

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 378**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2013 E 13711898 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2831141**

54 Título: **Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo**

30 Prioridad:

26.03.2012 EP 12161257

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

25.02.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**WISS, KERSTIN;
ZARBAKSH, SIRUS;
LÖFFLER, ACHIM;
DEGLMANN, PETER;
RIEBEL, LOTHAR;
LIMBACH, MICHAEL;
LINDNER, RONALD;
LEJKOWSKI, MICHAEL LUDWIK y
GROSSE, JULIA FRAUKE**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 561 378 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

Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo

La presente invención se refiere a un proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo.

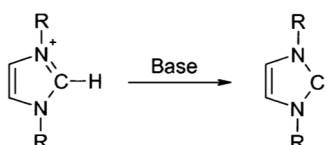
5 Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) son conocidos desde hace algunos años como iniciadores o catalizadores orgánicos para la polimerización con apertura de anillo (Dove et al., Polymer 47 (2006), 4018). La aplicación en la polimerización catalítica de óxido de etileno (EO) se describió por primera vez en el año 2006 (ACS Polymer Preprints, 47 (2006), 99). La apertura de anillo estequiométrica de óxido de etileno (EO) en solución también fue descrita brevemente por Raynaud et al. (JACS, 131 (2009), 3201; WO2009/013344 conjuntamente con Rhodia), en cuyo caso después de largos tiempos de reacción surgen oligómeros de polietilenglicol (PEG) zwitteriónicos. En la patente se reivindican como monómeros todos los óxidos de alquileo relevantes desde el punto de vista industrial, y en calidad de catalizadores todas las estructuras corrientes de carbeno. Pero solamente se dan ejemplos para EO (y por consiguiente no se mencionan posibles ventajas de los catalizadores de NHC para el óxido de propileno (PO)). Por último, el mismo grupo de trabajo también publicó en el año 2010 un artículo sobre la polimerización de PO con iniciadores mono-funcionales en condiciones de reacción similares (Chem. Commun., 46 (2010), 3203), aunque en dicho caso aparte de que la reacción estaba libre de metal no eran evidentes las ventajas. En todos estos trabajos no se reivindica una aplicación para la producción de poliuretano (PU) ni se representa como particularmente ventajosa.

20 En la solicitud de patente WO 2011/141492 se describe la polimerización lineal con apertura de anillo de óxidos de alquileo con catalizadores de NHC para preparar polioles de poliéter y de poliéster a partir de iniciadores bifuncionales y polifuncionales. Como ventajas de este invención se mencionan ante todo los altos grados de polimerización con PO (>5 de PO por grupo OH del iniciador en contraste con los catalizadores orgánicos convencionales) y la posibilidad de tapar un extremo del núcleo de polipropilenglicol (PPG) con EO. Los catalizadores convencionales conducen a subproductos mono funcionales considerables (catálisis con KOH) o no permiten tapar un extremo de manera bien definida en la mayoría de los grupos hidroxilo (en el caso de catálisis con doble cianuro de metal (DMC)).

Los procesos órgano-catalíticos típicos con NHCs se basan en su capacidad nucleofílica o en su alcalinidad. Sin embargo, un obstáculo decisivo para el empleo a gran escala industrial de NHCs representan exactamente estas propiedades: los NHCs libres normalmente son susceptibles a hidrólisis de oxidación (J. Organomet. Chem., 617 (2001), 242). Por lo tanto, en el proceso se ofrece liberar in situ las especies de NHC activas de pre-catalizadores.

30 Una solución para esto es ofrecida, por ejemplo, por los productos de adición de los NHCs, por ejemplo con alcoholes, cloroformo, CS₂, CO₂. No obstante, el uso de los productos de adición de NHC es problemático en este caso debido a los altos costes de síntesis que se necesitan para producir estos productos de adición.

Otra posibilidad es la desprotonización de sales de dialquilo-imidazolio (o de imidazolio, tiazolio,...), la cual puede representarse de manera esquemática como sigue:



35 A fin de llevar a cabo esta desprotonización se necesitan bases muy fuertes del estado de la técnica, por ejemplo bases orgánicas muy fuertes como fosfacenos (caros) o butanolatos terciarios de metal alcalino (ya no están ausentes los metales). El uso de bases (sales de metal) de este tipo hace necesario un procesamiento del producto.

