos procedimientos continuos, se añaden continuamente el compuesto iniciador, el carbonato de etileno (u otros comonómeros si se usan) y el complejo de catalizador DMC. En un proceso semicontinuo o continuo se puede extraer del reactor el producto continua o intermitentemente.

20 Aunque la invención no está limitada a teoría alguna, se cree que una molécula de carbonato de etileno se puede añadir sobre un grupo hidroxilo del compuesto iniciador de dos maneras. En el Esquema 1 se ilustra una manera de dos formas para añadir un grupo carbonato interno y un grupo hidroxilo adición

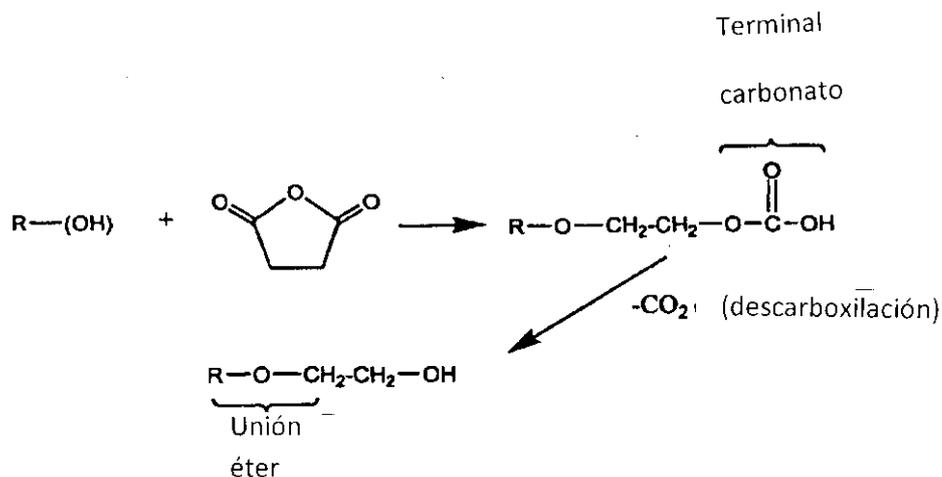
Esquema 1

25



30 La segunda manera de adición forma una unión éter interna y un grupo carbonato terminal. El grupo carbonato terminal frecuentemente se descarboxila, siendo el resultado neto de la adición de carbonato de etileno y posterior descarboxilación la adición de una unidad  $-CH_2-CH_2-OH$  que está unido a la cadena de polímero mediante un oxígeno de éter. Esta secuencia de reacciones se ilustra en el Esquema 2:

Esquema 2



35 También aquí se forma un grupo hidroxilo primario en el extremo de la cadena. Con este grupo hidroxilo puede

reaccionar una molécula adicional de carbonato de etileno, de cualquiera de las anteriores maneras, produciéndose cada vez una nueva terminal  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ .

Se ha encontrado que predomina la segunda manera de adición de carbonato de etileno. Generalmente, aproximadamente de 75 a 98% del carbonato de etileno se añade de la segunda manera. Dado que la mayor parte del carbonato de etileno se descarboxila, el producto de la polimerización contiene principalmente unidades etilenoxi con unión éter que no se distinguen significativamente de las formadas por polimerización de óxido de etileno sobre el iniciador. También se puede formar una proporción de uniones carbonato cuando la reacción no se produce antes de que otra unidad de monómero se añada al extremo de la cadena de polímero en crecimiento. Típicamente, de aproximadamente 50 a 98% de los grupos etilenoxi que se forman durante la polimerización están unidas por éter, estando unido el resto a la cadena de polímero mediante como mínimo un grupo carbonato. Como se ha discutido aquí en otro lugar, la proporción de uniones carbonato se puede modificar algo seleccionando las condiciones de reacción. En algunas realizaciones, de 80 a 98% o de 90 a 98% de las unidades etilenoxi están unidas por éter.

Consecuentemente, en algunas realizaciones la invención proporciona una vía para formar polímeros poli(etilenoxi) sin polimerizar óxido de etileno. Estos polímeros poli(etilenoxi) pueden contener alguna proporción de grupos carbonato.

