

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 993**

51 Int. Cl.:

C08G 65/12 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2014 PCT/US2014/051387**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15047583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2014 E 14758230 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3049458**

54 Título: **Método para la fabricación de polioles de poli(óxido de butileno)**

30 Prioridad:

27.09.2013 US 201361883293 P

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

08.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASY, JEAN-PAUL;
LINKE, MYRIAM;
BABB, DAVID A. y
WESTON, JOHN W.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 677 993 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de polioles de poli(óxido de butileno)

Esta invención se refiere a un método para la fabricación de polioles de poli(óxido de butileno).

5 Los polioles de poli(óxido de butileno) representan un subconjunto de una clase más amplia de polioles de poliéter. Los polioles de poliéter se fabrican generalmente mediante la polimerización de un compuesto cíclico de éter sobre un compuesto iniciador. Los éteres cíclicos más utilizados comúnmente en la producción de polirol de poliéter son el óxido de etileno y el óxido de propileno. El 1,2-butileno se utiliza menos comúnmente para producir polioles de poli(óxido de butileno). Los polioles de poli(óxido de butileno) se utilizan sobre todo en aplicaciones de volumen limitado en las cuales se necesitan unas características sumamente hidrofóbicas.

10 El compuesto iniciador realiza dos funciones principales – ayudar a regular el peso molecular y establecer la “funcionalidad” del polirol de poliéter, es decir, el número de grupos hidroxilo que las moléculas de polirol de poliéter tendrán.

15 El control sobre la funcionalidad es importante porque las aplicaciones industriales más importantes para polioles de poliéter son como precursores para fabricar polímeros orgánicos como los poliuretanos. La funcionalidad del polirol juega un rol importante en el desarrollo de la red polimérica y en la definición de sus características. Los polioles difuncionales, es decir, aquellos que tienen exactamente dos grupos hidroxilo, se pueden usar para formar polímeros de alto peso molecular sin introducir puntos de ramificación o reticulación. Los polioles que contienen más de dos grupos hidroxilos producen redes poliméricas ramificadas o reticuladas.

20 Mediante la adaptación de la funcionalidad del polirol y la longitud de sus ramificaciones, se pueden ajustar las propiedades de los polímeros fabricados con el polirol. Esto explica en gran parte la gran versatilidad y el amplio rango de propiedades que se han conseguido en la clase de polímeros conocidos como poliuretanos. Los poliuretanos basados en estos polioles de poliéter se producen en volúmenes muy grandes, para aplicaciones tan diversas como sábanas, cojines y almohadas por un lado, hasta materiales con estructuras duras y rígidas por el otro.

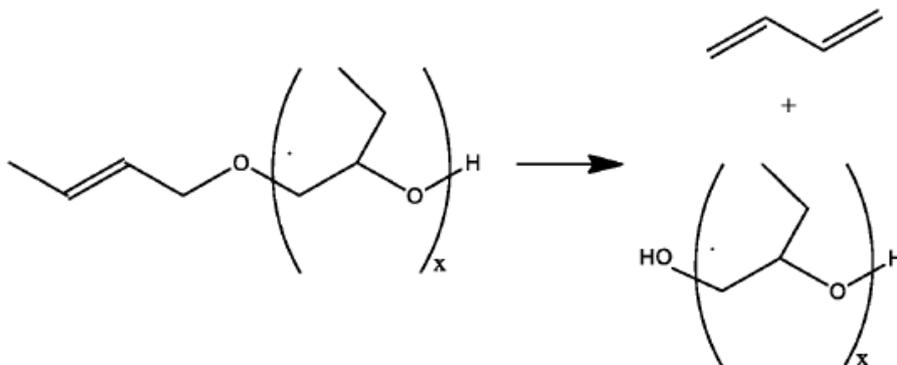
25 Por lo tanto, el control de la funcionalidad de los polioles de poliéter es muy importante. Desafortunadamente, el control necesario sobre la funcionalidad del polirol de poliéter no es sencillo. Los productos de polirol de poliéter muy a menudo tienen diferentes funcionalidades de las previstas según los compuestos iniciadores.

30 Aunque el óxido de etileno, el óxido de propileno y el óxido de 1,2-butileno polimerizan a través de un mecanismo de apertura de anillo, cada uno de ellos se comporta diferente y un poco idiosincráticamente, llevando a diferencias en los productos.

35 El óxido de etileno, por ejemplo, polimeriza muy eficazmente en una polimerización catalizada básicamente (aniónica) en la presencia de un compuesto iniciador. En estas condiciones, se involucra en muy pocas reacciones paralelas, y como resultado el producto tiene un peso molecular predecible y una estrecha polidispersidad (lo que significa que el rango de los pesos moleculares se encuentra sobre todo en un rango estrecho). La funcionalidad del producto está muy cerca de lo anticipado en base a la elección del compuesto iniciador.