40 También se conoce que las sales de dialquilo-imidazolio ya mencionadas liberan productos intermedios básicos o nucleófilos durante la carga térmica, por lo cual son interesantes como iniciadores latentes para el curado de epóxidos: para los yoduros de imidazolio ya se habían descrito en 1983 (J. Polym. Sci.: Polym. Lett., 21 (1983), 633) que puede iniciarse un curado de sistemas epóxicos a base de DEGBA (éter de diglicidilo de bisfenol A) a 200 °C. Se parte de que aparece un imidazol (dialquilo) intermediario neutro, es decir una clase ampliamente difundida de agentes de curado. En una solicitud de patente de BASF de 2008 (WO 2008/ 152003A1) se reivindica un efecto catalítico similar en el curado latente de epóxidos para los acetatos de imidazolio análogos. Sin embargo, el curado de resinas epóxicas se diferencia de la polimerización lineal con apertura de anillo en que los monómeros de epóxido son bifuncionales o polifuncionales y por lo tanto se generan productos reticulados, mientras que en la polimerización lineal con apertura de anillo se buscan cadenas no ramificadas, opcionalmente en iniciadores polifuncionales, en cuyo caso los productos representan, al igual que antes, moléculas discretas (o mezclas de las mismas) las cuales son definidas, por ejemplo, mediante (distribución de) peso molecular e índice de OH. En los sistemas epóxicos curados, reticulados, la reacción de descarga completa de todos los grupos epóxicos es de importancia reducida, mientras que en el caso de la polimerización lineal con apertura de anillo se busca no obstante

5 la conversión de los monómeros monofuncionales tan completa como sea posible. Además, los compuestos epóxicos más comunes en los sistemas de resinas epóxicas (por ejemplo, DGEBA y otros éteres de glicidilo tal como se describen en la WO2008/152003A1) se diferencian de los óxidos de alquileo clásicos como óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno para reacciones lineales de alcoxilación por los sustituyentes en la funcionalidad de epóxido respecto de las exigencias estéricas y de la polaridad, lo cual permite esperar una fuerte influencia en la reactividad de los monómeros y las especies propagadas. Por consiguiente, no es posible partir de que generalmente los catalizadores adecuados para el curado de epóxidos también sean adecuados para polimerizaciones lineales con apertura de anillo que sean eficientes.

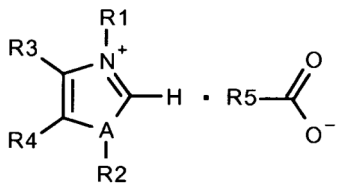
10 Según lo esperado, los experimentos internos con N-alquilimidazoles en calidad de catalizadores orgánicos para la propoxilación de iniciadores de alcohol también dieron lugar a que, en la práctica, la reactividad de estos catalizadores no fuera bien adecuada para la producción de productos con alto peso molecular (índice de OH por debajo de 150 mg de KOH/g) por medio de polimerización lineal con apertura de anillo, puesto que en el intervalo de índice de OH por debajo de 150 mg KOH/g, la actividad catalítica baja de las especies de alquiloimidazol conduce a tiempos muy largos del ciclo.

15 Por lo tanto, el objetivo consistió en suministrar un proceso para alcoxilación o, en términos generales, la polimerización órgano-catalítica, preferiblemente lineal, con apertura de anillo, que hiciera posible obtener productos de alto peso molecular en el rango ya mencionado y que no tuviera la desventaja ya mencionada de la necesidad de reactantes muy básicos o que contienen metal. Esto significa que el proceso no debe requerir el empleo de bases fuertes tales como, por ejemplo, bases sales de metales.

20 Este objetivo pudo lograrse ahora de manera sorprendente mediante el proceso definido en las reivindicaciones.

De manera sorprendente, se ha encontrado que determinados representantes de las sales ya mencionadas de dialquilo-imidazolio pueden emplearse como precursores sin que tengan que emplearse bases fuertes; por consiguiente, se suprimen el procesamiento costoso del producto.

25 El objeto de esta invención es, por consiguiente, un proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo, preferiblemente para la polimerización lineal órgano-catalítica con apertura de anillo, por lo menos de un monómero M adecuado para la polimerización con apertura de anillo, o de mezclas del mismo, en cuyo caso en una etapa (i) se expone al menos un compuesto N-heterocíclico de la fórmula (I)



30 donde A se selecciona del grupo compuesto por N, O y S, preferiblemente N -donde no está presente un residuo R2 si A es igual a O o S, y donde R1 y R2 se seleccionan respectivamente de manera independiente entre sí, de alquilo y arilo, y donde R3, R4 y R5 se seleccionan respectivamente, de manera independiente entre sí de H, alquilo, arilo y donde también son posibles ciclos anulares entre R1 y R3, R3 y R4 así como R4 y R2, en presencia de al menos un compuesto Z1 con actividad según Zerevitinof, a una temperatura de al menos 80 °C, preferiblemente de al menos 100 °C, durante al menos 30 segundos, preferiblemente al menos 5 minutos, y en una etapa (ii) se adiciona el monómero M y se hace reaccionar preferiblemente en presencia de un compuesto Z2 con actividad según Zerevitinof.

35 En el contexto de esta invención, "polimerización" significa principalmente la reacción de al menos tres unidades de repetición; aunque también están comprendidos oligómeros más cortos.

40 Un "compuesto con actividad según Zerevitinof" se refiere a compuestos que son suficientemente ácidos para protonizar compuestos de Grignard y obtener hidrocarburo. Ejemplos de "compuestos con actividad según Zerevitinof" son alcoholes y aminas.

Una gran cantidad de compuestos con la fórmula (I) se encuentra disponible en el comercio; por ejemplo los líquidos iónicos Basionics™ de BASF SE.

