

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 703**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2012 PCT/US2012/068834**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO2013095976**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2012 E 12810471 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2791203**

54 Título: **Procedimiento para producir polioles híbridos de poliéster-poliéter**

30 Prioridad:

**18.12.2011 US 201161577073 P**

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

**26.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BABB, DAVID, A. y  
LAITAR, DAVID, S.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 619 703 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 producir polioles híbridos de poliéster-poliéter

La invención se refiere a procedimientos para preparar polioles híbridos de poliéster-poliéter a partir de compuestos que contienen grupo carboxilo y epóxidos.

5 Los polioles híbridos de poliéster-poliéter son materias primas potencialmente utilizadas para la fabricación de poliuretanos. Estos se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto de ácido carboxílico, o un derivado del mismo tal como un anhídrido, semiéster o amida, con un oxirano polimerizable y opcionalmente un polioliol. El oxirano se polimeriza durante la reacción para formar grupos poliéter. La polimerización del oxirano requiere un catalizador. Entre los catalizadores que han sido descritos para esta polimerización se incluyen complejos catalizadores de cianuro de metal doble (DMC, por sus siglas en inglés), sales metálicas "superácidas", y ciertas aminas terciarias. Véase, p.ej., la solicitud de patente internacional WO 2011/137011.

10 En uso de un complejo catalizador DMC tiene potencialmente ciertas ventajas en la producción de estos polioles híbridos de poliéster-poliéter. Estas ventajas incluyen polimerizaciones rápidas, la producción de polioles que tienen bajas cantidades de insaturación terminal, y la capacidad de dejar los residuos del catalizador en el producto y, al hacer esto, se evitan los consiguientes gastos que surgen de la retirada del catalizador.

15 Los catalizadores DMC necesitan ser "activados" antes de convertirse en catalizadores de polimerización eficaces. Esto se realiza normalmente exponiendo al catalizador DMC a una pequeña cantidad de óxido de alquileno a temperaturas de polimerización. A continuación, tiene lugar una etapa de la reacción conocida como el período de inducción del catalizador. Durante esta etapa de la reacción, se creó que el catalizador DMC llega a convertirse *in situ* de una forma inactiva en una forma altamente activa que polimeriza rápidamente un óxido de alquileno siempre que éste permanezca activo. Este período de inducción de catalizador es típicamente un período de tiempo indeterminado que sigue a la primera introducción de óxido de alquileno en el reactor. Se produce muy poca o ninguna polimerización hasta que el catalizador llegue a activarse, puesto que los tiempos de activación muy largos ejercen un impacto negativo directo sobre la productividad del procedimiento. Se ha demostrado que es especialmente difícil activar el catalizador DMC en los procedimientos de formación de polioliol híbrido de poliéster-poliéter. Con frecuencia, el catalizador nunca llega a activarse. Dicho fallo del catalizador en activarse dará lugar típicamente al abandono del intento, y el procedimiento se inicia de nuevo desde el principio. La reducción o eliminación del período de inducción al inicio de la reacción de alcoxilación se considera por lo tanto altamente deseable.

20 Esta invención es en un aspecto un método para producir un poliéster-poliéter híbrido, que comprende polimerizar al menos un óxido de alquileno en presencia de (1) un compuesto iniciador de carboxilato, (2) un complejo catalizador de cianuro de metal doble y (3) un compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o de metal de la serie de lantánidos en el que un metal de Grupo 3-Grupo 15 o un metal de la serie de lantánidos está enlazado a por lo menos un alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, éster de tiofosfato, amida, siloxi, hidruro, carbamato o anión hidrocarburo, en donde el compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o de metal de la serie de lantánidos está desprovisto de aniones haluro, y en donde el compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o de metal de la serie de lantánidos está presente en una cantidad de al menos 0,0025 moles del metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo catalizador DMC.

25 La presencia del compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o de metal de la serie de lantánidos (G3-15LA) da lugar a una activación consistentemente rápida del complejo catalizador de cianuro de metal doble, incluso en presencia de compuestos iniciadores de carboxilato. Esto produce una mayor productividad y reduce los costes de fabricación debido a tiempos de ciclo más cortos y menor desperdicio de materias primas debido al fallo del catalizador en activarse. Una vez que el catalizador se activa, éste suele polimerizar el óxido de alquileno a mayor velocidad que el catalizador DMC propiamente dicho.

30 Para los fines de esta invención, el iniciador de carboxilato es un compuesto que tiene al menos un grupo carboxilo ( $-\text{COOH}$ ) o carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ), o un grupo precursor de carboxilato que produce un grupo carboxilo o carboxilato en las condiciones de la polimerización. El iniciador de carboxilato puede contener un grupo precursor de carboxilo o carboxilato, o cualquier cantidad superior de los mismos. En los casos preferidos, el iniciador de carboxilato contiene de uno a 8, más preferiblemente de uno a seis, aún más preferiblemente de uno a cuatro e incluso más preferiblemente de 1 a 3 grupos carboxilo o grupos precursores de carboxilato. El iniciador de carboxilato puede contener diversos otros grupos, tales como éster, amida, uretano, urea, éter, hidroxilo, amino primario, amino secundario, amino terciario y similar.

Entre los iniciadores de carboxilato adecuados se incluyen monoácidos alcanóicos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono.

35 Otros iniciadores de carboxilato adecuados incluyen cetoácidos tales como ácido acetoacético y ácido pirúvico.

Otros iniciadores de carboxilato adecuados incluyen mono- y di-ácidos aromáticos tales como ácidos benzoico, mandélico, ftálico, trimelítico, tereftálico y ácido salicílico, así como (en el caso de diácidos) cualquiera de sus respectivos anhídridos, semiésteres y semiamidas.

5 Otros iniciadores de carboxilato adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácidos adípico, aldárico, fumárico, glutárico, maleico, málico, malónico, oxálico, succínico, dodecenil succínico, octadecenil succínico, citracónico, tetrahidroftálico, metiltetrahidroftálico, hexahidroftálico, alquil hexahidroftálico, tetracloroftálico itacónico y tartrónico, así como sus respectivos anhídridos, semiésteres y semiamidas.