El carbonato de etileno copolimeriza con una variedad de otros monómeros cíclicos. Por tanto, en ciertas realizaciones, la polimerización del carbonato de etileno se realiza en presencia de uno o varios comonómeros cíclicos formando un copolímero. El otro monómero cíclico puede ser un éter cíclico superior  $\text{C}_3$  o más alto tal como, por ejemplo, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-butano, óxido de 2,3-butano, óxido de 1,4-butano, óxido de 1,2-hexano, óxido de estireno y similares. El otro éter cíclico puede ser otro carbonato cíclico tal como carbonato de propileno, carbonato de trimetilenglicol, carbonato de neopentilo, 1,4-butanodiolcarbonato, varios dicarbonatos cíclicos y similares. El otro monómero cíclico puede ser un éster cíclico tal como glicólido, lactida, poli(tereftalato de etileno) y similares. La copolimerización puede formar un copolímero al azar, pseudo azar o de bloque dependiendo en parte de los grados relativos de polimerización del carbonato de etileno y el comonómero. Los comonómeros producen uniones que pueden contener, por ejemplo, grupos carbonato (como en el caso de comonómeros de carbonato cíclico), grupos éter (como en el caso de monómeros de éter cíclico)

El carbonato de etileno reacciona de la misma manera durante una polimerización que cuando homopolimeriza. Puede añadirse sobre un grupo hidroxilo terminal en cualquiera de las dos maneras descritas antes, siendo predominante el mecanismo de adición y descarboxilación. Como antes, la polimerización forma un polímero que contiene una pequeña cantidad de uniones carbonato respecto al número de uniones etilenoxi unidas por éter que se forman.

En una copolimerización, la relación de carbonato de etileno a otro comonómero puede variar ampliamente. En general, el carbonato de etileno puede constituir de 1% a 99% en peso del peso combinado de todos los monómeros. En algunas realizaciones específicas, el carbonato de etileno constituye de 50 a 95%, o de 5 a 50% del peso combinado de todos los monómeros.

Una copolimerización puede ser una polimerización al azar o pseudoazar en la que el carbonato de etileno y al menos otro monómero cíclico polimerizan simultáneamente, o una polimerización en bloque en la que el carbonato de etileno y al menos otro monómero cíclico polimerizan secuencialmente en cualquier orden.

Un comonómero preferido es óxido de 1,2-propileno. La copolimerización de carbonato de etileno y óxido de 1,2-propileno forma un copolímero al azar o pseudoazar que principalmente contiene unidades propilenoxi ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ) unidas por éter y unidades etilenoxi unidas por éter, que con frecuencia contienen una pequeña cantidad de uniones carbonato. El carbonato de etileno puede constituir en general de 1% a 99% del peso combinado de carbonato de etileno y óxido de 1,2-propileno, seleccionándose la relación en cada caso para proporcionar una relación deseada de unidades propilenoxi y etilenoxi en el copolímero. Para hacer copolímeros al azar para aplicaciones de poliuretano, el carbonato de etileno puede constituir de 1 a 50% o de 5 a 35% del peso combinado de carbonato de etileno y óxido de 1,2-propileno. La presencia de algo de óxido de 1,2-propileno puede aumentar la velocidad a la que se consume carbonato de etileno. Por esta razón, una proporción de óxido de propileno (tal como hasta 30% o hasta 20% en peso sobre la base del peso combinado de óxido de 1,2-propileno y carbonato de etileno) puede polimerizarse con carbonato de etileno incluso por ejemplo cuando se polimerizan grupos poli(etilenoxi) sobre el extremo de un poli(óxido de propileno).

El carbonato de etileno copolimeriza fácilmente con óxido de 1,2-propileno. El carbonato de etileno es soluble en óxido de 1,2-propileno y por ello se suministran fácilmente los dos monómeros al recipiente de polimerización como solución de carbonato de etileno en óxido de 1,2-propileno. Sorprendentemente, el carbonato de etileno y el óxido de 1,2-propileno reaccionan poco entre sí, si es que reaccionan, en las condiciones de la reacción de polimerización, tan poco si se producen cualesquier subproductos no deseados. Cuando se introducen juntos de

esta manera, el carbonato de etileno y el óxido de 1,2-propileno producen un copolímero al azar o pseudoazar que contienen unidades de oxipropileno, unidades de oxietileno unidas por éter y típicamente cierta proporción de unidades de carbonato en el producto.