En una modalidad del proceso según la invención, R1 y R2 son respectivamente grupos alquilo primarios.

45 En otra modalidad del proceso según la invención, R1 es un grupo alquilo primario y R2 es un grupo alquilo secundario.

En otra modalidad del proceso según la invención R1 y R2 son respectivamente grupos alquilo secundarios.

- En una modalidad del proceso según la invención, el anión en la fórmula (I) se selecciona del grupo que contiene formiato, acetato y propionato.
- 5 En otra modalidad del proceso según la invención, el anión en la fórmula (I) se selecciona del grupo que contiene benzoato, ftalato, tereftalato e isoftalato. En otra modalidad del proceso según la invención, el anión en la fórmula (I) se selecciona del grupo que contiene sales de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como, por ejemplo, succinato o glutarato.
- En una modalidad del proceso según la invención, la etapa (ii) se realiza solamente después del fin de la etapa (i).
- En una modalidad del proceso según la invención de la etapa (ii) comienza ya durante la etapa (i).
- 10 En una modalidad del proceso según la invención al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 se selecciona del grupo compuesto de alcoholes.
- En otra modalidad del proceso según la invención, al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 se selecciona del grupo compuesto de aminas.
- 15 En otra modalidad del proceso según la invención, se utilizan al menos dos compuestos con actividad según Zerevitinof Z1, en cuyo caso al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1a se selecciona del grupo compuesto por alcoholes y al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 b se selecciona del grupo compuesto por aminas.
- En otra modalidad del proceso según la invención, al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z2 se selecciona del grupo compuesto por alcoholes y aminas, preferiblemente alcoholes, y mezclas de los mismos.
- 20 El compuesto con actividad según Zerevitinof Z1, al menos uno, se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por alcoholes, particularmente preferible se selecciona del grupo de los polioles, principalmente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles de C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos etoxilados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, pentaeritritol, compuestos de azúcar tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles tales como, por ejemplo, productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, así como mezclas de al menos dos de los compuestos listados.
- 25 También se prefiere un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 seleccionado del grupo compuesto por aminas, principalmente aminas aromáticas y alifáticas, primarias y secundarias o mezclas de las mismas, muy particularmente preferible seleccionado del grupo que contiene hexametildiamina, etilendiamina, propilendiamina, etanolamina, ortociclohexanodiamina, aminociclohexanoalquilamina y aminas aromáticas seleccionadas del grupo que contiene toluenodiamina (TDA), principalmente 2,3- y 3,4-isómeros de TDA, así como difenilmetanodiamina (MDA) y MDA (p-MDA) polimérico, melamina, y mezclas de las mismas.
- 30 El compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 también puede contener varios grupos amino y/u otros grupos con actividad según Zerevitinof, como por ejemplo grupos OH.
- En una modalidad del proceso según la invención, el compuesto Z1 es igual al compuesto Z2.
- 35 En otra modalidad del proceso según la invención el compuesto Z1 no corresponde al compuesto Z2.
- En una modalidad preferida del proceso según la invención en la etapa (i) no se utiliza una base con un pK_b (H₂O) menor que 1.
- 40 El monómero M, adecuado para la polimerización con apertura de anillo, se selecciona del grupo que contiene óxidos de alquileo, seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno, o de mezclas de los mismos.
- En una modalidad particularmente preferida de la invención se utilizan mezclas que contienen óxido de propileno.
- En una modalidad del proceso según la invención, los monómeros M y su contenido varían durante la reacción. Por lo tanto, el proceso de la invención también permite la aplicación de una tapa extrema de óxido de etileno (EO).
- 45 Con el proceso según la invención también es posible la copolimerización, por ejemplo con lactonas, lactida y/o siloxanos cíclicos.
- Ejemplos de lactonas adecuadas para la copolimerización con óxidos de alquileo son lactonas sustituidas o no sustituidas con anillos de 4 miembros o mayores tales como, por ejemplo, β-propiolactona, 5-valerolactona, ε-caprolactona, metil-ε-caprolactona, β,β-dimetil-β-propiolactona, β-metil-β-propiolactona, α-metil-β-propiolactona, α,α-

bis(clorometil)-propiolactona, metioxi- ϵ -caprolactona, etoxi- ϵ -caprolactona, ciclohexil- ϵ -caprolactona, fenil- ϵ -caprolactona, bencil- ϵ -caprolactona, ζ -enantolactona, η -caprilolactona, α,β,γ -trimetoxi- δ -valerolactona, o β -butirolactona, y mezclas de las mismas. En una modalidad se utiliza ϵ -caprolactona.

5 La temperatura en la etapa (i) del proceso según la invención se encuentra preferiblemente en el intervalo de 140 °C a 250 °C, particularmente preferible 140 °C a 180 °C, muy particularmente preferible 150 °C a 170 °C.

De esta manera, la etapa (i) dura por lo regular al menos 30 segundos, preferiblemente 5 a 30 minutos, particularmente preferible 10 a 25 minutos.

