

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 433**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/26** (2006.01)

**B01J 27/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.10.2015 PCT/US2015/056143**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2016 WO16064698**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2015 E 15791819 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 3209706**

54 Título: **Sistema catalizador dual para polioles con alto contenido de hidroxilo primario**

30 Prioridad:

**22.10.2014 US 201462067072 P**

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

**04.02.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAGHURAMAN, ARJUN;  
SCHAEFER, MATTHIAS;  
MASY, JEAN-PAUL y  
LAITAR, DAVID S.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 698 433 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**

Sistema catalizador dual para polioles con alto contenido de hidroxilo primario

**Campo de la invención**

5 Las realizaciones se refieren a métodos de fabricación de polioles de poliéter que tienen un alto contenido de hidroxilo primario, utilizando un sistema de catalizador dual.

**Introducción**

Los polioles de poliéter se producen polimerizando un óxido de alquileo en presencia de un compuesto iniciador y un catalizador. El compuesto iniciador tiene uno o más grupos funcionales con los que el óxido de alquileo puede reaccionar para comenzar a formar cadenas de polímero. El compuesto iniciador puede influir en el peso molecular y establecer el número de grupos hidroxilo que tendrá el poliol de poliéter resultante. Con respecto al catalizador para formar polioles de poliéter, la fabricación se está moviendo hacia el uso de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) en lugar de un catalizador de metal alcalino (tal como un catalizador a base de KOH). Sin embargo, como se discutió en la patente de EE.UU N° 6.482.993, una desventaja de usar catalizadores de DMC es el requisito de un período de inducción. A diferencia de los catalizadores de metal alcalino, los catalizadores de DMC no inician la polimerización inmediatamente una vez que se han agregado el óxido y el compuesto iniciador. Por consiguiente, se ha propuesto el uso de un catalizador de perfluoro-alquilsulfonato metálico antes de añadir el catalizador de DMC. Además, el uso combinado de un super-ácido y un catalizador de DMC (por ejemplo, para preparar polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta que tienen un tiempo de ciclo mejorado y/o reducido en comparación con los procesos convencionales catalizados por bases de tipo semicontinuo y/o para preparar polioles de poliéter polifuncionales de cadena corta que no requieren una etapa de acabado en un proceso alimentado en forma semicontinua y/o continua), como el método descrito en la Publicación Internacional N° WO 2012/134849. Este uso del catalizador adicional puede interferir primero con la catálisis inducida por el catalizador de DMC. Por consiguiente, existe la necesidad de un sistema de catalizador dual que permita que se produzca la catálisis inducida por el catalizador de DMC de la polimerización sin interferencia de otros catalizadores.

25 Además, existe la necesidad de un método de producción de poliol con catalizador dual que permita un mejor control con respecto a la obtención de un poliol de poliéter con alto contenido de grupos hidroxilo primarios (es decir, un contenido de grupos hidroxilo primarios mayor al 60% con base en el número total de grupos hidroxilo). Además, existe la necesidad de un sistema de catalizador dual que pueda proporcionar, además de un alto contenido de grupos hidroxilo primarios, un control preciso de la reacción de polimerización para obtener un poliol de poliéter de alto peso molecular promedio en número (es decir, un Mn que sea mayor a 2.500 g/mol) usando un compuesto iniciador de peso molecular menor (por ejemplo, proporcionado a altas velocidades de alimentación para lograr una mejora general en el tiempo de reacción).

35 El documento WO 99/64493 A1 divulga que la cantidad de impurezas de alto peso molecular presentes en un poliol de poliéter producido por la alcoxilación de un iniciador que contiene hidrógeno activo utilizando un epóxido y un catalizador complejo de DMC muy activo y sustancialmente amorfo puede reducirse al tener un ácido de Lewis no proteico presente durante la polimerización del epóxido.

40 El documento EP 1 528 073 A1 divulga procesos para preparar polioles protegidos con EO en los que no se requiere la eliminación de residuos de catalizador o sales formadas por la neutralización del catalizador básico antes de descargar el producto del reactor después de la etapa de protección. El producto central se neutraliza durante o después de la carga inicial del lote siguiente, y esto permite la preparación de productos intermedios catalizados por DMC y sus protectores de EO catalizados por base dentro del mismo reactor.