5 La polimerización puede continuar hasta obtener cualquier peso molecular deseable. Generalmente, el peso molecular del producto en cualquier caso específico estará dictado por la aplicación para la que se ha de usar el producto. Se pueden polimerizar desde aproximadamente 1 mol a 1000 o más moles de carbonato de etileno por grupo hidroxilo en el compuesto iniciador.

10 Los productos hechos de acuerdo con la invención son en general útiles en las mismas aplicaciones que productos similares preparados por polimerización o copolimerización de óxido de etileno en vez de carbonato de etileno. En la mayoría de los casos, la presencia de una pequeña proporción de grupos carbonato no tiene un impacto adverso significativo sobre el comportamiento del producto, y en algunos casos puede proporcionar algún beneficio.

15 La invención es útil, por ejemplo, para producir polímeros poli(etilenoxi) solubles en agua o hinchables en agua que pueden contener algunas uniones carbonato, por homopolimerización de carbonato de etileno o copolimerización de carbonato de etileno con una cantidad minoritaria, tal como hasta 25% en peso, de otro monómero cíclico. Estos polímeros son útiles para, por ejemplo, absorber desechos acuosos o para hacer productos absorbentes de agua tales como pañales.

20 El procedimiento de la invención es también útil para hacer ciertos tensioactivos. Tales tensioactivos se caracterizan en general por tener uno o varios segmentos hidrófobos y uno o varios segmentos de poli(etilenoxi) (que pueden contener algunas uniones carbonato) producidos por polimerización de carbonato de etileno de acuerdo con la invención. La porción hidrófoba del tensioactivo puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno o alquino lineal o ramificado, un grupo alquilo sustituido con arilo (tal como un grupo bencilo), un grupo fenilo, un grupo fenilo sustituido con alquilo, un grupo poli(óxido de 1,2-propileno), un grupo poli(óxido de 1,2-butileno), un polisiloxano u otros grupo hidrófobos. La longitud de los bloques poli(etilenoxi) se puede seleccionar para que resulte el balance deseado entre las porciones hidrófobas e hidrófilas de la molécula.

25 Tales tensioactivos se pueden producir de diversas maneras de acuerdo con la invención. Por ejemplo, se puede polimerizar carbonato de etileno de acuerdo con la invención en presencia de un compuesto iniciador hidrófobo que contiene hidroxilo que, después de la polimerización, corresponderá a la porción hidrófoba de la molécula de tensioactivo. En tal caso, el compuesto iniciador puede ser, por ejemplo, un alcohol graso, un fenol, un fenol sustituido con alquilo, un monol o diol de poli(óxido de propileno), un monol o diol de poli(óxido de butileno), polisiloxano (que contiene uno o varios grupos silanol y/o hidroxilalquilo), y similares.

30 Otra manera de preparar un tensioactivo es polimerizar carbonato de etileno de acuerdo con la invención para formar un polímero poli(etilenoxi) que tiene un grupo o varios hidroxilo terminales (y que pueden contener algunas uniones carbonato), y añadir luego un grupo hidrófobo sobre uno o varios de los grupos hidroxilo terminales. El grupo hidrófobo se puede añadir rematando el(los) grupo(s) hidroxilo con un compuesto hidrófobo que tiene un grupo que reacciona con grupos hidroxilo y/o por polimerización de otro monómero (tal como óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno y similar) sobre el polímero poli(etilenoxi).

35 Otra forma más de formar un tensioactivo es polimerizar carbonato de etileno de acuerdo con la invención para formar un polímero poli(etilenoxi) que tiene uno o varios grupos hidroxilo terminales (y que contiene también algunas uniones carbonato) y añadir luego un grupo hidrófobo sobre uno o varios grupo hidroxilo terminales. El grupo hidrófobo se puede añadir rematando el(los) grupo(s) hidroxilo con un compuesto hidrófobo que tiene un grupo que reacciona con grupos hidroxilo y/o por polimerización de otro onómero (tal como óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butilani y similares) sobre el polímero poli(etilenoxi).