40 El óxido de propileno, por otro lado, isomeriza en condiciones básicas para formar alcohol alílico y alcohol propenílico. Los isómeros de alcohol entonces funcionan como compuestos iniciadores alternativos, y se convierten en propoxilados. Debido a que los isómeros de alcohol contienen solo un grupo hidroxilo, se forma un poliéter monofuncional cuando están propoxilados. Los productos de este proceso de polimerización por lo tanto consisten en una mezcla de productos: el producto deseado, el cual tiene la misma funcionalidad hidroxilo que el iniciador, y un segundo, producto monofuncional. La mezcla tiene una funcionalidad promedio que puede ser significativamente menor de lo esperado de acuerdo a un compuesto iniciador. Los productos monofuncionales actúan como terminadores de cadena cuando este producto se usa para fabricar polímeros. La terminación de cadena causada por estas especies reduce el peso molecular y/o la densidad de reticulación, y puede tener un efecto adverso muy grande en las propiedades del polímero.

45 El óxido de 1,2-butileno se comporta todavía diferente. Como el óxido de propileno, el óxido de 1,2-butileno forma impurezas monofuncionales cuando se polimeriza en una polimerización aniónica. En la presencia de una base fuerte, el óxido de 1,2-butileno isomeriza desde alcohol crotilico (but-2-en-1-ol). El alcohol crotilico puede actuar como iniciador mono funcional, y por esta razón algunas impurezas monofuncionales se forman durante polimerizaciones catalizadas básicamente del óxido de 1,2-butileno. Sin embargo, la cantidad de impurezas monofuncionales es mucho menor que en las polimerizaciones de óxido de propileno, debido a una reacción paralela adicional. Un grupo de alcohol crotilico, el cual se forma cuando el alcohol crotilico reacciona con el óxido de 1,2-butileno u otro óxido de alquileno, se puede desprotonar. Esta reacción de desprotonación lleva a la formación de una molécula de butadieno, el cual se rompe desde el final de la cadena polimérica, formándose en su lugar un grupo hidroxilo terminal. Esta reacción se muestra esquemáticamente como sigue:



La conversión del grupo de éter crotilico terminal a un grupo hidroxilo es beneficiosa, en lo que especies monofuncionales no deseadas de esta manera se convierten en difuncionales. Sin embargo, la formación de butadieno es perjudicial en diferentes sentidos. Esto representa una pérdida de materia prima, lo cual es bastante significativo económicamente porque el óxido de 1,2-butileno es bastante más caro que el butadieno. El valor del butadieno es tan bajo que usualmente es más económico quemarlo que incurrir en el gasto de capturarlo y purificarlo. El butadieno es altamente inflamable y se ha asociado con preocupaciones con la salud humana, y por lo tanto hay un deseo fuerte para eliminarlo del producto. Esto lleva costes de producción añadidos.

Los métodos de catálisis de cianuro de doble metal (DMC) se han alzado como una alternativa a las polimerizaciones aniónicas catalizadas básicamente. Los catalizadores DMC ofrecen potencialmente muchas ventajas distintas. Ofrecen velocidades de polimerización rápidas. A diferencia de los catalizadores básicos, los cuales se deben eliminar del producto, los residuos de catalizador DMC en la mayoría de los casos se puede dejar en el producto. Esto resulta en una reducción importante en los costes de producción. Otro beneficio importante de los catalizadores DMC en la polimerización de óxido de propileno es una reducción muy sustancial de la formación de poliéter monofuncional.

Sin embargo, los catalizadores DMC han encontrado poco uso fuera de la homopolimerización de óxido de propileno o la copolimerización de óxido de propileno con pequeñas cantidades de óxido de etileno. La razón para esto es los diferentes óxidos de alquileno polimerizan idiosincráticamente con catalizadores DMC, justo como lo hacen en procesos de polimerización aniónica.

El óxido de etileno, por ejemplo, polimeriza muy rápidamente, pero no se añade sobre muchos compuestos iniciadores en la presencia de catalizadores DMC. Como resultado, hay poco control sobre el peso molecular y la funcionalidad. En su lugar, el óxido de etileno tiende a polimerizar para formar materiales de pesos moleculares extremadamente altos cuando se usan catalizadores DMC.

Aunque gran parte de la bibliografía de patentes que hace referencia a catalizadores DMC menciona el óxido de 1,2-butileno como un óxido de alquileno el cual puede ser polimerizado usando esos catalizadores, pocos ejemplos de dichas polimerizaciones se describen en la bibliografía. Esto puede ser debido al hecho de que el óxido de 1,2-butileno no forma cantidades importantes de especies monofuncionales cuando se polimeriza aniómicamente en condiciones básicas convencionales, mucho del ímpetu que llevó a la adopción de catalizadores DMC para fabricar poli(óxido de propileno) no existe en el caso de polimerización de óxido de 1,2-butileno. El documento JP H6-248069 (1994) contiene ejemplos de óxido de propileno copolimerizado con pequeñas cantidades de óxido de 1,2- o 2,3-butileno. Los poliéteres resultantes contienen aproximadamente 5% o menos de óxido de butileno polimerizado.