10 Otros iniciadores más de carboxilato adecuados incluyen ácidos tricarboxílicos tales como ácidos cítrico, isocítrico, aconítico, y propano-1,2,3-tricarboxílico, así como anhídridos, ésteres parciales y amidas parciales de cualquiera de los mismos.

Los hidroxiácidos, tales como ácidos glicérico, glicólico, láctico y tartárico también son iniciadores de carboxilato útiles.

15 Otros iniciadores más de carboxilato adecuados incluyen ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácidos acrílico y metacrílico; ácidos que contienen haluros tales como ácidos cloroacético, dicloroacético, tricloroacético, y trifluoroacético, y aminoácidos tales como ácidos aminoetanoico, aminopropanoico, aminobutanodioico, aminopentanodioico y etilendiamintetraacético.

También son útiles como iniciador de carboxilato los compuestos que contienen grupo carboxilo obtenidos a partir de recursos renovables. Estos incluyen, por ejemplo, aminoácidos y ácidos grasos obtenidos a partir de fuente animal y/o vegetal.

20 Otros iniciadores de carboxilato adecuados son semiésteres de ácido formados en la reacción de un compuesto de anhídrido de ácido carboxílico con un compuesto de poliol. El compuesto de poliol contiene al menos dos grupos hidroxilo y puede contener cualquier número mayor de grupos hidroxilo. Éste contiene preferiblemente de 2 a 12, más preferiblemente de 2 a 6, aún más preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo. El poliol puede ser, por ejemplo, poliol de poliéster, un poliol de poliéter-poliéster, o un poliol de poliéter, tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,8-octanodiol; neopentilglicol; 1-3 butanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dimetilolpropano, glicerina, trimetilolpropano, trimetilolefano, pentaeritritol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, xilitol, sorbitol y similares.

25

30 Otros iniciadores más de carboxilato adecuados son semiamidas de ácido formadas en la reacción de un compuesto de anhídrido de ácido carboxílico con una amina tal como etanol metilamina, 3-propanol metilamina, 2-propanol metilamina, bis-(2-hidroxiopropil) amina, trietanolamina, dietanolamina, N,N' dimetil etilendiamina, N,N' dimetil butilendiamina, N,N' dimetil toluendiamina, o N,N' dimetil fenilendiamina y similares.

35 Cualquiera de los compuestos de semiéster anteriores se puede formar *in situ* realizando la polimerización del óxido de alquileo en presencia de los correspondientes compuestos de anhídrido de ácido carboxílico y de poliol. El compuesto de anhídrido y los compuestos de poliol pueden reaccionar para formar el semiéster durante la etapa de polimerización.

40 El óxido de alquileo puede ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 2,3-propileno, óxido de 1,2-butano, óxido de 2,3-butano, óxido de 2-metil-1,2-butano, tetrahidrofurano, epoclorohidrina, óxido de hexano, óxido de estireno, dióxido de divinilbenceno, un glicidil éter tal como un glicidil éter de bisfenol A, u otro oxirano polimerizable. El óxido de alquileo preferido con diferencia es óxido de 1,2-propileno, o una mezcla de al menos 50% (preferiblemente de al menos 80%) en peso de óxido de propileno y hasta 50% (preferiblemente hasta 20%) de óxido de etileno.

45 Los catalizadores de cianuro de metal doble adecuados incluyen los descritos, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 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 y 5.470.813. Algunos de los catalizadores DMC se pueden representar mediante la fórmula



50 en la que, M y M<sup>3</sup> son cada uno metales; M<sup>1</sup> es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo distinto a cianuro que se coordina con el ion M<sup>1</sup>; M<sup>2</sup> es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro; r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal metálica M<sup>3</sup> xAy, y n es cero o un número entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes formadores de complejos neutros tal como t-butanol que suelen estar presentes en el complejo catalizador DMC.

55 M y M<sup>3</sup> son cada uno preferiblemente un ion metálico independientemente seleccionado del grupo que consiste en Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>+2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Al<sup>+3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> y Cr<sup>3+</sup>, siendo preferido Zn<sup>2+</sup>.

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

5 Los aniones A adecuados incluyen, pero no se limitan a, haluros tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato tal como metanosulfonato, un arilensulfonato tal como p-toluensulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato  $C_{1-4}$ . El ion cloruro es especialmente preferido.

r es preferiblemente 4, 5 o 6, preferiblemente 4 o 6, y lo más preferiblemente 6; t es preferiblemente 0 o 1, lo más preferiblemente 0. En la mayoría de los casos, r + t será igual a seis.

10 Un tipo adecuado de catalizador DMC es un catalizador de complejo de hexacianocobaltato de cinc como se describe, por ejemplo, en cualquiera de las patentes de EE.UU. 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 y 5.470.813. Un tipo de catalizador DMC especialmente preferido forma un complejo con t-butanol.

15 El compuesto G3-15LA es un ingrediente añadido por separado, que no está presente durante la preparación (es decir, la etapa de precipitación) del complejo catalizador DMC. El mecanismo mediante el cual el compuesto G3-15LA proporciona beneficios a la polimerización no se entiende del todo. Aunque la invención no está limitada por ninguna teoría, es posible que tenga lugar alguna reacción u otra interacción entre este compuesto y el complejo catalizador DMC.

20 El compuesto G3-15LA contiene un ion de metal de Grupo 3-Grupo 15 o de metal de la serie de lantánidos enlazado a por lo menos un alcóxido, ariloxi, acilo, pirofosfato, fosfato, tiosulfato, ditiosulfato, fosfato éster, tiosulfato éster amida, silanoato, hidruro, carbamato o anión hidrocarburo. El compuesto G3-15LA está desprovisto de aniones haluro.