40 Aún otra manera más de formar un tensioactivo es polimerizar carbonato de etileno de acuerdo con la invención sobre un iniciador que contiene hidroxilo que contiene también insaturación carbono-carbono polimerizable (tal como, por ejemplo, alcohol alílico). El polímero insaturado poli(etilenoxi) resultante puede tener un peso molecular de 100 a 5000 o más. Puede hacerse luego que reaccione con un polihidrosiloxano como se describe, por ejemplo, en la patente USP 5.981.613. Entre los polihidrosiloxanos figuran los que tienen la fórmula  $M^*D_xD'_yM^*$ , en la que cada  $M^*$  es independientemente  $(CH_3)_3SiO_{1/2}$  o  $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ; D es  $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ ; D' es  $H(CH_3)SiO_{2/2}$ ; x es 40-220, y es 5-40 y cada R es independientemente un grupo poliéter de masa atómica superior o un grupo poliéter de masa atómica baja. El polímero poli(etilenoxi) insaturado reacciona en las unidades D'' para introducir cadenas laterales salientes sobre el polímero de siloxano.

45 La invención es también útil para hacer polieterpolioles para la producción de poliuretano. Estos polieterpolioles pueden tener pesos equivalentes de hidroxilo tan bajos como de aproximadamente 50 y tan altos como de 5000 o más, pero la invención es particularmente útil para producir polieterpolioles que tienen pesos equivalentes de hidroxilo en el intervalo de aproximadamente 500 a 2000. Estos polieterpolioles pueden contener de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 4 y, más preferiblemente, de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula.

La invención es especialmente adecuada para producir dos tipos de polieterpolioles que son útiles para hacer poliuretanos. El primer tipo es un poli(óxido de propileno) que tiene grupos poli(etilenoxi) terminales. Este tipo de polieterpoliol se produce de acuerdo con la invención seleccionando un poliol poli(óxido de propileno) como compuesto iniciador. El carbonato de etileno se polimeriza sobre el iniciador de poli(óxido de propileno) en presencia del complejo de catalizador DMC como se ha descrito. Algo del óxido de 1,2-propileno puede copolimerizar con el carbonato de etileno. En tales casos, el producto puede contener como mínimo 15%, como mínimo 30%, como mínimo 50% y como mínimo 70% de grupos hidroxilo primarios. Las unidades de etilenoxi con uniones éter añadidas en tal polimerización pueden constituir, por ejemplo, de 5 a 30%, más preferiblemente de 10 a 20% del peso total del producto. Como antes, en el producto puede estar presente una pequeña proporción de uniones carbonato. En un procedimiento preferido, el iniciador de poli(óxido de propileno) se produce por polimerización de óxido de propileno en presencia de un complejo de catalizador DMC; en tal caso, el producto terminado en poli(etilenoxi) puede ser producido polimerizando primeramente óxido de propileno en presencia de catalizador DMC a lo que sigue la adición de carbonato de etileno al reactor para formar los grupos poli(etilenoxi) terminales. En ambas partes de la reacción se puede usar un único lote de catalizador DMC.

El segundo tipo de polieterpoliol es un copolímero al azar o pseudoazar que contiene grupos propilenoxi y etilenoxi, que pueden estar terminados o no con grupos poli(etilenoxi). En tal caso, se polimeriza una mezcla de óxido de 1,2-propileno y carbonato de etileno en presencia del compuesto iniciador y catalizador DMC. Para muchas aplicaciones de poliuretano, las proporciones de los monómeros se seleccionan de manera que el producto contenga de aproximadamente 5 a 30% en peso de unidades etilenoxi y hasta 95% en peso de unidades propilenoxi. Como antes, en el producto puede estar presente una pequeña proporción de uniones carbonato. Es posible continuar la polimerización en presencia de carbonato de etileno solo (o junto con una pequeña cantidad tal como de hasta 25% en peso de óxido de 1,2-propileno) para introducir grupos (etilenoxi) terminales y aumentar el contenido de hidroxilo primario del poliol resultante.