El documento US 3,941,849 describe la telomerización del 1,2-epoxi butano en la presencia del catalizador DMC y varios disolventes.

El estudio de investigación "Polyether block-copolymers", Mason Publications, vol. 494, no.34, describe un proceso para producir un copolímero de óxido de 1-butileno y óxido de propileno mediante polimerización de los dos componentes en la presencia del catalizador complejo DMC e isotridecanol o 2-propilheptanol como iniciador hidroxílico.

Esta invención es en un aspecto un proceso para producir polímeros de poli(óxido de 1,2-butileno), que comprende la polimerización de óxido de 1,2-butileno o una mezcla de al menos 50% en peso de óxido de 1,2-butileno y hasta 50% en peso de un óxido de alquileno copolimerizable a una temperatura de polimerización de 90 a 160°C en la presencia de suficiente catalizador complejo de hexacianocobaltato de zinc para proporcionar una concentración de cobalto de 1 a 6 partes por millón en el producto y en la presencia de un compuesto iniciador hidroxílico para formar un polímero o copolímero de óxido de 1,2-butileno que tenga al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado aleatoriamente que tenga un peso promedio en número de al menos 500 unidades de masa atómica y el cual contenga no más de 25 microequivalentes por gramo de especies insaturadas monofuncionales.

La masa de un bloque en unidades de masa atómica es equivalente al mismo número de gramos de dicho bloque por mol del polímero de poli(óxido de 1,2-butileno).

5 Los solicitantes han descubierto que cuando el óxido de 1,2-butileno se homopolimeriza utilizando un catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc, se produce muy poco butadieno. Se trata de una ventaja clara sobre la polimerización aniónica convencional de óxido de 1,2-butileno.

10 Sin embargo, el producto contiene muy sorprendentemente una cantidad significativa de especies monofuncionales. Este resultado es exactamente contrario a lo que se ve cuando el óxido de propileno se polimeriza con esos catalizadores, y es bastante inesperado a la vista de la experiencia con la polimerización de óxido de propileno. La formación de las especies monofuncionales es, por supuesto, una desventaja muy sustancial por las razones discutidas anteriormente.

15 Los solicitantes han descubierto además que la cantidad de especies monofuncionales pueden ser controladas y de alguna manera minimizadas por la selección de ciertos parámetros durante la polimerización, en particular la temperatura de polimerización y el nivel de catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, esta invención es un proceso para producir polímeros de poli(óxido de 1,2-butileno), que comprende polimerizar óxido de 1,2-butileno o una mezcla de al menos el 50% de óxido de 1,2-butileno y hasta 50% en peso de un óxido de alquileno copolimerizable a una temperatura de polimerización de 90 a 160°C en presencia de un compuesto iniciador hidroxílico y suficiente catalizador complejo de hexacianocobaltato de zinc para proporcionar una concentración de cobalto de 1 a 6 partes por millón en el producto, para formar un polímero o copolímero de 20 óxido de 1,2-butileno que tenga al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado aleatoriamente, teniendo dicho al menos un bloque un peso promedio en número de 800 a 2500 unidades de masa atómica, donde el polímero o copolímero no contenga más de 25 microequivalentes por gramo de especies monofuncionales insaturadas.

25 En otras realizaciones, tal polímero o copolímero tiene al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado con un peso promedio en número de 800 a 2500 unidades de masa atómica y/o al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno copolimerizado aleatoriamente con un peso promedio en número de 800 a 2500 unidades de masa atómica donde el bloque copolimerizado aleatoriamente contiene al menos un 50 por ciento en peso de óxido de 1,2-butileno polimerizado, y el polímero o copolímero no contiene más de 25 microequivalentes por gramo de especies monofuncionales insaturadas.

30 En algunas realizaciones de la invención, el óxido de 1,2-butileno esta homopolimerizado. Por "homopolimerizado", se entiende que el óxido de 1,2-butileno se polimeriza por si solo para formar un polímero que tiene al menos un bloque de poli(óxido de 1,2-butileno) que tiene un peso promedio en número de al menos 500 unidades de masa atómica.