45 El documento WO 01/53381 A1 divulga un método para la producción de alcoholes de poliéter mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo a las sustancias de inicio con función H. La invención se caracteriza porque al menos un compuesto de cianuro de múltiples metales y al menos un compuesto de ácido se utilizan como catalizadores.

50 El documento WO 2011/137011 A1 divulga un proceso para preparar un poliol de poliéster- poliéter híbrido que comprende poner en contacto un componente que contiene un grupo carboxilo y un epóxido, opcionalmente en presencia de uno o más de un catalizador de DMC, un catalizador de super-ácido, una sal metálica de un catalizador de super ácido y/o un catalizador de amina terciaria, en condiciones tales que se forme un poliol de poliéster- poliéter híbrido.

**Compendio**

55 Las realizaciones se pueden realizar proporcionando un método para producir un alto contenido de grupos hidroxilo primarios y un poliol de alto peso molecular promedio en número que incluye preparar una mezcla que incluye un primer catalizador y un poliol de poliéter de peso molecular bajo que tiene un peso molecular promedio en número de menos de 1.000 g/mol, siendo derivado el poliol de poliéter a partir de óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno, y el primer catalizador es un catalizador de cianuro de metal doble; configurar la mezcla para que tenga

una primera temperatura, agregar al menos uno seleccionado de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a la mezcla a la primera temperatura, y permitir que la mezcla reaccione para formar una mezcla reaccionada; agregar un segundo catalizador a la mezcla reaccionada, siendo el segundo un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$ , mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente incluyen cada uno un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor, R<sup>3</sup> incluye un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor o un grupo funcional o grupo polimérico funcional, opcionalmente R<sup>4</sup> es un grupo funcional o grupo polímero funcional; y ajustar la mezcla de reacción que incluye el segundo catalizador para que tenga una segunda temperatura que sea menor que la primera temperatura y agregar al menos uno adicional seleccionado de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a la mezcla reaccionada a la segunda temperatura de manera que se forma un poliol resultante que tiene un contenido de grupo hidroxilo primario de al menos 60% y un peso molecular promedio en número mayor a 2.500 g/mol.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra un ejemplo de un proceso esquemático semicontinuo para preparar un poliol de acuerdo con las realizaciones.

La Figura 2 ilustra un ejemplo de un esquema de un proceso continuo para preparar un poliol de acuerdo con las realizaciones.