Los polieterpolioles hechos de acuerdo con la invención pueden reaccionar con poliisocianatos orgánicos formando una variedad de poliuretanos y/o polímeros poliurea. En general, los polieterpolioles se pueden usar de la misma manera que polieterpolioles que se producen en una polimerización convencional en la que se emplea óxido de etileno en vez de carbonato de etileno. Los polieterpolioles son generalmente muy similares e cuanto a su procesamiento a los materiales convencionales y en general conducen a poliuretano y/o polímeros de urea que tienen propiedades muy similares. Por tanto, los métodos convencionales para producir poliuretano y/o poliurea son totalmente adecuados para uso en conexión con polieterpolioles hechos de acuerdo con esta invención. Entre los polímeros poliuretano y/o poliurea que se pueden producir así figuran una variedad de polímeros elastómeros y semielastómeros, celulares, microcelulares o no celulares. Se describen procedimientos útiles para producir tales polímeros en, por ejemplo, las patentes USP 4.524.102, 4.551.498, 4.876.292, 5.116.931, 5.470.935, 5.750.583, 6.437.013, solicitud publicada de patente US nº. 2003-0171445, solicitud publicada de patente US nº. 2007-0112086, documento WO 2008/071622 y documento WO 2008/021034.

Los ejemplos siguientes se presentan para ilustrar la invención, pero no limitan su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique lo contrario.

#### **Ejemplos 1-6 y Ejemplo comparativo A**

Se preparó como sigue un polieterpoliol (Muestra comparativa A) de un peso molecular diana de 3300 g/mol. Se carga en el reactor un triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 700. Se añade un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc en cantidad suficiente para que la cantidad de complejo de catalizador fuera de 75 ppm en el producto final. Se añade 4% de óxido de propileno en relación al peso del triol de partida) y se calienta el contenido del reactor a 150°C. Se controla la presión dentro del reactor hasta que una caída en la presión indica que se ha activado el catalizador. La activación se ve después de 10-20 min. Una vez activado el catalizador se suministra óxido de propileno al reactor a lo largo de 3,5 horas. Se suministra en este tiempo óxido de propileno suficiente para producir el peso molecular diana. Finalizado el suministro de óxido de propileno, se digiere la mezcla de reacción a 100°C hasta obtener una presión constante en el reactor, lo que indica que se ha consumido todo el óxido de propileno. Se recupera el producto y se apura para eliminar volátiles, incluido el monómero residual. El peso molecular se determina por cromatografía GPC. El peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) del producto es 2770, el peso molecular ponderal medio ( $M_w$ ) es 2900 y la polidispersidad ( $M_w/M_n$ ) es 1,05. El índice de hidroxilo es 51,7, que es consistente con un peso equivalente de hidroxilo de 1085. El 9% de los grupos hidroxilo terminales es de hidroxilos primarios, que se forman debido a algo de polimerización de cabecera a cabecera del óxido de propileno. La instauración medida es de 0,07 mequiv/g. La viscosidad a 25°C es 602 St.

Los ejemplos de Poliol 1, 2 y 3 se preparan de la misma manera excepto que, después de activado el catalizador con óxido de propileno, al suministro posterior de óxido de propileno contiene 1%, 5% o 10% en peso, respectivamente, de carbonato de etileno. En los Ejemplos 1-3, el carbonato de etileno está previamente disuelto en el óxido de propileno formando una mezcla compatible en la que no reaccionan entre sí el óxido de propileno y

5 el carbonato de etileno. Durante la etapa de alimentación, se ve un aumento de la presión del reactor, seguida de una caída inicial de la presión del reactor debida a la polimerización de los monómeros. Luego se ve, durante la etapa de digestión, un segundo aumento de la presión. La última subida de presión es indicativa de la producción de óxido de carbono y se ve que se hace mayor a medida que aumenta la proporción de carbonato de etileno en el suministro desde el Ejemplo 1 al Ejemplo 2 al Ejemplo 3. Esto confirma que se ha producido la polimerización y la descarboxilación de óxido de propileno. Los productos resultantes se caracterizan como se indica en la Tabla 1.