35 En otras realizaciones, el óxido de 1,2-butileno se copolimeriza aleatoriamente o pseudoaleatoriamente con hasta el 50% en peso, basado en el peso total de los monómeros, con uno o más monómeros copolimerizables para formar un polímero que tiene al menos un bloque de copolímero aleatorio o pseudaleatorio que tiene un peso de al menos 500 unidades de masa atómica. La polimerización aleatoria o pseudoaleatoria se realiza en la presencia simultánea de óxido de 1,2-butileno y del otro(s) monómero(s). Si se copolimeriza aleatoriamente o pseudoaleatoriamente, la mezcla del monómero contiene preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente al menos 90% y aún más preferiblemente al menos 95% en peso de óxido de 1,2-butileno.

40 El bloque o los bloques de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado pueden tener un peso promedio en número de hasta 10.000 unidades de masa atómica. En algunas realizaciones, tienen un peso promedio en número de 800 a 4000, 800 a 2500 o 2501 a 4000 unidades de masa atómica. Cuando el producto es un polioliol destinado para usarlo en aplicaciones de poliuretano, los bloques tienen preferiblemente pesos promedio en número de al menos 500, más preferiblemente al menos 750, y aún más preferiblemente al menos 800, hasta 45 3000, más preferiblemente hasta 2500, aún más preferiblemente hasta 2000 y aún más preferiblemente hasta 1500 unidades de masa atómica.

50 En adición a los bloques de bloques de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado, el polímero puede contener uno o más de otros bloques. Ejemplos de esos bloques son los bloques de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), óxido de etileno y óxido de propileno copolimerizado aleatoriamente, y similares. A menudo es deseable, por ejemplo, "activar" el catalizador de cianuro de doble metal mediante la exposición a una pequeña cantidad de óxido de propileno bajo condiciones de polimerización. Esto puede formar uno o más bloques cortos de poli(óxido de propileno) en el polímero. En algunos casos puede ser deseable formar uno o más bloques de poli(óxido de etileno) en el polímero para, por ejemplo, hacer el polímero más hidrofílico y/o para formar grupos primarios hidroxilo terminales.

55 La polimerización se lleva a cabo en la presencia de un compuesto o compuestos iniciador(es) que contienen uno o más grupos hidroxilo. El propósito del compuesto(s) iniciador(es) es definir la funcionalidad (número de grupo hidroxilo por molécula) y controlar el peso molecular.

El iniciador puede tener tan pocos como uno y tantos como ocho o más grupos hidroxilo por molécula. Para la

mayoría de las aplicaciones del poliuretano, los iniciadores preferidos tienen 2 a 6, más preferiblemente 2 a 4 y especialmente 2 a 3 grupos hidroxilo.

El iniciador puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 9 a 6000 gramos/mol o más. Se prefiere generalmente que el iniciador sea un líquido bajo las condiciones de la reacción de polimerización. Para fabricar poliuretanos, un
5 equivalente en peso de hidroxilo preferido para el iniciador es aproximadamente 20 a 2000, más preferiblemente aproximadamente 25 a 500 y aún más preferiblemente aproximadamente 25 a 125 gramos/mol.

Ejemplos de compuestos iniciadores incluyen metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, etilenglicol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, 1,4-propano diol, 1,6-hexano diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripopilenglicol, glicerina, trimetilpropano, trimetiloetano, penteritritol,
10 eritritol, sorbitol, sacarosa, manitol, fenol e iniciadores polifenólicos como el bisfenol A o 1,1,1-tri(hidroxifenil)etano, así como alcoxilatos de cualquiera de los anteriores. Tales alcoxilatos tienen preferiblemente pesos equivalentes de hidroxilo de hasta 500 y más preferiblemente hasta 125 gramos/mol.

El iniciador se puede neutralizar con o contener una pequeña cantidad de un ácido, particularmente si el iniciador se prepara en la presencia de una base (como a menudo es el caso con glicerina). Si está presente un ácido, se puede
15 presentar en una cantidad de aproximadamente 10 a 100 ppm, basado en el peso del iniciador, como se describe en el documento USP 6,077,978. Alternativamente, el ácido se puede usar de algún modo en mayores cantidades, como desde 100 a 1000 ppm, de nuevo basado en el peso del iniciador, como se describe en la solicitud de patente de EE.UU. publicada con No. US 2005-0209438.

El ácido se puede añadir al iniciador antes o después de que el iniciador se combine con el catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc.
20

El catalizador complejo de hexacianocobaltato de zinc se describe, por ejemplo, en cualquiera de las patentes de EE.UU. Nos. 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 especial preferido de catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc se acompleja con t-butanol.