En una modalidad del proceso según la invención, en la etapa (i) se aplica un vacío.

10 La etapa (i) se realiza, en una modalidad del proceso según la invención, en un aparato que se selecciona del grupo compuesto por reactor de tanque con agitación, reactor tubular, evaporador de capa delgada (también llamado evaporador de película descendente), columna de separación por agotamiento, intermitente. Opcionalmente, la duración de la etapa (i) puede reducirse gracias a estos aparatos hasta algunos pocos segundos.

15 En una modalidad preferida del proceso según la invención el monómero M, al menos uno, adecuado para la polimerización con apertura de anillo se selecciona del grupo que contiene óxidos de alquileo y mezclas de los mismos, en cuyo caso la temperatura durante la reacción con el monómero M, al menos uno, en la etapa (ii) después de terminar la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 90 °C a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C.

20 En otra modalidad preferida del proceso según la invención, el monómero M se selecciona del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, preferiblemente mezclas que contienen óxido de propileno y el compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 se selecciona del grupo de los alcoholes y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo que contiene polioles, principalmente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles de C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto, y sus ésteres, trimetilolpropano, pentaeritritol, compuestos de azúcar como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles como, por ejemplo, productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas o melamina, así como mezclas de al menos dos de los compuestos listados, y el compuesto con actividad según Zerevitinof Z2 se selecciona del grupo de los alcoholes y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo que contiene polioles, principalmente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles de C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, pentaeritritol, compuestos de azúcar como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles como, por ejemplo, productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas o melamina, así como mezclas de al menos dos de los compuestos listados, y la temperatura en la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 140 °C a 180 °C durante 5 a 30 minutos, y la temperatura en la etapa (ii) después del fin de la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 90 °C a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C.

Otro objeto de la presente invención también es un producto de polimerización que puede prepararse según el proceso de la invención, así como la utilización de un producto de polimerización que puede prepararse según el proceso de la invención para la producción de poliuretanos.

Ejemplos

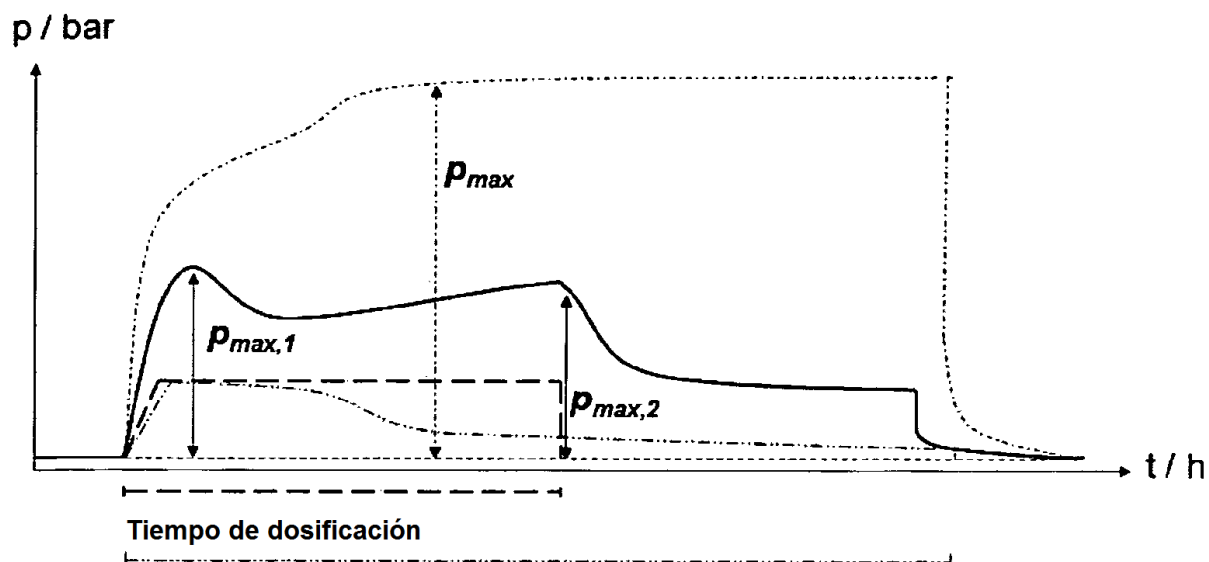
40 A continuación, para ilustrar algunos aspectos de la presente invención, se presentan algunos ejemplos. Éstos no pretenden de ninguna manera restringir el alcance de la invención.

45 En los experimentos primero se cargaron en una autoclave los iniciadores (alcoholes) y el catalizador; la autoclave se había llenado con nitrógeno para volverlo inerte, luego se calentó a 110-130 °C y durante varias horas se desgasificó al vacío. En los experimentos con una etapa de activación térmica (i), el tanque se calentó durante 20 minutos a 160 °C. Después de enfriar a la temperatura de reacción deseada en ambos casos se dosificó el óxido de propileno de manera continua mientras se agitaba (velocidad de agitación 600 1/min) en la etapa (ii). Después de acabada la dosificación y la descarga completa del monómero, el tanque se evacuó durante 30 minutos al vacío y luego se enfrió a 25 °C.