Tabla 1

	Muestra comparativa A*	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
% peso de carbonato de etileno en el suministro de monómero	0	1	5	10
M <sub>n</sub> , g/mol	2770	2780	2740	2710
M <sub>w</sub> , g/mol	2900	2930	2900	2870
Polidispersidad	1,05	1,05	1,06	1,06
Índice de hidroxilo	51,7	51,6	51,8	53,6
Visosidad, cSt	602	615	611	60
Instauración, eqiv/g	0,007	0,007	0,004	0,004

10 Como se deduce de los datos de la Tabla 1, la inclusión de carbonato de etileno en el suministro de óxido de propileno tiene un efecto pequeño sobre el peso molecular, la polidispersidad, el índice de hidroxilo y la viscosidad del producto. Los valores de la instauración tienden a ser reducidos, lo que es beneficioso.

15 Estos productos se analizan por MALDI-MS y RMN para determinar si se incorpora y como se incorpora carbonato de etileno a la cadena de polímero. El producto del Ejemplo 1 contiene aproximadamente 0,6% en peso de unidades etilenoxi, que están distribuidas casi enteramente como unidades etilenoxi individuales (esto es, unidas a dos unidades propilenoxi adyacentes). Esto es indicativo de una polimerización al azar o pseudoazar. Están presentes algunas unidades carbonato (aproximadamente 0,14% del peso total del producto), pero solamente se encuentra una unión carbonato por cada 10 unidades etilenoxi. Estos resultados indican que aproximadamente 87% del carbonato de etileno suministrado ha reaccionado en el esqueleto de polímero y que aproximadamente 90% del carbonato de etileno reaccionado se descarboxila posteriormente formando unidades etilenoxi unidas por éter. Esto demuestra que el carbonato de etileno se puede sustituir por óxido de etileno en esta polimerización.

20 Los resultados de los análisis de MALDI-MS y EMN de los Ejemplos 2 y 3 se indican en la Tabla 2 junto con los resultados para la Muestra comparativa A y el Ejemplo.

Tabla 2

Propiedad	Muestra comp.. A*	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
% peso de carbonato de etileno en el suministro de monómero	0	1	5	10
Grupos etilenoxi/molécula	0,0	0,5	1,7	4,8
Grupos carbonato/molécula	0,0	0,05	0,2	0,6
% de grupos de etilenoxi unidos por éter	0,0	90	88	88
Grupos propilenoxi/molécula	66	58	55	56
% peso de grupos etilenoxi	0,0	0,6	2,2	5,9
% peso de etilenoxicarbonilos	0,0	0,14	0,5	1,3
% peso de unidades propilenoxi	97,6	98,6	94,5	90,2
Contenido de OH primario, %	9,0	9,0	13,5	15,9

25 Los datos de MALDI-MS indican que, en los ejemplos 2 y 3, casi todas las unidades etilenoxi están distribuidas como unidades individuales, dobles o triples (esto es, 1, 2 o 3 sucesivas), lo que refleja que el carbonato de etileno polimeriza con óxido de propileno de manera al azar o pseudoazar. Parte del carbonato de etileno polimeriza al final de las cadenas de polímero, lo que lo indica el contenido de hidroxilo primario creciente de los Ejemplos 2 y 3. El nivel de unidades de etilenoxi aumenta con la concentración de carbonato de etileno en el suministro de monómero.

30

Los Ejemplos 4-6 se han hecho de la misma manera que los Ejemplos 1-3, respectivamente, excepto que en cada caso se ventea el reactor para eliminar dióxido de carbono acumulado tres horas después del inicio del suministro de monómero y se ventea nuevamente al final de la digestión. Los productos se analizan como se indica respecto a los Ejemplos 1-3. Los resultados se indican en las Tablas 3 y 4.