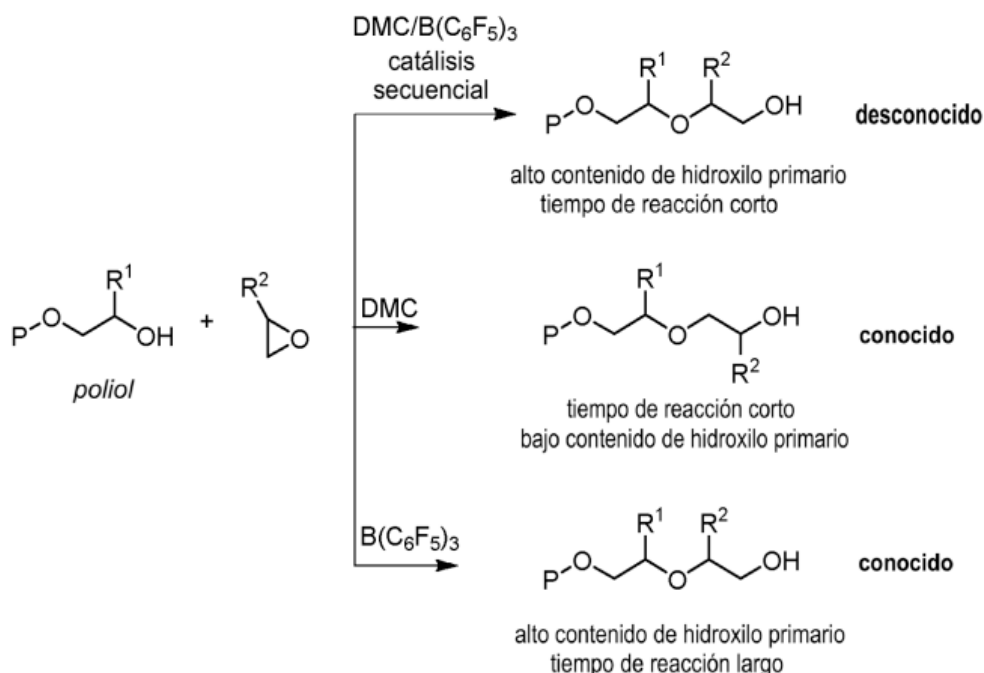
### Descripción detallada

Los catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) se consideran catalizadores de alcoxilación muy activos que se pueden usar en concentraciones muy bajas (por ejemplo, menos de 50 ppm con base en el peso total de la composición utilizada para formar el poliol de poliéter propoxilado) para lograr una rápida alcoxilación de óxidos tales como óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno. Por ejemplo, como se muestra en el Ejemplo 1 de la patente de los EE.UU N° 6.531.566, el uso de un catalizador de metal alcalino con base de hidróxido de sodio conduce a un tiempo de reacción de doce horas. Sin embargo, un tiempo de reacción de doce horas puede considerarse desfavorable en un entorno de fabricación, y el tiempo de reacción total puede reducirse mediante el uso de un catalizador de DMC. Como se discutió en la Publicación Internacional N° WO 2012/091968, ciertos ácidos de Lewis que esencialmente no requieren tiempo de activación han sido evaluados como catalizadores de polimerización. Sin embargo, los ácidos de Lewis pueden desactivarse rápidamente y pueden no ser capaces de producir polímeros de alto peso molecular o de obtener altas conversiones de óxidos de alquileno a polímeros. Los catalizadores a base de ácido, como el hidróxido de sodio y los ácidos de Lewis, tienen una desventaja adicional en cuanto a que el tratamiento, como la filtración y/o el acabado/neutralización del ácido (por ejemplo, como se discute en la patente de los EE.UU N° 5.468.839) puede ser necesario para reducir el contenido de ácido del producto resultante. Sin embargo, el uso de un catalizador de DMC y/o de una cantidad suficientemente baja de catalizadores a base de ácido (como los ácidos de Lewis) puede eliminar la necesidad de dicho tratamiento. En realizaciones ejemplares, el sistema de catalizador dual para formar un poliol de poliéter (tal como un poliol a base de óxido de propileno) utiliza tanto un catalizador de DMC como un catalizador de ácido de Lewis a base de boro en una cantidad baja tal que no se requieren filtración y acabado/neutralización del ácido para el poliol de poliéter resultante.

Las condiciones típicas bajo las cuales las propoxilaciones catalizadas por DMC se llevan a cabo usando un óxido de alquileno (por ejemplo, usando óxido de propileno y excluyendo el uso de cualquier óxido de etileno y óxido de butileno) pueden dar como resultado polioles con un alto grado de grupos hidroxilo secundarios (por ejemplo, superior al 90%). Este resultado es característico del uso de catalizadores de DMC. Además, como se discutió en la Publicación Internacional N° WO 2012/09196, los polímeros de poli(óxido de propileno) producidos por la catálisis con ácido de Lewis tienden a tener aproximadamente un 50% de hidroxilos secundarios y un 50% de hidroxilos primarios. Sin embargo, se busca un mayor contenido de grupos hidroxilo primarios (es decir, de al menos el 60%). Por grupo hidroxilo primario se entiende un grupo que contiene hidroxilo localizado en un extremo (por ejemplo, en un poliol de polioxialquileno tal como un poliol de polioxipropileno) y por grupo hidroxilo secundario se entiende un grupo que contiene hidroxilo no localizado en un extremo (por ejemplo, en el poliol de polialquileno tal como un poliol de polioxipropileno).