25 Por "ion alcóxido" se entiende una especie que tiene la forma  $O^-R$ , donde R es un grupo alquilo o alquilo sustituido, y que es la base conjugada, después de la retirada de un hidrógeno de hidroxilo, de un compuesto de alcohol que tiene la forma  $HO-R$ . Estos alcoholes tienen típicamente valores de pKa en el intervalo de 13 a 25 o superior. El ion alcóxido en algunas realizaciones pueden contener de uno a 20, más preferiblemente de uno a 6 y aún más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. El grupo alquilo o alquilo sustituido puede ser lineal, ramificado y/o cíclico. Los ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen, por ejemplo, grupos hidroxilo adicionales (que pueden estar en forma de alcóxido), grupos éter, grupos carbonilo, grupos éster, grupos uretano, grupos carbonato, grupos sililo, grupos aromáticos tales como fenilo y fenilo sustituido con alquilo, halógeno, y similares. Ejemplos de dichos iones alcóxidos incluyen metóxido, etóxido, isopropóxido, n-propóxido, n-butóxido, sec-butóxido, t-butóxido, benciloxi, y similares. En otras realizaciones, el grupo R puede contener uno o más grupos hidroxilo y/o puede contener uno o más enlaces éter. Un ion alcóxido puede corresponder al residuo (después de la retirada de uno o más hidrógenos de hidroxilo) de un compuesto iniciador que está presente en la polimerización, tal como los 30 compuestos iniciadores descritos más adelante. El ion alcóxido puede ser un alcóxido formado al retirar uno o más hidrógenos de hidroxilo de un poliéter monol o poliéter polioli; dicho un alcóxido en algunas realizaciones corresponde a un residuo, después de la retirada de uno o más átomos de hidrógeno de hidroxilo, del producto de poliéter monol o poliéter polioli que se obtiene a partir de la reacción de alcoxilación, o de un poliéter que tiene un peso molecular intermedio con respecto al del compuesto iniciador y el producto de la reacción de alcoxilación.

40 Por "anión ariloxi" se entiende una especie que tiene la forma  $O^-Ar$ , en la que Ar es un grupo aromático o grupo sustituido, y que corresponde, después de la retirada de un hidrógeno de hidroxilo, a un compuesto fenólico que tiene la forma  $HO-Ar$ . Estos compuestos fenólicos pueden tener un pKa, por ejemplo, de aproximadamente 9 a aproximadamente 12. Los ejemplos de estos aniones ariloxi incluyen peróxido y peróxidos sustituidos en el anillo, en donde los sustituyentes en el anillo incluyen, por ejemplo, alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y 45 similares. El o los sustituyentes en el anillo, si están presentes, pueden estar en una o más de las posiciones orto-, para- y/o meta con respecto al grupo fenólico. Los aniones fenóxido también incluyen las bases conjugadas de compuestos polifenólicos tales como bisfenol A, bisfenol F y varios otros bisfenoles, 1,1,1-tris(hidroxifenil)etano, y aromáticos de anillo fusionado tal como 1-naftol y similares.

50 Por "anión acilo", se entiende una base conjugada de un compuesto que contiene un grupo carbonilo que incluye, por ejemplo, un aldehído, cetona, carbonato, éster o compuesto similar que tenga una forma enol. Entre estos están los compuestos  $\beta$ -diceto, tales como acetoacetato, butilacetoacetato y similares.

Los aniones de éster fosfato incluyen los que tienen la fórmula  $O^-P(O)(OR^1)_2$ , en donde R es alquilo, alquilo sustituido, fenilo o fenilo sustituido. Los tiosulfato ésteres tienen la correspondiente estructura en la que uno o más de los oxígenos se reemplazan por azufre.

55 Por "anión amida", se entiende un ion en el que un átomo de nitrógeno porta una carga negativa. El ion amida generalmente toma la forma  $N^-(R^2)_2$ , en la que los grupos  $R^2$  son independientemente hidrógeno, alquilo, arilo, triarilsililo, triarilsililo y similares. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Cualquiera de estos grupos puede contener sustituyentes tales como éter o hidroxilo. Los dos grupos  $R^2$  juntos pueden formar una

estructura de anillo, pudiendo ser esta estructura de anillo insaturada y/o contener uno o más heteroátomos (además del nitrógeno de amida) en el anillo.

Los aniones hidrocarbilo incluyen aniones alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos en donde la carga negativa reside en un átomo de carbono. Los aniones hidrocarbilo son bases conjugadas de hidrocarburos que tienen típicamente valores de pKa superiores a 30. Los aniones hidrocarbilo también pueden contener sustituyentes inertes. De los aniones hidrocarbilo aromáticos, son preferidos los grupos fenilo y fenilo sustituidos. Los aniones hidrocarbilo alifáticos son preferiblemente grupos alquilo, que contienen más preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Por ejemplo, los aniones metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ciclopentadienilo y t-butilo son todos útiles.

Los aniones preferidos son la base conjugada de un compuesto que tiene un pKa de al menos 1,5, preferiblemente de al menos 2,5, aún más preferiblemente de al menos 3,0. Se ha descubierto que el pKa del ácido conjugado en algunos casos se relaciona con el tiempo requerido para activar el complejo catalizador DMC en un procedimiento de polimerización de esta invención. Se ha descubierto que por lo general se observan tiempos de activación más cortos cuando los aniones corresponden con la base conjugada de un compuesto que tiene un pKa de al menos 9, preferiblemente de al menos 12, más preferiblemente de al menos 13. El anión puede ser la base conjugada de un compuesto que tiene cualquier pKa superior, tal como hasta 60 o superior. Los aniones que corresponden con la base conjugada de un compuesto que tiene un pKa inferior a 9, especialmente inferior a 5, con frecuencia se ha descubierto que pueden dar lugar a tiempos de activación más largos. Por lo tanto, los aniones especialmente preferidos son alcóxido, ariloxi, amida, y aniones hidrocarbilo que son la base conjugada de un compuesto que tiene un pKa de al menos 9, más preferiblemente de al menos 12 y aún más preferiblemente de al menos 13, hasta 60 o superior.