50 En la representación esquemática del curso del experimento, se representan los perfiles de dosificación (véase la leyenda: "dosificación de PO...") y los desarrollos de presión resultantes. Por el desarrollo de presión es posible decir sobre la reactividad del catalizador: a reactividad mayor, el óxido de propileno se convierte de manera ininterrumpida y no se genera una presión alta en el tanque. A una reactividad más baja, el óxido de propileno se acumula y se observan presiones más altas. Al alcanzar un límite superior de presión dado por el dimensionamiento de la autoclave, opcionalmente tiene que diferir opcionalmente de una tasa de dosificación constante y la dosificación se frena o incluso se interrumpe (líneas interrumpidas más delgadas en la representación esquemática),

lo cual conduce a una extensión del tiempo de dosificación y de esta manera a una reducción de la tasa de dosificación. A fin de cuantificar el desarrollo de presión y poder comparar la reactividad, a continuación se indican las presiones logradas en el tanque, así como los tiempos de dosificación y las tasas de dosificación medias resultantes.

- 5 A continuación se listan numerosos ejemplos en los que se sintetizaron productos con índices de OH superiores a 150. Esto está fundamentado en la realización más simple de los experimentos de cribado; sin embargo, se aseguró que los candidatos encontrados como altamente reactivos en este cribado fueran los más adecuados, para lograr los productos de alto peso molecular ya mencionados con índices de OH inferiores a 150 (véase también el ejemplo 3).



- · — · PO Dosificación normal
- Desarrollo de presión normal
- · - · - · PO dosificación frenada por límite superior de presión
- · - · - · Desarrollo de presión con logro del límite superior de presión

10 **Ejemplo 1)**

En un tanque de 300 mL se cargaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,47 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. Después de volver inerte se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno a una temperatura de reacción de 115 °C. Ya que se alcanzó el límite superior de presión de 9,89, la dosificación tuvo que reducirse. Después de un tiempo de descarga de más de 8 horas, se obtuvieron 154,8 g.

- 15 IOH: 266 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,114

Viscosidad: 172 mPas

$p_{max,1} = 8,15$ bar

$p_{max} = 9,89$ bar

- 20 Tiempo de dosificación: 420 Minutos

Tasa de dosificación: 0,36 g/min

Ejemplo 2a)

- 25 En un tanque de 300 mL se cargaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,44g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio. Después de volver inerte y de una activación 160 °C se enfrió a una temperatura de reacción de 115 °C y luego se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de descarga de 5 horas se obtuvieron 164,8 g de producto.

IOH: 261 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,105

Viscosidad: 176 mPas

$p_{max,1}$ = 3,57 bar

5 $p_{max,2}$ = 3,49 bar

Tiempo de dosificación: 225 Minutos

Tasa de dosificación: 0,66 g/min

Ejemplos 2b-e)

10 En condiciones análogas a las descritas en el ejemplo 2a también pudo obtenerse un producto similar con otros catalizadores. Estos catalizadores se diferencian en los ejemplos 2b-e) solamente respecto de la sustitución 1,3- alquilo (R1 y R2 en la fórmula (I)) del catalizador del ejemplo 2a. Los sustituyentes respectivos así como los resultados correspondientes se recopilan en la siguiente tabla. En los ejemplos 2f-g) los catalizadores se diferencian del catalizador del ejemplo 2a, en que el heteroátomo de la posición del anillo 1 no es nitrógeno sino oxígeno (2f) o azufre (2g) y por lo tanto tampoco tiene sustituyente alquilo R2.

*	#2b	#2c	#2d	#2e	#2f (O)	#2g (S)
R1	Metilo	Etilo	n-Propilo	Isopropilo	Etilo	Etilo
R2	Metilo	Etilo	n-Propilo	Isopropilo	-	-
m(Cat.)	0,37 g	0,44 g	0,50 g	0,50 g	0,38 g	0,42 g
Activ.	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Producto	165,5 g	162,5 g	166,3 g	168,9 g	148,5 g	142,8 g
IOH	264	258	263	259	281	284
PDI	1,1004	1,106	1,103	1,102	1,122	1,127
Visco	178	148	169	145	245	251
$p_{max,1}$	4,3	3,5	3,9	4,0	5,6	6,2
$p_{max,2}$	3,8	3,4	3,5	3,3	4,8	5,7
Tiempo	230	230	230	230	230	230
Tasa	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65

*Explicaciones:

m(Cat.) = masa del catalizador,

Activ. = Activación a 160 °C durante 20 minutos,

IOH en mg KOH/g,

PDI = Polidispersidad (GPC),

Visco = Viscosidad in mPas,

$p_{max,1}$ y $p_{max,2}$ en bar,

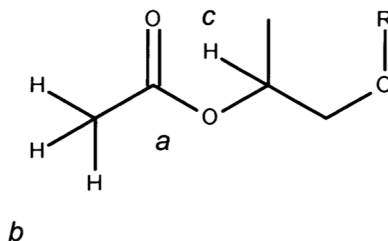
Tiempo = tiempo de dosificación en minutos,

Tasa = tasa de dosificación en g/min

15

El análisis de los productos obtenidos de acuerdo con este método muestra como producto principal los propoxilados esperados que se estructuran de glicerina y dietilenglicol. Como subproductos característicos pueden encontrarse también los propoxilados de los iones del catalizador junto con los productos de transesterificación.