5

Tabla 3

Propiedad	Muestra comp.. A*	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
% peso de carbonato de etileno en el suministro de monómero	0	1	5	10
M <sub>n</sub> , g/mol	2770	2801	2770	2730
M <sub>w</sub> , g/mol	2900	2920	2940	2880
Polidispersidad	1,05	1,04	1,06	1,05
Índice de hidroxilo	51,7	52,0	52,4	53,1
Viscosidad, cSt	602	621	621	618
Instauración, mequiv/g	0,007	0,007	0,006	0,006

Tabla 4

Propiedad	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
% peso de carbonato de etileno en suministro de monómero	1	5	10
Grupos de etilenoxi/molécula	0,6	2,4	3,6
Grupos carbonato/molécula	0,02	0,2	0,4
Unidades etilenoxi unidas por éter	97	92	89
Grupos propilenoxi/molécula	61	62	62
% peso de grupos etilenoxi	0,7	2,8	4,1
% peso de etilenoxicarbonilos	0,1	0,5	0,9
% peso de unidades propilenoxi	96,7	94,3	92,6
Contenido de OH primario, %	8,2	13,7	15,0

10 Como se puede ver según los datos de las Tablas 3 y 4, los productos de los Ejemplos 4-6 son similares a los de los Ejemplos 1-3, respectivamente. Similares a los anteriores, los datos MALDI-MS indican que en los Ejemplos 5 y 6, casi todas las unidades etilenoxi están distribuidas como unidades individuales, dobles o triples. Las unidades etilenoxi del Ejemplo 4 están distribuidas casi exclusivamente como unidades individuales debido a la baja concentración de óxido de etileno en el suministro de monómero. Estos resultados reflejan que el carbonato de etileno copolimeriza con óxido de propileno de manera al azar o pseudoazar. La descarboxilación se produce en 15 todos los casos al menos 90% del tiempo. Algo del carbonato de etileno se polimeriza en el final de las cadenas de polímero, como lo indica el contenido creciente de hidroxilo primario de los Ejemplos 2 y 3.

20 Las proporciones de uniones carbonato en los productos de los Ejemplos 4-6 son reducidas, comparativamente con los Ejemplos 1-3, respectivamente. El efecto es debido a que se ventila el reactor en los Ejemplos 4-6; esta ventilación reduce la presión en el reactor y elimina dióxido de carbono del espacio de cabecera del reactor, efectos ambos que favorecen una más baja incorporación de uniones carbonato en el producto. Mediante una reducción adicional de la presión del reactor y/u venteo más frecuente, se pueden producir proporciones aún más bajas de uniones carbonato. Inversamente, se pueden producir proporciones más altas de grupos carbonato aumentando la presión del reactor (en relación a los Ejemplos 1-3).

25 Las espumas de poliuretano se hacen usando proporciones mayores de muestra comparativa A y Ejemplos 3, 4 y 5. Las espumas se hacen mezclando los ingredientes indicados en la Tabla 5 a una temperatura inferior a la temperatura ambiente y vertiendo la mezcla resultante en una caja forrada con película termoplástica,

Tabla 5

Ingrediente	Partes en peso
Poliol	100
Solución al 70% de bis(dimetilaminoetil) éter	0,05
Solución al 33% de trietilendiamina <sup>2</sup>	0,075-0,15
Tensioactivo de silicona	0,7
Octoato de estaño <sup>2</sup>	0,18-0,20
Agua	3,0
Mezcla 80/20 de 2,4- y 2,6-tolueno diisocianato	A índice 100

<sup>1</sup>. Los poliols son los productos del Ejemplo comparativo A, Ejemplo 3, Ejemplo 4 y Ejemplo 5. <sup>2</sup>. Las cantidades de catalizador son variables para obtener alturas comparables de espuma de subida libre.

- 5 Se miden la densidad, factor de combadura (relación de 65% a 25% de deflexión por fuerza de indentación), pérdida de histéresis y depresión por fuerza de compresión a 50% de compresión. Los resultados se indican en la Tabla 6.

Tabla 6

Propiedad	Muestra comp.. poliol A	Ejemplo poliols 3	Ejemplo poliols 4	Ejemplo poliols 5
% de carbonato de etileno en suministro de óxido de propileno	0	10	1	5
Densidad, kg/m <sup>3</sup>	36,1	36,2	35,1	34,1
Factor de combadura	2,82	2,58	2,49	2,57
Pérdida de histéresis, %	71,4	70,4	70,8	70,8
CFD (50%), kPa	4,8	5,14	4,7	4,04

- 10 Los resultados de la Tabla 6 muestran que los poliols producidos de acuerdo con la invención actúan similarmente frente al control. Las propiedades de la espuma son también comparables a las del control.