Los metales de Grupo 3-Grupo 15 son metales comprendidos en cualquiera de los grupos III a 15, inclusive, de la tabla periódica de los elementos según IUPAC 2010. El metal puede ser, por ejemplo, escandio, itrio, lantano, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, wolframio, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, telurio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto, lantano y los metales de la serie de los lantánidos que incluyen los que tienen un número atómico de 58 (cerio) a 71 (lutecio), inclusive.

Los metales preferidos incluyen los de los Grupos 3, 4, 5, 12, 13 y 14. Entre estos, escandio, itrio, hafnio, titanio, circonio, niobio, vanadio, cinc, aluminio, galio, indio y estaño son más preferidos, puesto que estos metales tienden a proporcionar velocidades de polimerización rápidas y/o hacen posible que estén presentes cantidades muy pequeñas del catalizador DMC. Son especialmente preferidos aluminio, galio, indio, cinc, hafnio, estaño, titanio y circonio.

Entre los compuestos G3-15LA adecuados están los que corresponden a cualquiera de la fórmulas  $M^4A^1_z$  y  $M^4(O)A^1_z$ , en las que  $M^4$  es el metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos, cada  $A^1$  es independientemente un anión como se describió anteriormente y z es un número de al menos uno que refleja un compuesto electrostáticamente neutro, siempre que cualesquiera dos o más grupos  $A^1$  puedan formar juntos un grupo polivalente. Cada  $A^1$  preferiblemente es independientemente un anión alcóxido, ariloxi, amida, o hidrocarbilo que es la base conjugada de un compuesto que tiene un pKa de al menos 9, más preferiblemente de al menos 12 y aún más preferiblemente de al menos 13. Como se mencionó anteriormente, cualquier  $A^1$  puede ser un anión alcóxido que es la base conjugada de un compuesto iniciador o un poliétermonol o poliéterpoliol, que incluye el producto de poliétermonol o poliéterpoliol obtenido de la reacción de alcoxilación o un poliéter que tiene un peso molecular intermedio con respecto al del compuesto iniciador y el producto de la reacción de alcoxilación.

El compuesto G3-15LA está preferiblemente desprovisto de aniones que son bases conjugadas de ácidos inorgánicos tales como sulfato, sulfito, persulfato, nitrato, nitrito, clorato, perclorato, hipoclorito, carbonato, cromato, y similares; aniones sulfonato tales como trifluorometilsulfonato y metilsulfonato; e iones hidróxido.

Los ejemplos de compuesto G3-15LA adecuados incluyen, pero no se limitan a:

a) alcóxidos de escandio tales como metóxido de escandio, etóxido de escandio, isopropóxido de escandio, t-butóxido de escandio, sec-butóxido de escandio y similares; arilóxidos de escandio tales como fenóxido de escandio y fenóxidos de escandio en el que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de escandio y t-butilacetilacetato de escandio.

c) alcóxidos de itrio tales como metóxido de itrio, etóxido de itrio, isopropóxido de itrio, t-butóxido de itrio, sec-butóxido de itrio y similares; arilóxidos de itrio tales como fenóxido de itrio, y fenóxidos de itrio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de itrio tales como dimetilamida de itrio, dietilamida de itrio, difenilamida de itrio, bis(trimetilsilil)amida de itrio y similares; acetilacetato de itrio y t-butilacetilacetato de itrio.

d) Alquilos de hafnio tales como tetraetil hafnio, tetrabutil hafnio, tetrabencil hafnio y similares; alcóxidos de hafnio tales como tetrametóxido de hafnio, tetraetóxido de hafnio, tetraisopropóxido de hafnio, tetra-t-butóxido de hafnio,