La polimerización se lleva a cabo mediante la polimerización del óxido de 1,2-butileno o una mezcla del mismo en la presencia del catalizador y compuesto iniciador.
25

Se usa suficiente catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc para proporcionar una velocidad de polimerización razonable, pero se desea generalmente usar tan poco del catalizador de cianuro de doble metal como sea posible consistente con velocidades de polimerización razonables, pues ambos reducen el coste del catalizador y, si los niveles de catalizador son suficientemente bajos, se puede eliminar la necesidad de eliminar los residuos de catalizador del producto.
30

El metal de transición preferido es el cobalto, es en el caso de un catalizador de hexacianocobaltato de zinc, en cuyo caso la cantidad de catalizador DMC preferiblemente es suficiente para proporcionar 1 a 6, preferiblemente 1 a 3, partes por millón en peso de cobalto en el producto. Este nivel de catalizador preferido proporciona un buen balance entre las velocidades de polimerización, la baja insaturación en el producto, la viscosidad del producto y el coste del catalizador.
35

Los solicitantes han encontrado de forma inesperada que la temperatura de polimerización juega un papel importante en la formación de especies monofuncionales y la viscosidad del producto cuando el óxido de 1,2-butileno se polimeriza con un catalizador de hexacianocobaltato de zinc. La insaturación tiende a aumentar en gran medida cuando la temperatura de polimerización excede los 160°C. Por lo tanto, la polimerización preferiblemente se realiza a una temperatura de 90 a 160°C. Una temperatura más preferida es 100 a 140°C y una temperatura aún más preferida es 110 a 140°C.
40

La reacción de polimerización se realiza usualmente a presión superatmosférica, pero se puede realizar a presión atmosférica o incluso a presiones subatmosféricas.

La reacción de polimerización se puede realizar en discontinuo, en semicontinuo (que incluye la adición continua del iniciador como se describe en el documento de EE.UU. 5,777,177) o en continuo.
45

En una polimerización discontinua, el catalizador complejo DMC de hexacianocobaltato de zinc, el óxido de 1,2-butileno (o mezcla de óxido) y el iniciador se cargan en un recipiente de la reacción y se calientan a la temperatura de polimerización hasta que se obtiene el peso molecular deseado.

En un proceso semicontinuo, el catalizador complejo DMC de hexacianocobaltato de zinc y el iniciador se combinan. Un monol de poliéter o poliol de poliéter que corresponde al producto de polimerización, y/o un homopolímero o copolímero de poli(óxido de 1,2-butileno) de peso molecular intermedio entre el de un iniciador y el producto, puede estar presente si se desea. Una pequeña cantidad de óxido de 1,2-butileno y/o de óxido de 1,2-propileno se introducen dentro del recipiente de reacción y los contenidos del recipiente se calientan si es necesario hasta la temperatura de polimerización. Cuando el catalizador complejo DMC de hexacianocobaltato de zinc se activa (típicamente lo indica una caída de la presión interna del reactor), el óxido de 1,2-butileno o una mezcla de
55

óxido de 1,2-butileno y uno o más otros monómeros como se ha descrito antes, se alimentan al reactor bajo condiciones de polimerización. La alimentación del óxido alquileno continua hasta que se haya consumido suficiente para alcanzar el peso molecular objetivo del producto. Se puede añadir durante el curso de la adición del óxido catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc. En un proceso semicontinuo, toda la cantidad de iniciador se añade comúnmente al principio del proceso. Después de que la alimentación del óxido se complete, la mezcla de la reacción se puede cocer a la temperatura de polimerización hasta consumir cualquier óxido restante.

Una polimerización en continuo incluye la adición continua de al menos el catalizador, el óxido(s) y el iniciador, y la eliminación continua de producto. Un proceso continuo se lleva a cabo generalmente estableciendo concentraciones en estado estacionario (dentro de las capacidades operacionales del equipo de polimerización), de catalizador, iniciador, óxido(s) y polimerizado bajo condiciones de polimerización en un reactor continuo tal como un reactor de bucle o un reactor de tanque agitado continuo. El "polimerizado" es una mezcla de poliéteres que tienen pesos moleculares mayores que el del iniciador y hasta el del producto deseado. Después se añaden continuamente al reactor catalizador complejo DMC de hexacianocobaltato de zinc, iniciador y óxido(s) adicionales. Estos se pueden añadir como una corriente simple, como componentes separados o en diversas sub-combinaciones. Se extrae continuamente del reactor una corriente de producto. Las velocidades de la(s) corriente(s) adicional(es) y corrientes de producto se seleccionan para mantener condiciones de estado estacionario en el reactor (dentro de las capacidades del equipo) y para producir un producto que tenga un peso molecular deseado.

La corriente de producto retirada del reactor continuo podrá ser cocida durante algún tiempo para permitir que cualesquiera óxidos que no han reaccionado en esa corriente se consuman a niveles bajos.

En un proceso semicontinuo o continuo como el descrito anteriormente, el óxido(s) se puede(n) alimentar al reactor a petición mediante la presurización continua del reactor con el óxido a una presión interna predeterminada del reactor. La concentración de óxido(s) sin reaccionar en la fase líquida en un reactor semicontinuo o continuo preferiblemente se mantiene en un nivel de 0,5% a 20%, más preferiblemente de 0,5% a 10% en peso, lo más preferiblemente de 1 a 5% en peso, durante la alimentación del óxido. Se ha encontrado que concentraciones de óxido más bajas tienen un pequeño efecto beneficioso sobre los niveles de insaturación y la viscosidad del producto.