20 A manera de ejemplo de los propoxilados transesterificados del acetato, aquí la detección en la muestra resultante de la síntesis 2c mediante espectroscopia de RMN:



^{13}C -RMN (CDCl_3): a 170 ppm

^1H -RMN (CDCl_3): b 2,0 ppm, c 5,0 ppm

HMBC: acoplamiento detectado entre a y c así como a y b.

Puesto que en el caso de los iniciadores utilizados estas señales no se traslapan con las señales del producto principal, la asignación a este elemento estructural es inequívoca.

De manera ejemplar para los propoxilados del imidazolio también es la detección en la muestra resultante de la síntesis 2c mediante acoplamiento de HPLC/MS:

5 [M]⁺ una serie a 241, 299, 357, 415, 473 amu

Estas masas indican propoxilados (iniciando a n = 2) del catión de 1,3-dietilimidazolio.

Ejemplo 3)

10 En un tanque de 5 L se cargaron 200,0 g de glicerina y 30,0 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (0,176 mol). Después de realizada la operación para volver inerte, el tanque se calentó durante 20 minutos a 160 °C y después se enfrió a la temperatura de reacción de 120 °C. A esta temperatura se dosificaron 4488 g de óxido de propileno, en cuyo caso al alcanzar el límite superior de presión de 7,69 bar tuvo que frenarse ligeramente la dosificación. Después de un tiempo de descarga de 5 horas se obtuvieron 3678 g de producto.

IOH: 96 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,126

15 Viscosidad: 268 mPas

$p_{\max,1} = 4,81$ bar

$p_{\max} = 7,69$ bar

Tiempo de dosificación: 283 Minutos

Tasa de dosificación: 15,86 g/min

20 El análisis de los productos obtenidos de acuerdo con este método presenta como productos principales al propoxilado esperado construido sobre glicerina. Como subproductos característicos también pueden encontrarse los propoxilados de los iones del catalizador.

Como ejemplos de los propoxilados del imidazolio, aquí la detección por medio del acoplamiento GPC/MS:

25 [M]⁺ en correspondencia con la fórmula $C_6H_{11}N_2 + (C_3H_6O)_n$ una serie que contiene las señales 285, 343, 401, 459 amu.

Estas masas indican propoxilados (iniciando en n = 3) del catión de 1-etil-3-metilimidazolio. Se encontraron (supuestamente con base en la carga permanente) en la medición de GPC a tiempos de retención sorprendentemente altos para estas masas.

Ejemplo 4)

30 En un tanque de 5 L se cargaron 200,0 g de glicerina y 14,47g de N-metilimidazol (0,176 mol). Después de volver inerte se dosificó óxido de propileno a 120 °C (planeado: 4485,5 g). Al alcanzar el límite superior de presión de 7,60 bar, la dosificación se fue frenando cada vez más gradualmente. De esta manera, durante las primeras 7 horas y 40 minutos del tiempo de dosificación se dosificaron 4089 g de PO. Durante las siguientes 13 horas pudieron ensayarse solamente en tasas de dosificación mucho más bajas (limitadas por el límite superior de presión) para dosificar otras
35 pequeñas cantidades de óxido de propileno aunque sólo pudieron adicionarse 337 g, por lo cual estas últimas 13 horas sirvieron básicamente sólo para la descarga. Finalmente se obtuvieron 3568 g de producto.

IOH: 112 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,133

Viscosidad: 204 mPas

40 $p_{\max,1} = 5,34$ bar

$p_{\max} = 7,60$ bar

Tiempo de dosificación primario: 460 minutos (7 horas y 40 minutos)

hasta ahí: 4089g de PO

Tasa de dosificación: 8,89 g/min

en total:

Tiempo de dosificación: 1240 minutos (20 horas, 40 minutos)

5 Óxido de propileno: 4426g

Tasa de dosificación: 3,57 g/min

Ejemplos 5-12)

10 En un tanque de 300 mL se cargaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y el catalizador (Cat.). Después de volver inerte y opcionalmente de una activación a 160 °C se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno a una temperatura de reacción de 115°C. Después de un tiempo de descarga de 5 horas se aisló el producto. La siguiente tabla recopila las condiciones del experimento y los resultados de estos experimentos.