### Ejemplos 7 y 8

- 15 Para el Ejemplo 7 se preparó como sigue un poliols. Se preparó un triol de poli(óxido de propileno) de un peso molecular de 4000 añadiendo óxido de propileno sobre un iniciador triol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 700 en presencia de 150 ppm (en relación al peso del producto) de un complejo de catalizador de hexanocianocobaltato de zinc. El poliols resultante, incluidos residuos de catalizador, se almacena durante la noche bajo nitrógeno. Luego se añade 5% de carbonato de etileno (en relación al peso del triol de peso molecular 4000) y la mezcla se calienta a 160°C durante aproximadamente 3 días. Durante este tiempo se ve en el reactor un aumento de la presión en el reactor, indicativo de que se está generando dióxido de carbono.

- 20 Para el Ejemplo 8 se hace de la misma manera un poliols, excepto que el carbonato de etileno se mezcla con óxido de propileno en una proporción en peso de 5:1, y la reacción se para después de sólo 9 horas. Nuevamente, un aumento de la presión indica que se ha visto dióxido de carbono durante la polimerización.

Se analizan los productos de los Ejemplos 7 y 8 como se ha descrito en los ejemplos previos. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7

Propiedad	Ejemplo 7	Ejemplo 8
M <sub>w</sub>	4261	4371
Índice de hidroxilo	39,5	38,5
Viscosidad, cSt	562	794
Instauración, mequiv/g	0,013	0,018
% de carbonato de etileno reaccionado	14,9	22,7
% de descarboxilación	95,4	92,7
% de grupos hidroxilo primarios	9,4	10,3

5 Estos resultados demuestran que se pueden introducir remates terminales de poli(etilenoxi) sobre un poliol por polimerización de carbonato de etileno de acuerdo con la invención. Como antes, un gran porcentaje de los grupos carbonato de etileno que polimerizan en el extremo de la cadena de polímero se descarboxila, por lo que sólo una pequeña proporción de uniones carbonato se introduce en la molécula. Los resultados del Ejemplo 8 sugieren que la polimerización del carbonato de etileno se produce más eficientemente si el carbonato de etileno copolimeriza con una pequeñas cantidad de óxido de propileno.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un poliéter que contiene unidades etilenoxi unidas por éter, que comprende copolimerizar carbonato de etileno y óxido de 1,2-propileno en presencia de un compuesto iniciador que tiene uno o varios grupos oxialquilables y un catalizador de cianuro de doble metal y en ausencia de óxido de etileno excepto opcionalmente hasta 1000 ppm en relación al peso total de monómeros que se pueden formar como subproducto de la reacción de polimerización.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que los grupos oxialquilables son grupos hidroxilo.
3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el iniciador contiene de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y tiene un peso equivalente de hidroxilo de 70 a 2500.
- 10 4. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el iniciador es un poliéter que tiene un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 2000.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el carbonato de etileno constituye 1-50% del peso combinado de todos los monómeros.
- 15 6. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el carbonato de etileno se disuelve en el óxido de 1,2-propileno antes de ser polimerizado.
7. El procedimiento de la reivindicación 5, en el que se elimina dióxido de carbono al menos una vez durante la polimerización.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el producto contiene grupos carbonato.
- 20 9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el producto contiene grupos poli(etilenoxi) terminales,
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el iniciador es un poli(óxido de propileno) que tiene de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 2000, y el carbonato de etileno se polimeriza con óxido de 1,2-propileno para formar un producto que contiene 5-30% en peso de unidades etilenoxi unidas por éter y al menos 50% de grupos hidroxilo primario.
- 25 11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el carbonato de etileno se copolimeriza con óxido de 1,2-propileno formando un copolimero pseudoalazar que contiene hasta 95% en peso de grupos propilenoxi y de 5 a 30% de grupos etilenoxi unidos por éter y que tiene de 2 a 8 grupos hidroxilo/molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 500 a 2000.
- 30 12. El procedimiento de la reivindicación 11, que además comprende continuar la polimerización en presencia de carbonato de etileno solo o junto con hasta 25% en peso de óxido de 1,2-propileno para introducir grupos poli(etilenoxi) terminales y aumentar el contenido de hidroxilo primario del producto resultante.