Las realizaciones se refieren a la formación de un poliol de poliéter (por ejemplo, un poliol a base de óxido de propileno) utilizando un sistema de catalizador dual que combina los beneficios de usar el catalizador de DMC muy activo con la obtención de un alto contenido de grupos hidroxilo primarios (es decir, superior al 60%) y un peso molecular promedio en número relativamente alto (es decir, superior a 2.500 g/mol, tal como de 2.600 g/mol a 12.000 g/mol, 3.000 g/mol a 6.000 g/mol, etc.).

El sistema catalizador dual utiliza un catalizador de DMC y un catalizador de ácido de Lewis, por ejemplo, de la siguiente manera:



El método de uso del sistema catalítico dual incluye agregar inicialmente un catalizador de DMC y luego agregar el catalizador ácido de Lewis que se proporciona por separado y se deja reaccionar a una temperatura más baja que la temperatura a la que se agregó el catalizador de DMC.

5 Catalizador de DMC

Los ejemplos de catalizadores de cianuro metálico doble se discuten, por ejemplo, en la Publicación Internacional N° WO 2012/09196. El catalizador de DMC, por ejemplo, los que se conocen en la técnica, se pueden usar en el sistema de catalizador dual. En particular, el catalizador de DMC es el primer catalizador que se proporciona como parte de un sistema de catalizador dual en el que se proporciona al menos un primer catalizador y un segundo catalizador después del primer catalizador.

10

Por ejemplo, los catalizadores de DMC pueden representarse por la Fórmula 1:



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 del 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><sub>x</sub>A<sub>y</sub>, y n es cero o un número entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes complejantes neutros tales como el t-butanol que a menudo están presentes en el complejo catalítico de DMC. M y M<sup>3</sup> son cada uno de ellos un ion metálico seleccionado independientemente del grupo de 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 Zn<sup>+2</sup> el preferido. M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo de Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Co<sup>+3</sup>, Co<sup>+2</sup>, Cr<sup>+2</sup>, Cr<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>, Mn<sup>+3</sup>, Ir<sup>+3</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Rh<sup>+3</sup>, Ru<sup>+2</sup>, V<sup>+4</sup>, V<sup>+5</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Pd<sup>+2</sup> y Pt<sup>+2</sup>. De acuerdo con ejemplos de realizaciones, aquellos en el estado de oxidación más tres se usan más como el metal M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup>. Por ejemplo, se pueden usar Co<sup>+3</sup> y/o Fe<sup>+3</sup>.

15

20

Los ejemplos de aniones A 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 arilenosulfonato como p-toluenosulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato C<sub>1-4</sub>. Por ejemplo, se puede usar el ion cloruro. r es 4, 5 o 6 (por ejemplo, 4 o 6, o 6); t es 0 o 1. En realizaciones ejemplares, r + t será igual a seis.

25

En realizaciones ejemplares, el catalizador de DMC es un complejo catalítico de hexacianocobaltato de zinc. El catalizador de DMC se puede hacer complejo con t-butanol. El catalizador de DMC usado en las realizaciones ejemplares puede ser un catalizador de mezcla que incluye uno o más catalizadores de DMC. El catalizador de mezcla puede incluir opcionalmente un catalizador diferente de DMC, en el que el catalizador de DMC representa al menos el 75% en peso del peso total del catalizador de mezcla. El catalizador de mezcla puede excluir cualquier catalizador de ácido de Lewis que se agregue posteriormente en el sistema de catalizador dual.