- 5 tetra-sec-butóxido de hafnio y similares; arilóxidos de hafnio tales como fenóxido de hafnio y fenóxidos de hafnio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de hafnio tales como tetra(dimetilamida) de hafnio, tetra(dietilamida) de hafnio, tetra(difenilamida) de hafnio, tetra((bistrimetilsilil)amida) de hafnio; acetilacetato de hafnio y t-butilacetilacetato de hafnio;
- 10 e) alquilos de titanio tales como tetraetil titanio, tetrabencil titanio y similares; alcóxidos de titanio tales como tetrametóxido de titanio, tetraetóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-t-butóxido de titanio, tetra-sec-butóxido de titanio y similares; arilóxidos de titanio tales como fenóxido de titanio y fenóxidos de titanio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de titanio tales como tetra(dimetilamida) de titanio, tetra(dietilamida) de titanio, tetra(difenilamida) de titanio, tetra((bistrimetilsilil)amida) de titanio; acetilacetato de titanio y t-butilacetilacetato de titanio;
- 15 f) alquilos de circonio tales como tetraetil circonio, tetrabutil circonio, tetrabencil circonio y similares; alcóxidos de circonio tales como tetrametóxido de circonio, tetraetóxido de circonio, tetraisopropóxido de circonio, tetra-t-butóxido de circonio, tetra-sec-butóxido de circonio y similares; arilóxidos de circonio tales como fenóxido de circonio y fenóxidos de circonio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de circonio tales como tetra(dimetilamida) de circonio, tetra(dietilamida) de circonio, tetra(difenilamida) de circonio, tetra((bistrimetilsilil)amida) de circonio; acetilacetato de circonio y t-butilacetilacetato de circonio;
- 20 g) alcóxidos de vanadio tales como metóxido de vanadio, etóxido de vanadio, isopropóxido de vanadio, t-butóxido de vanadio, sec-butóxido de vanadio y similares; oxo tris(alcóxidos) de vanadio tales como oxo tris(metóxido) de vanadio, oxo tris(etóxido) de vanadio, oxo tris(isopropóxido) de vanadio, oxo tris(t-butóxido) de vanadio, oxo tris(sec-butóxido) de vanadio y similares; arilóxidos de vanadio tales como fenóxido de vanadio y fenóxidos de vanadio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; tris(acetilacetato) de vanadio y tris(t-butilacetilacetato) de vanadio; oxo bis(acetilacetato) de vanadio;
- 25 h) alquilos de cinc tales como dimetil cinc, dietil cinc, dibutil cinc, dibencil cinc y similares; alcóxidos de alquil cinc tales como isopropóxido de etil cinc; alcóxidos de cinc tales como metóxido de cinc, etóxido de cinc, isopropóxido de cinc, t-butóxido de cinc, sec-butóxido de cinc y similares; arilóxidos de cinc tales como fenóxido de cinc y fenóxidos de cinc en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de cinc tales como dimetilamida de cinc, dietilamida de cinc, difenilamida de cinc, (bistrimetilsilil)amida de cinc; acetilacetato de cinc y t-butilacetilacetato de cinc;
- 30 i) compuestos de trialquil aluminio tales como trimetil aluminio, trietil aluminio, tributil aluminio, tribencil aluminio y similares; alcóxidos de aluminio tales como trimetóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, tri-t-butóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio y similares; arilóxidos de aluminio tales como fenóxido de aluminio y fenóxidos de aluminio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de aluminio tales como tris(dimetilamida) de aluminio, tris(dietilamida) de aluminio, tris(difenilamida) de aluminio, tris(di(trimetilsilil)amida) de aluminio y similares; acetilacetato de aluminio; t-butilacetilacetato de aluminio; y óxidos y alcóxidos de alquilaluminio tales como etóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, isopropóxido de dietilaluminio, isopropóxido de dimetilaluminio, metil aluminoxano, tetraetildialuminoxano y similares;
- 35 j) compuestos de trialquil galio tales como trimetil galio, trietil galio, tributil galio, tribencil galio y similares; alcóxidos de galio tales como trimetóxido de galio, trietóxido de galio, triisopropóxido de galio, tri-t-butóxido de galio, tri-sec-butóxido de galio y similares; arilóxidos de galio tal como fenóxido de galio y fenóxidos de galio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de galio tales como tris(dimetilamida) de galio, tris(dietilamida) de galio, tris(difenilamida) de galio, tris(di(trimetilsilil)amida) de galio y similares; acetilacetato de galio; t-butilacetilacetato de galio; y alcóxidos de alquilgalio tales como etóxido de dietilgalio, etóxido de dimetilgalio, isopropóxido de dietilgalio e isopropóxido de dimetilgalio;
- 40 k) compuestos de trialquil indio tales como trimetil indio; alcóxidos de indio tales como metóxido de indio, etóxido de indio, isopropóxido de indio, t-butóxido de indio, sec-butóxido de indio y similares; arilóxidos de indio tales como fenóxido de indio y fenóxidos de indio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de indio; y t-butilacetilacetato de indio;
- 50 l) fosfato estañoso; pirofosfato estañoso, alcóxidos estañosos tales como metóxido estañoso, etóxido estañoso, isopropóxido estañoso, t-butóxido estañoso, sec-butóxido estañoso y similares; arilóxidos estañosos tales como fenóxido estañoso y fenóxidos estañosos en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo por alquilo,  $CF_3$ , ciano,  $COCH_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato estañoso; y t-butilacetilacetato estañoso.

Además de los anteriores, otros compuestos G3-15LA adecuados incluyen metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos, uno o más de los grupos alcóxido son la base conjugada, después de la retirada de uno o más átomos de hidrógeno de hidroxilo, de (1) un compuesto iniciador como se describe más adelante, (2) un producto de poliéter monol o poliéter polioliol de la reacción de polimerización o (3) un poliéter que tiene un peso molecular intermedio con respecto al iniciador y el producto de poliéter monol o poliéter polioliol de la polimerización.

Si se desea, se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos G3-15LA anteriores.

En la presente invención, se polimeriza un óxido de alquileo en presencia del compuesto iniciador de carboxilato, el complejo catalizador DMC y el compuesto G3-15LA, o una mezcla catalítica formada al combinar el complejo catalizador DMC y el compuesto G3-15LA. En algunas realizaciones, hay presente suficiente cantidad de compuesto G3-15LA para proporcionar al menos 0,0025 moles de compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo catalizador DMC. Una cantidad preferida es suficiente para proporcionar al menos 0,005 moles de metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo catalizador DMC. Por lo general, no es necesario proporcionar más de 10 moles de compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo catalizador DMC. Un límite superior preferido es suficiente para proporcionar hasta 1 mol, hasta 0,5 moles o hasta 0,25 moles de compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo de complejo catalizador DMC. Las cantidades anteriores no incluyen cualesquiera cantidades de metales que están incluidas en el complejo catalizador DMC.

Se usa una cantidad suficiente de mezcla catalítica para proporcionar una velocidad de polimerización razonable. Por lo general, es deseable usar la menor cantidad posible del catalizador de cianuro de metal doble en consistencia con velocidades de polimerización razonables, puesto que ambas reducen el coste del catalizador y, si los niveles de catalizador son lo suficientemente bajos, se puede eliminar la necesidad de retirar los residuos de catalizador del producto. La cantidad de complejo catalizador DMC puede ser de 1 a 5.000 ppm en base al peso del producto. La cantidad de complejo catalizador DMC puede ser de al menos 2 ppm, al menos 5 ppm, al menos 10 ppm, al menos 25 ppm, o hasta 200 ppm o hasta 100 ppm, en base al peso del producto.

La polimerización del óxido de alquileo se realiza adecuadamente a una temperatura elevada tal como de al menos 80°C, preferiblemente de al menos 120°C, y más preferiblemente de al menos 140°C. La temperatura de reacción puede ser de 200°C o superior, pero es preferible que la temperatura no exceda 190°C, más preferiblemente 180°C, a fin de mantener presiones de reactor viables, para evitar formar una cantidad significativa de impurezas volátiles u otros subproductos, y para mantener una adecuada actividad del catalizador sin desactivar o descomponer el catalizador DMC. La reacción de polimerización se realiza usualmente a presiones superatmosféricas, aunque se puede realizar a presión atmosférica o incluso a presiones subatmosféricas.