La reacción de polimerización se puede realizar en cualquier tipo de recipiente que sea adecuado para las presiones y temperaturas encontradas. En un proceso continuo o semicontinuo, el recipiente debe tener una o más entradas a través de las cuales se pueden introducir el óxido(s) y el compuesto iniciador adicional durante la reacción. En un proceso continuo, el recipiente del reactor debe contener al menos una salida a través de la cual una porción de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada se puede retirar durante el curso de la reacción. Un reactor tubular que tiene múltiples puntos para inyectar los materiales de inicio, un reactor de bucle, y un reactor de tanque agitado continuo (CTSR) son todos tipos de recipientes adecuados para operaciones continuas o semicontinuas. El reactor debe estar equipado con medios para proporcionar o quitar calor, por lo que la temperatura de la mezcla de reacción se puede mantener dentro del rango requerido. Los medios adecuados incluyen varios tipos de camisas para fluidos térmicos, varios tipos de calentadores internos o externos, y similares. Convenientemente, se lleva a cabo un paso de cocción en un reactor, que se lleva a cabo en el producto que se retira continuamente, lo cual evita que ocurra una retromezcla significativa. La operación de flujo de tapón en una tubería o reactor tubular es una manera preferida de realizar tal paso de cocción.

La polimerización puede realizarse en presencia de ciertos compuestos metálicos promotores, como los descritos en el documento WO 2012/091968 como "compuestos MG3-15LA". Un compuesto MG3-15LA como el descrito en el documento WO 2012/091968 es un ingrediente añadido por separado, que no está presente durante la preparación (es decir, el paso de precipitación) del catalizador complejo DMC. El compuesto MG3-15LA contiene un ion de magnesio, un metal del Grupo 3 – Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos enlazado a al menos un anión alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, tiofosfato, éster, amida, silóxido, hidruro, carbamato o hidrocarburo. El compuesto MG3-15LA está desprovisto de aniones de haluro. El compuesto MG3-15LA tiende a disminuir el tiempo necesario para activar el catalizador complejo DMC, a menudo en gran medida acelera la velocidad de polimerización, y puede permitir el uso de cantidades más pequeñas del catalizador DMC.

Si se usa, está presente suficiente compuesto MG3-15LA para proporcionar al menos 0,0005 moles de metal magnesio, del grupo 3 - grupo 15 o de la serie de lantánidos, por gramo del catalizador complejo DMC. Una cantidad preferida es suficiente para proporcionar al menos 1 mol, preferiblemente al menos 5 moles, hasta 50 moles, preferiblemente hasta 20 moles, del metal del grupo 3-grupo 15 o del metal de la serie de lantánidos por mol de metal en el catalizador complejo DMC de hexacianocobaltato de zinc.

El producto obtenido en cualquiera de los procesos anteriores puede contener hasta 0,5 % en peso, sobre la base del peso total, de óxido(s) sin reaccionar; pequeñas cantidades del compuesto iniciador y de sus alcóxilatos de bajo peso molecular; y pequeñas cantidades de otras impurezas orgánicas y agua. La mayoría o todas las impurezas volátiles se deben quemar o eliminar del poliéter. El producto contiene típicamente residuos de catalizadores y residuos del compuesto MG-15LA si se usa uno. Es típico dejar estos residuos en el producto, pero se pueden eliminar si se desea.

5 El proceso de la invención es útil para preparar poliéteres que tienen al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado que tiene un peso tal y como se ha descrito anteriormente. El poliéter puede incluir uno o más bloques, además del bloque(s) de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado. Estos incluyen, por ejemplo, uno o más bloques internos de poli(óxido de propileno), que pueden ser el resultado de la activación del catalizador complejo DMC de hexacianocobaltato de zinc ; uno o más bloques internos o externos de poli(óxido de etileno), y similares. Preferiblemente, el producto de poliéter es un material líquido o sólido que tiene una temperatura de fusión no mayor de 50°C.

10 Los polioles de poliéter producidos de acuerdo con la invención se caracterizan generalmente por tener niveles útilmente bajos de especies insaturadas junto con viscosidades útilmente bajas. Tanto los niveles de insaturación como la viscosidad tienden a aumentar con mayor peso molecular de los bloques homopolímero o copolímero del óxido de 1,2-butileno, pero en un peso dado de tales bloques, la invención proporciona una insaturación y viscosidad beneficiosamente bajas.