*	#5 (B)	#6 (B)	#7 (P)	#8 (P)	#9 (O)	#10 (O)	#11 (F)	#12 (F)
m(Cat.)	0,97 g	0,97 g	0,84 g	0,84 g	1,05 g	1,05 g	0,65 g	0,65 g
Activ.	No	Si	no	si	no	si	no	si
Producto	163,5 g	163,9 g	163,1 g	166,4 g	166,0 g	165,4 g	167,0 g	167,0 g
IOH	257	259	264	254	263	265	276	277
PDI	1,098	1,100	1,104	1,104	1,105	1,108	1,107	1,104
Visco	157	147	149	154	152	157	164	165
p _{max,1}	3,0	3,9	4,7	3,8	3,9	3,1	3,4	4,0
p _{max,2}	3,3	3,2	3,9	3,3	3,3	3,0	2,9	3,3
Tiempo	240	240	240	240	240	240	240	240
Tasa	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62

B = Benzoato de 1-etil-3-metil-imidazolío
P = Pivalato de 1-etil-3-metil-imidazolío
O = Octanoato de 1-etil-3-metil-imidazolío
F = Formiato de 1-etil-3-metil-imidazolío
*Explicaciones: m(Cat.) = Masa del catalizador,
Activ. = Activación a 160 °C durante 20 minutos,
IOH en mg de KOH/g,
PDI = Polidispersidad (GPC),
Visco = Viscosidad en mPas,
p_{max,1} y 2 en bar,
Tiempo = tiempo de dosificación en minutos,
Tasa = tasa de dosificación en g/min

Ejemplo 13)

15 En un tanque de 300 mL se cargaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,68 g de sulfato de etilo de 1-etil-3-metilimidazolío. Después de volver inerte, a una temperatura de reacción de 115 °C tenían que dosificarse 149,63 g de óxido de propileno. En este caso, se alcanzó el límite superior de presión de 9,79 bar y por lo tanto primero la dosificación se ralentizó y luego se interrumpió del todo ya que esta presión no se había generado incluso después de más de 12 horas, luego no se convirtió más óxido de propileno. Solamente se obtuvieron 38,1 g de producto.

IOH: >650 mg de KOH/g

20 Polidispersidad (GPC): no determinada

Viscosidad: no determinada

p_{max,1} = 9,79 bar

Dosificación interrumpida

Ejemplo 14)

25 En un tanque de 300 mL se cargaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,68 g de sulfato de etilo de 1-etil-3-metilimidazolío. Después de volver inerte y de una activación a 160 °C se enfrió a una temperatura de reacción de 115 °C y luego se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno. De esta manera se generaba de manera continua una

presión más alta de hasta 8,39 bar, la cual incluso después de 5 horas no se había generado. Después de estas 5 horas de tiempo de descarga potencial se obtuvieron 33,8 g de producto.

IOH: >650 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): no determinada

5 Viscosidad: no determinada

$p_{\max} = 8,39$ bar

Tiempo de dosificación: 240 Minutos

Tasa de dosificación: 0,62 g/min

Ejemplo 15)

10 En un tanque de 300 mL se cargaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 1,34 g de acetato de tetrabutiloamonio. Después de volver inerte tuvieron que dosificarse 149,63 g de óxido de propileno a una temperatura de reacción de 115 °C. En este caso se logró un límite superior de presión de 9,79 bar y por lo tanto primero se frenó la dosificación y luego se interrumpió por completo ya que esta presión no se había generado
15 incluso después de 15 horas, es decir que no se convirtió nada de óxido de propileno. Solamente se obtuvieron 95,2 g de producto.

IOH: 392 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,094

Viscosidad: 219 mPas

$p_{\max,1} = 9,79$ bar

20 Dosificación interrumpida

Ejemplo 16)

25 En un tanque de 5 L se cargaron 3168 g de un propoxilado a base de glicerina (IOH = 62 mg de KOH/g, Polidispersidad (GPC) = 1,554) y 30 g de acetato de 1-etil-3-metil-imidazolio. Después de volver inerte se comprimió nitrógeno hasta una presión de 3,5 bar y luego se dosificaron 497 g de óxido de etileno a una temperatura de reacción de 120 °C. Después de un tiempo de descarga de 2 horas, se obtuvieron 3594 g de producto.

IOH: 51 mg de KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,554

Viscosidad: 732 mPas

$p_{\max,1} = 4,9$ bar

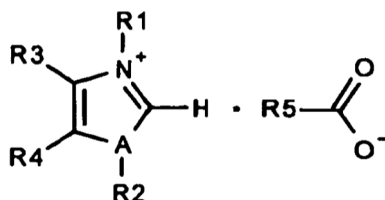
30 $p_{\max,2} = 5,3$ bar

Tiempo de dosificación: 165 Minutos

Tasa de dosificación: 3,01 g/min

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la polimerización órgano-catalítica, con apertura de anillo, de al menos un monómero M adecuado para la polimerización con apertura de anillo, seleccionado del grupo que contiene óxido de alquileno seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno o por mezclas de los mismos, en cuyo caso en una etapa (i) se expone al menos un compuesto N-heterocíclico de la fórmula (I)