La polimerización se puede realizar en presencia de un disolvente tal como tolueno o xileno. Si se usa, la cantidad de dicho disolvente es deseablemente minimizada y puede variar de 10 a 50 por ciento (%), más deseablemente de 25 a 35%, en base al peso total del iniciador de carboxilato (o uno o más precursores).

La reacción de polimerización se puede realizar de manera discontinua, semicontinua (que incluye la adición continua de iniciador como se describe en la patente de EE.UU. nº 5.777.177) o continua. En una polimerización discontinua, se cargan el complejo catalizador DMC, todo el compuesto G3-15LA, óxido de alquileo e iniciador de carboxilato (o precursor o precursores al iniciador o iniciadores de carboxilato) en el recipiente de reacción y se calientan a la temperatura de polimerización hasta obtener el peso molecular deseado.

En un procedimiento semidiscontinuo, se combinan el complejo catalizador DMC, el compuesto G3-15LA y el iniciador de carboxilato (o precursor o precursores al iniciador o iniciadores de carboxilato). Se introduce una parte del óxido de alquileo en el recipiente de reacción y se calienta el contenido del recipiente si fuese necesario a la temperatura de polimerización. Cuando se produce la activación del complejo catalizador DMC (típicamente indicada por una caída de la presión interna del reactor), se alimenta más óxido de alquileo al reactor en condiciones de polimerización. La alimentación de óxido de alquileo se continúa hasta que se haya consumido una cantidad suficiente y alcanzar el producto con el peso molecular deseado. Se pueden añadir cantidades adicionales de catalizador DMC y/o compuesto G3-15LA durante el curso de la adición del óxido de alquileo. En un procedimiento semidiscontinuo, la cantidad total de iniciador o de precursor o precursores, añadida durante el mismo, se añade comúnmente al inicio del procedimiento. Tras finalizar la alimentación de óxido de alquileo, la mezcla de reacción se puede calentar a la temperatura de polimerización para consumir cualquier cantidad remanente de óxido de alquileo.

Una polimerización continua incluye la adición continua de óxido de alquileo e iniciador y la retirada continua de producto. Una polimerización continua se realiza por lo general estableciendo concentraciones en estado estacionario, dentro de las capacidades operacionales del equipo de polimerización, del catalizador DMC, el compuesto G3-15LA, iniciador de carboxilato (o precursor o precursores a iniciador o iniciadores de carboxilato), óxido de alquileo y polimerisato en condiciones de polimerización, en un reactor continuo tal como un reactor de circuito cerrado o en un reactor de depósito agitado continuo. El "polimerisato" es una mezcla de poliéteres que tienen pesos moleculares superiores a los del iniciador y hasta el del producto que se pretende obtener. Cantidades adicionales de complejo catalizador DMC, compuesto G3-15LA, iniciador (o uno o más precursores) y óxido de

- alquileno se añaden luego de manera continua al reactor. Éstos se pueden añadir como una sola corriente, como componentes separados, o en diversas sub-combinaciones. Se puede formar una mezcla catalítica adicional combinando el complejo catalizador DMC con el compuesto G3-15LA, opcionalmente con el compuesto iniciador, y se añade durante la polimerización. Se retira una corriente de producto continuamente del reactor. Las velocidades de la corriente o corrientes adicionales y las corrientes de producto se seleccionan típicamente para mantener las condiciones de estado estacionario en el reactor (dentro de las capacidades del equipo), y producir un producto que tenga un peso molecular deseado. La corriente de producto retirada del reactor continuo se puede calentar durante un período de tiempo, para hacer posible que el óxido de alquileno sin reaccionar en esa corriente se consuma hasta alcanzar niveles bajos.
- En algunas realizaciones de la invención, el iniciador se forma a partir de uno o más precursores y la polimerización se realiza en un procedimiento de una sola etapa. El o los precursores en este caso pueden ser, por ejemplo, un anhídrido de ácido carboxílico, o una mezcla de un anhídrido de ácido carboxílico y un compuesto de poliol. Por lo tanto, en una realización de la invención, un anhídrido de ácido carboxílico, complejo catalizador DMC, compuesto G3-15LA y óxido de alquileno se someten a condiciones de polimerización, y se polimeriza el óxido de alquileno. El anhídrido de ácido carboxílico se abre durante la reacción para formar un ácido carboxílico que funciona como el iniciador. En otra realización de la invención, un anhídrido de ácido carboxílico, compuesto de poliol, complejo catalizador DMC, compuesto G3-15LA y óxido de alquileno se combinan y someten a condiciones de polimerización, y se polimeriza el óxido de alquileno. El anhídrido de ácido carboxílico y el poliol reaccionan para formar un semiéster y producir un ácido carboxílico que funcione como el iniciador.
- En realizaciones alternativas de la invención, uno o más precursores al iniciador de carboxilato se hacen reaccionar primero para formar el iniciador, seguido de la polimerización del óxido de alquileno. Este procedimiento de dos etapas es adecuado, por ejemplo, para (a) formar un iniciador carboxilato de ácido carboxílico abriendo el anillo de un anhídrido de ácido carboxílico, (b) formar un iniciador carboxilato de semiéster a través de la reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y un poliol, y (c) formar un iniciador carboxilato de semiamida a través de la reacción de un anhídrido de ácido carboxílico y un compuesto de amina. Las dos etapas se pueden realizar en un dispositivo sencillo. Algo o todo el óxido de alquileno puede estar presente en la primera etapa, pero en caso de ser así, es preferible que el compuesto G3-15LA, y preferiblemente tanto el compuesto G3-15LA como el complejo catalizador DMC, estén ausentes en la primera etapa. También es posible realizar la primera etapa mezclando el o los precursores, óxido de alquileno, complejo catalizador DMC y compuesto G3-15LA, y formar el iniciador de carboxilato antes de que el óxido de alquileno comience a polimerizarse. Por ejemplo, en el procedimiento de dos etapas, el iniciador de carboxilato se puede formar antes de que se active el catalizador DMC y antes de que comience a polimerizarse el óxido de alquileno.
- El producto de la polimerización es un poliol híbrido de poliéster-poliéter que contiene tanto grupos éster como éter, así como uno o más grupo hidroxilo. El número de grupos hidroxilo por molécula se fija aproximadamente por el número de sitios sobre el iniciador de carboxilato en los que puede tener lugar la alcoxilación. El producto, por ejemplo, puede contener de 1 a 16, más preferiblemente de 2 a 8, aún más preferiblemente de 2 a 6 y aún más preferiblemente de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula. El equivalente hidroxilo del producto puede variar, por ejemplo, de 100 a 5.000 o más.
- El producto puede tener un índice de polidispersidad inferior a 1,5, inferior a 0,01 meq/g de insaturación terminal, y un índice de acidez inferior a 2,0 mg/g como hidróxido de potasio.
- El producto híbrido final de poliéster-poliéter se puede usar para (entre otras cosas) producir un poliuretano a través de la reacción con un poliisocianato. Entre los poliuretanos que se pueden producir se incluyen espumas flexibles y rígidas para aplicaciones de aislamiento para electrodomésticos y en la industria de la construcción, así como elastómeros de poliuretano y adhesivos de poliuretano.
- Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplo 1