15 Los polioles de poliéter producidos de acuerdo con la invención son útiles para la fabricación de poliuretanos, entre otras cosas. Los productos de poliéter con peso equivalente más alto (500-3000 g/equivalente) son útiles en la fabricación de poliuretanos elastómeros o semi-elastómeros, incluidos los elastómeros no celulares o microcelulares, y espumas flexibles de poliuretano. Las espumas flexibles de poliuretano se pueden hacer en un proceso de formación de bloques o moldeado.

Los monoles de poliéter producidos de acuerdo con la invención son útiles como tensioactivos o como solventes industriales, entre otros usos.

20 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención pero no tienen por objeto limitar su alcance. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-9

Los ejemplos 1-9 se hacen utilizando el siguiente procedimiento general.

25 Se combinan 72,1 g de tripropilenglicol con un catalizador DMC de hexacianocobaltato de zinc e isopropóxido de aluminio, y se carga a un reactor agitado Parr de 1L. La cantidad de catalizador DMC se ajusta para dar 20 a 50 ppm en peso de catalizador DMC (aproximadamente 2,4 a 6 ppm de cobalto) en el producto, como se indica en la Tabla 1 más abajo. La cantidad de isopropóxido de aluminio se ajusta para proporcionar 5 a 20 moles de aluminio/mol de zinc en el catalizador DMC, como se indica en la Tabla 1 más abajo. Esta mezcla se seca durante 90 minutos a 120°C.

30 El reactor se calienta a la temperatura de polimerización indicada en la Tabla 1 más abajo y se mantiene a esa temperatura durante el proceso de polimerización. El reactor calentado está presurizado a 138 kPa (20 psig) con óxido de propileno. Cuando la presión del reactor cae a 69 kPa (10 psig), el catalizador se considera que ha sido activado, y se añade óxido de propileno adicional hasta que se han añadido un total de 77,9 g de óxido de propileno. A continuación, se añaden al reactor 600g de óxido de 1,2-butileno, manteniendo la presión del reactor de forma que la concentración del óxido de 1,2-butileno disuelto en la fase líquida se sitúa en el intervalo de aproximadamente 2 a 6%, como se indica en la Tabla 1. Después de todo, se añade el óxido de 1,2-butileno, los contenidos del reactor se agitan hasta conseguir una presión interna constante, lo que indica una completa polimerización del óxido de 1,2-butileno. Los poliéteres así producidos son dioles que tienen un peso molecular promedio en número objetivo de 2000. Los poliéteres contienen el residuo del iniciador de tripropilenglicol (peso = 190 uma), dos bloques internos de poli(óxido de propileno) cada uno con un peso de aproximadamente 105 uma, y bloques terminales poli(óxido de 1,2-butileno) con un peso de aproximadamente 800 uma cada uno, calculado a partir de las masas de los materiales de partida.

45 En cada caso, el producto se enfría a temperatura ambiente. Se mide la insaturación en cada caso. Se coloca una mezcla de 50/50 en peso del producto y de solución 0,025M de acetilacetato de cromo en acetona -d en un tubo de RMN de 10 mm, y la mezcla se analiza por RMN de C¹³ a temperatura ambiente, usando 4000 barridos por archivo de datos, un retardo de repetición de pulsos de 6 segundos, un ancho espectral de 25.200 Hz y un tamaño de archivo de 32 puntos de datos.

La viscosidad se mide a 38°C en un viscosímetro Brookfield que funciona a 10 rpm.

Los resultados son como se indica en la Tabla 1.

50

Tabla 1

Ejemplo	Temp. °C	Catalizador DMC, en ppm de cobalto	Razón molar de Al/DMC	Concentración monómero reaccionar, ppm	de sin	Insaturación, µeq/g	Viscosidad, cP
1	110	2,4	20	6		25	241
2	110	6	20	6		25	245
3	140	6	5	6		24	222
4	110	6	5	2		24	254
5	140	6	5	2		24	218
6	125	4,2	12,5	4		23	227
7	110	6	20	2		23	239
8	110	2,4	5	2		22	231
9	140	6	20	6		20	265

5 La selección de una temperatura de polimerización de 110 a 140°C junto con una concentración de DMC suficiente para proporcionar 2,4 a 6 partes por millón de cobalto en el producto da lugar a una baja viscosidad, un producto de 2000 en peso molecular que tiene 25 microequivalentes o menos de especies monofuncionales insaturadas por gramo de producto.

Ejemplos 10-14

10 Los ejemplos 10-14 se hacen de la misma manera general que los Ejemplos 1-9, excepto que se introduce más óxido de 1,2-butileno en el reactor para producir un peso molecular objetivo del producto de 4000. Los poliéteres contienen el residuo del iniciador de tripropilenglicol (peso = 190 uma), dos bloques internos de poli(óxido de propileno) cada uno con un peso de aproximadamente 105 uma, y bloques terminales de poli(óxido de 1,2-butileno), cada uno de los cuales tiene un peso de aproximadamente 1800 uma, calculado a partir de las masas de los materiales iniciadores. La insaturación y la viscosidad se miden como antes, con los resultados indicados en la Tabla 2.