- 10 donde A se selecciona del grupo compuesto por N, O y S, preferiblemente N - y donde no está presente un residuo R2, si A es igual a O o S -, y donde R1 y R2 se seleccionan respectivamente, de manera independiente entre sí de alquilo y arilo, y donde R3, R4 y R5 se seleccionan respectivamente, de manera independiente entre sí de H, alquilo, arilo y donde también son posibles ciclos de anillo entre R1 y R3, R3 y R4 así como R4 y R2, en presencia de al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 a una temperatura de al menos 80, °C, preferiblemente de al menos 100 °C, durante al menos 30 segundos, preferiblemente de al menos 5 minutos, y en una etapa (ii) se adiciona el monómero N y se hace reaccionar preferiblemente en presencia de un compuesto con actividad según Zerevitinof Z2.
- 15 2. Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo según la reivindicación 1, donde R1 y R2 son respectivamente grupos alquilo primarios.
3. Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo según la reivindicación 1, donde R1 es un grupo alquilo primario y R2 es un grupo alquilo secundario.
- 20 4. Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo según la reivindicación 1, donde R1 y R2 son respectivamente grupos alquilo secundarios.
5. Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el anión en la fórmula (I) se selecciona del grupo que contiene formiato, acetato y propionato.
- 25 6. Proceso para la polimerización órgano-catalítica con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso el anión en la fórmula (I) se selecciona del grupo que contiene benzoato, ftalato, tereftalato, isoftalato, succinato y glutarato.
7. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la etapa (ii) se realiza solamente después del fin de la etapa (i).
8. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual la etapa (ii) comienza ya durante la etapa (i).
- 30 9. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 se selecciona del grupo compuesto por alcoholes.
10. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 se selecciona del grupo compuesto por aminas.
- 35 11. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se utilizan al menos dos compuestos con actividad según Zerevitinof Z1, en cuyo caso al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1a se selecciona del grupo compuesto por alcoholes y al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z1b se selecciona del grupo compuesto por aminas.
- 40 12. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual al menos un compuesto con actividad según Zerevitinof Z2 se selecciona del grupo compuesto por alcoholes y aminas, preferiblemente alcoholes y mezclas de los mismos.
13. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el compuesto Z2 es igual al compuesto Z1.

14. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual el compuesto Z2 no corresponde al compuesto Z1.
15. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en cuyo caso en la etapa (i) no se utiliza una base con un pKb (H₂O) menor que 1.
- 5 16. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monómero M adecuado para la polimerización con apertura de anillo se selecciona del grupo que contienen mezclas que contienen óxidos de alquileo seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, preferiblemente óxidos de alquileo seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos.
- 10 17. Proceso para la polimerización con apertura de anillo según la reivindicación 16, en el cual al menos un óxido de alquileo se selecciona del grupo compuesto por mezclas que contienen óxido de propileno, particularmente preferible óxido de propileno.
- 15 18. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se utilizan al menos dos monómeros M adecuados para la polimerización con apertura de anillo, en cuyo caso al menos uno de los monómeros adecuados para la polimerización con apertura de anillo se selecciona del grupo de los óxidos de alquileo seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos y al menos uno de los monómeros adecuados para la polimerización con apertura de anillo se selecciona del grupo de las lactonas.
- 20 19. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la temperatura en la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 140 °C a 250 °C, preferiblemente 140 °C a 180 °C, particularmente preferible 150 °C a 170 °C.
- 20 20. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual la etapa (i) dura al menos 30 segundos, preferiblemente 5 a 30 minutos, particularmente preferible 10 a 25 minutos.
- 25 21. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual se aplica un vacío durante la etapa (i).
- 30 22. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monómero M, al menos uno, adecuado para la polimerización con apertura de anillo se selecciona del grupo que contiene óxidos de alquileo seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, en cuyo caso la temperatura durante la reacción con el monómero M, al menos uno, en la etapa (ii) después del fin de la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 90 °C a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C.
- 35 23. Proceso para la polimerización con apertura de anillo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el cual el monómero M se seleccionan del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de los mismos, preferiblemente de mezclas que contienen óxido de propileno, y el compuesto con actividad según Zerevitinof Z1 se selecciona del grupo de los alcoholes y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo que contiene polioles, principalmente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles de C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, pentaeritritol, compuestos de azúcar como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles tales como, por ejemplo, productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, melamina, así como mezclas de al menos dos de los compuestos listados, y el compuesto con actividad según Zerevitinof Z2 se selecciona del grupo de los alcoholes y mezclas de los mismos, preferiblemente del grupo que contiene polioles, principalmente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles de C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, pentaeritritol, compuestos de azúcar como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles tales como, por ejemplo, productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, melamina así como mezclas de al menos dos de los compuestos listados, y la temperatura en la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 140 °C a 180 °C con una duración de 5 a 30 minutos, y la temperatura en la etapa (ii) después del fin de la etapa (i) se encuentra en el intervalo de 90 °C a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C.
- 40 45 50 24. Producto de polimerización que pueden prepararse de acuerdo con el proceso de una de las reivindicaciones 1 a 23.
- 55 25. Utilización de un producto de polimerización que puede prepararse según el proceso de una de las reivindicaciones 1 a 23 para la producción de poliuretanos.