- Se añaden 1.173,0 g (2,60 mol) de un propoxilato de glicerina que tiene un peso molecular medio de 450 (poliol VORANOL CP450, The Dow Chemical Company) y 384,0 g (2,60 mol) de anhídrido ftálico a un reactor. La mezcla de reacción se barre 10 veces con nitrógeno. El reactor se ajusta a 100°C con 6 bares de presión de N<sub>2</sub> y se agita. Los materiales se disuelven gradualmente en el reactor, transformándose principalmente en líquido después de 1 hora. El contenido del reactor se agita durante 15 horas adicionales. La presión del N<sub>2</sub> en el reactor se reduce a 100 kPa y la temperatura se aumenta a 130°C. Se alimenta óxido de propileno (385,0 g, 6,63 mol) al reactor a una velocidad media de alimentación de 5,5 g/min durante 70 minutos. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 490 kPa. La mezcla de reacción se deja reposar durante una hora a 130°C, tiempo durante el cual la presión en el reactor disminuye a 400 kPa. Se toma una muestra de 268,0 g, desde la que se evapora el óxido de propileno bajo vacío.



5 Se dispersa el complejo catalizador DMC sólido (0,346 g) en la muestra de poliol evaporada. La dispersión contiene 1.290 ppm del catalizador DMC. Se inyectan 66,6 g de esta dispersión de catalizador DMC de vuelta en el reactor, seguido de una alimentación de 70 g (1,21 mol) adicionales de óxido de propileno. Al finalizar la alimentación del óxido de propileno, la mezcla de reacción se agita durante 1 hora a 130°C. No se observa ninguna activación del catalizador DMC.

Se inyectaron 91,4 g adicionales de la dispersión de catalizador DMC en al reactor, seguido de una alimentación de 20 g adicionales de óxido de propileno. No se observa ninguna activación del catalizador, incluso después de agitar la mezcla de reacción durante otra hora a 130°C.

10 La temperatura del reactor se aumenta a 140°C. Los restantes 110,0 g de la dispersión de catalizador DMC se mezclan con 1,41 g de isobutóxido de aluminio y se inyecta en el reactor. Se observa una ligera activación del catalizador DMC, acompañada por una caída de la presión en el reactor y una reacción exotérmica, dentro de los 10 minutos posteriores a la inyección. Se alimentan 1.152 g (19,83 mol) adicionales de PO al reactor a 30 g/minuto, seguido de 0,5 horas adicionales de tiempo de reposo. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

15 El producto de esta polimerización tiene un índice de OH de 136, un índice de acidez de 0,04, una insaturación total de 0,0069 meq/g, 60 ppm de agua, una viscosidad de 189 mPa·s a 50°C, y una densidad de 1,026 g/cm<sup>3</sup> a 25°C. Éste contiene 11,8% grupos hidroxilo primarios y 88,2% grupos hidroxilo secundarios. El M<sub>n</sub> por GPC es de 1.030 g/mol, la polidispersidad es de 1,11.

### Ejemplo 2

20 Se añaden 1.340,5 g (2,96 mol) del poliol VORANOL CP450 y 877,8 g (5,93 mol) de anhídrido ftálico a un reactor y se barre 10 veces con nitrógeno. El reactor se ajusta a 100°C con 600 kPa de presión de N<sub>2</sub> y se agita. La mezcla de reacción se agita durante 16 horas. La presión de N<sub>2</sub> se reduce a 100 kPa y la temperatura se aumenta a 130°C. Se alimenta óxido de propileno (678,0 g, 11,67 mol) al reactor a una velocidad media de alimentación de 6,8 g/min durante 100 minutos. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 490 kPa. La mezcla de reacción se deja reposar otros 45 minutos a 130°C, tiempo durante el cual la presión en el reactor disminuye a 440 kPa.

25 Se retira una muestra de 273,0 g de la mezcla de reacción y se retira óxido de propileno sin reaccionar bajo vacío. Se dispersa el complejo catalizador DMC sólido (0,422 g) en la muestra de poliol evaporada. La dispersión resultante contiene 1.545 ppm del catalizador DMC. Se inyectan 54,3 g de esta dispersión de catalizador DMC de vuelta en el reactor a 130°C y se agita durante 100 minutos. No se observa ninguna activación del catalizador DMC.

30 La temperatura del reactor se aumenta a 140°C. Se inyectan 54,7 g adicionales de la dispersión de catalizador DMC en el reactor, seguido de una alimentación de 98 g (1,69 mol) adicionales de PO y se agita durante otros 30 min. No se observa ninguna activación del catalizador.