15

Tabla 2

Ejemplo	Temp. °C	Catalizador DMC, en ppm de cobalto	Insaturación, µeq/g	Viscosidad, cP
10	160	7,2	25	235
11	160	6	25	186
12	160	7,2	23,6	197
13	140	2,4	23,3	176
14	160	7,2	22	207

Los niveles de insaturación de 25 microequivalentes por gramo se obtienen en todos los casos, incluso a temperaturas de polimerización en el rango de 140 a 160°C. La temperatura de polimerización más baja junto con el nivel más bajo de catalizador proporciona el mejor balance de baja insaturación y baja viscosidad.

20 Ejemplos 15-18

Los ejemplos 15-18 son dioles de peso molecular 8000 fabricados en dos pasos. El primer paso es la síntesis de un intermediario de poli(óxido de butileno) de PM 2000. El segundo paso utiliza el intermedio de PM 2000 como iniciador para preparar los dioles de poli(óxido de butileno) de PM 8000.

5 Un diol de poli(óxido de propileno) de peso molecular 425 disponible en el mercado se acidifica con 105 ppm de H_3PO_4 al 70% y se carga en un reactor de acero inoxidable. El catalizador DMC (325 mg de peso seco) se dispersa en el iniciador de diol y se calienta a 160°C mientras se aplica vacío al reactor. Se alimentan 218 g de óxido de 1,2-butileno a 25 g/min para activar el catalizador. Cuando la presión del reactor disminuye a menos de 30 kPa (4,4 psia), se alimentan al reactor 4945 g de óxido de butileno con una alimentación de 16g/min de ratio. Cuando la adición de óxido se completa, el reactor se mantiene a 160°C durante una hora para permitir que el monómero libre reaccione.

10 Se añadieron 1121 g del diol de poli(óxido de butileno) intermedio resultante de peso molecular 2000 a un reactor junto con 364 mg del catalizador DMC y 20 ppm de H_3PO_4 al 70%. La mezcla se lleva a una temperatura de polimerización como se indica en Tabla 3. Se alimentan 183 g de óxido de 1,2-butileno a 25 g/minuto para activar el catalizador. Cuando la presión desciende a menos de 30 kPa, se añaden 4696 g de óxido de 1,2-butileno al reactor. Cuando la adición de óxido esté completa, el reactor se mantiene en la polimerización durante una hora para permitir al monómero libre reaccionar. La insaturación se mide como antes, con los resultados indicados en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Temperatura polimerización, °C	Concentración del catalizador, en ppm de cobalto	Insaturación, $\mu\text{eq/g}$
15	160	8,4	77
16	160	8,4	75
17	140	12	67
18	140	4,8	61

15 En estos ejemplos, se obtienen niveles de insaturación tan bajos como 61 microequivalentes/gramo incluso cuando se hace un diol de peso molecular 8000 que tiene bloques de poli(óxido de 1,2-butileno) que tienen un peso de casi 4000 cada uno. La menor temperatura de polimerización favorece una menor insaturación, al igual que hace la menor cantidad de catalizador.

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir polímeros de poli(óxido de 1,2-butileno), que comprende polimerizar óxido de 1,2-butileno o una mezcla de al menos 50% de en peso de óxido de 1,2-butileno y hasta 50% en peso de un óxido de alquileno copolimerizable a una temperatura de polimerización de 90 a 160°C en presencia de suficiente catalizador complejo de hexacianocobaltato de zinc para proporcionar una concentración de cobalto de 1 a 6 partes por millón en el producto y en presencia de un compuesto iniciador hidroxílico para formar un polímero o copolímero de óxido de 1,2-butileno que tiene al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado aleatoriamente que tiene un peso promedio en número de al menos 500 unidades de masa atómica y que contiene no más de 25 microequivalentes por gramo de especies insaturadas monofuncionales.
- 5 2. Un polímero de poli(óxido de 1,2-butileno) hecho de acuerdo con la reivindicación 1.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado o copolimerizado aleatoriamente tiene un peso promedio en número de 800 a 2500 unidades de masa atómica.
4. El proceso de la reivindicación 3, en el que el óxido de 1,2-butileno se homopolimeriza para formar al menos un bloque de óxido de 1,2-butileno homopolimerizado.
- 15 5. El proceso de la reivindicación 4, en el que la temperatura de polimerización es 110 a 140°C.
6. El proceso de la reivindicación 4 o 5, en el que hay presente suficiente catalizador complejo de hexacianocobaltato de zinc para proporcionar una concentración de cobalto de 1 a 3 partes por millón en el producto.
7. El proceso de la reivindicación 6, en el que la temperatura de polimerización es 110 a 120°C.