Se inyectan 94,4 g adicionales de la dispersión de catalizador DMC en el reactor, seguido de 45 minutos de más agitación. No se observa ninguna activación del catalizador.

35 Los restantes 69,2 g de la dispersión de catalizador DMC se mezclan con 2,25 g de isobutóxido de aluminio y se inyecta en el reactor. Se observa una ligera activación del catalizador DMC, acompañada por una caída de la presión en el reactor y una reacción exotérmica, dentro de los 10 minutos posteriores a la inyección. Se alimentan 827 g (14,24 mol) adicionales de PO al reactor a 30 g/minuto, seguido de otros 30 minutos de reposo. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

40 El producto de esta polimerización tiene un índice de OH de 140, un índice de acidez de 0,09, una insaturación total de 0,0092 meq/g, 120 ppm de agua, una viscosidad de 687 mPa·s a 50°C, y una densidad de 1,097 g/cm<sup>3</sup> a 25°C. Éste contiene 18,5% de grupos hidroxilo primarios y 81,5% de grupos hidroxilo secundarios. El M<sub>n</sub> por GPC es de 1.000 g/mol, la polidispersidad es de 1,13.

### Ejemplo 3

45 Se añaden 1.066,4 g (2,37 mol) del poliol VORANOL CP450 y 1.053,0 g (7,11 mol) de anhídrido ftálico en un reactor y se barre 10 veces con nitrógeno (N<sub>2</sub>) a una presión de 600 kPa. El reactor se ajusta a 110°C con 600 kPa de presión de N<sub>2</sub> y se agita durante 16 horas. La presión del N<sub>2</sub> en el reactor se reduce a 100 kPa, la temperatura se aumenta a 130°C y se alimenta óxido de propileno (825,0 g, 14,20 mol) al reactor a una velocidad media de alimentación de 2,8 g/min durante 290 minutos. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 490 kPa. La mezcla de reacción se deja reposar 21 horas, tiempo durante el cual la presión en el reactor disminuye sólo hasta 290 kPa. Se retira una muestra de 93,0 g del reactor y se evapora el óxido de propileno sin reaccionar.

55 Se dispersan 0,111 g de catalizador DMC y 2,25 g de Al(s-BuO)<sub>3</sub> en la muestra de poliol evaporada. La dispersión contiene 1.200 ppm del catalizador DMC. La temperatura del reactor se aumenta a 140°C. La dispersión de catalizador DMC se inyecta en el reactor a 40°C, seguido de una alimentación de 100 g (1,72 mol) adicionales de

óxido de propileno. Se observa una ligera activación del catalizador DMC, acompañada por una caída de la presión en el reactor y una reacción exotérmica, dentro de los 30 minutos posteriores a la inyección. Se alimentan 150 g (2,58 mol) adicionales de óxido de propileno al reactor a 30 g/minuto, seguido de otros 30 minutos de reposo. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 5 El producto de esta polimerización tiene un índice de OH de 129, un índice de acidez de 1,31, una insaturación total de 0,0097 meq/g, 300 ppm de agua y una viscosidad de 3.150 mPa·s a 50°C. Éste contiene 20,9% de grupos hidroxilo primarios y 71% de grupos hidroxilo secundarios. El  $M_n$  por GPC es de 990 g/mol, la polidispersidad es de 1,15.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un poliéster-poliéter híbrido, que comprende polimerizar al menos un óxido de alquileo en presencia de (1) un compuesto iniciador de carboxilato, (2) un complejo catalizador de cianuro de metal doble y (3) un compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos, en el cual un metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos está enlazado a por lo menos un alcóxido, ariloxi, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditioposfato, fosfato éster, tiofosfato éster, amida, siloxi, hidruro, carbamato o anión hidrocarburo, y en donde el compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos está desprovisto de aniones de haluro, y en donde el compuesto de metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos está presente en una cantidad de por lo menos 0,0025 moles del metal de Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo de complejo catalizador DMC
2. El método según la reivindicación 1, en donde el iniciador de carboxilato tiene al menos un grupo carboxilo ( $\text{—COOH}$ ) o carboxilato ( $\text{—COO}^-$ ), o un grupo precursor de carboxilato que produce un grupo carboxilo o carboxilato en las condiciones de la polimerización.
3. El método según la reivindicación 2, en donde el iniciador de carboxilato es un monoácido alcanoico que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, un cetoácido, un mono- o di-ácido aromático, un ácido dicarboxílico alifático, un ácido tricarboxílico, un hidroxiaácido, un ácido monocarboxílico insaturado, o un aminoácido.
4. El método según la reivindicación 2, en donde el iniciador de carboxilato es un anhídrido de un ácido dicarboxílico.
5. El método según la reivindicación 2, en donde el iniciador de carboxilato es un semiéster de ácido formado en la reacción de un compuesto de anhídrido de ácido carboxílico con un compuesto de poliol.
6. El método según la reivindicación 5, en donde el compuesto de poliol es un poliol de poliéster, un poliol de poliéter-poliéster, o un poliol de poliéter, tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,8-octanodiol; neopentilglicol; 1-3 butanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dimetilolpropano, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, xilitol o sorbitol.
7. El método según la reivindicación 5 o 6, en donde el compuesto de semiéster de ácido se forma *in situ* realizando la polimerización del óxido de alquileo en presencia de los compuestos de anhídrido de ácido carboxílico y de poliol.
8. El método según la reivindicación 2, en donde el iniciador de carboxilato es una semiamida de ácido formada en la reacción de un compuesto de anhídrido de ácido carboxílico con etanol metilamina, 3-propanol metilamina, 2-propanol metilamina, bis-(2-hidroxipropil) amina, trietanolamina, dietanolamina, N,N' dimetil etilendiamina, N,N' dimetil butilendiamina, N,N' dimetil toluendiamina, o N,N' dimetil fenilendiamina.