30

35

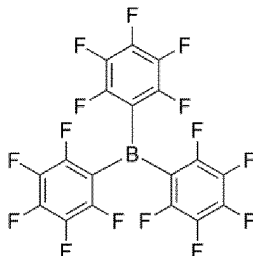
**Catalizador de ácido de Lewis**

El catalizador ácido de Lewis a base de metal tiene la fórmula general  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$ , mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio,  $R^1$  y  $R^2$  incluyen cada uno independientemente un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor,  $R^3$  incluye un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor o un grupo funcional o grupo polimérico funcional, opcionalmente  $R^4$  es un grupo funcional o un grupo polimérico funcional. Por grupo fenilo sustituido con flúor se entiende un grupo fenilo que incluye al menos un átomo de hidrógeno reemplazado con un átomo de flúor. Por grupo metilo sustituido con flúor se entiende un grupo metilo que incluye al menos un átomo de hidrógeno reemplazado con un átomo de flúor.  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden incluir el grupo fenilo sustituido con flúor o pueden consistir esencialmente en el grupo fenilo sustituido con flúor.  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  pueden incluir el grupo metilo sustituido con flúor, por ejemplo, en forma de un grupo metilo sustituido con flúor unido a un óxido de azufre (por ejemplo, trióxido de azufre). El M en la fórmula general puede existir como un ión de una sal metálica o como una parte integralmente unida de la fórmula.

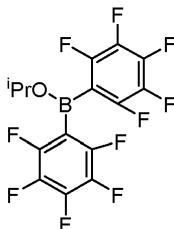
El grupo funcional o grupo polimérico funcional puede ser una base de Lewis que forma un complejo con el catalizador de ácido de Lewis (por ejemplo, un catalizador de ácido de Lewis a base de boro o un catalizador de triflato metálico). Por grupo funcional o grupo polimérico funcional se entiende una molécula que contiene al menos uno de los siguientes: un alcohol, un alquilarilo, un alquilo lineal o ramificado que tiene 1-12 átomos de carbono, un cicloalquilo, un propilo, un óxido de propilo, un mercaptano, un organosilano, un organosiloxano, una oxima, un grupo alquileo capaz de funcionar como un puente covalente con otro átomo de boro, un grupo divalente organosiloxano capaz de funcionar como un puente covalente con otro átomo de boro y análogos sustituidos de los mismos. Por ejemplo, el grupo funcional o el grupo polimérico funcional puede tener la fórmula  $(OYH)_n$ , mientras que O es oxígeno, H es hidrógeno, e Y es H o un grupo alquilo. Sin embargo, se pueden usar otros grupos poliméricos funcionales conocidos combinables con un catalizador de ácido de Lewis tal como un catalizador de ácido de Lewis a base de boro o triflato metálico.

De acuerdo con ejemplos de realizaciones, el catalizador de ácido de Lewis es un catalizador de ácido de Lewis a base de boro que tiene la fórmula general  $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$ , mientras que  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente cada uno del grupo fenilo sustituido con flúor,  $R^3$  es el grupo fenilo sustituido con flúor o el grupo funcional o grupo polimérico funcional, opcionalmente  $R^4$  es el grupo funcional o grupo polimérico funcional.

En ejemplos de realizaciones, el ácido de Lewis a base de boro es tris(pentafluorofenil)borano.



Un ejemplo del complejo de tris(pentafluorofenil)borano tiene la siguiente estructura, mientras que  $iPrO$  es isopropoxi.



El catalizador de ácido de Lewis puede ser un triflato metálico. Por ejemplo, el triflato metálico tiene fórmula general  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$ , mientras que M es aluminio, indio, bismuto o erbio, y  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno  $CF_3SO_3$ . El catalizador de ácido de Lewis puede estar activo en un intervalo de temperatura más bajo (por ejemplo, de  $60^\circ C$  a  $110^\circ C$ ). Las referencias ejemplares incluyen la patente de Estados Unidos N° 4.687.755; Williams, D.B.G.; Lawton, M. Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Org. Biomol. Chem.* 2005, 3, 3269-3272; Khodaei, M. M.; Khosropour, A. R.; Ghozati, K. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 3525-3529; Dalpozzo, R.; Nardi, M.; Oliverio, M.; Paonessa, R.; Procopio, A. Erbium(III) triflate is a highly efficient catalyst for the synthesis of  $\beta$ -alkoxy alcohols, 1,2-diols and  $\beta$ -hydroxy sulfides by ring opening of epoxides. *Synthesis* 2009, 3433-3438.

El catalizador de ácido de Lewis usado en ejemplos de realizaciones puede ser un catalizador de mezcla que incluye uno o más catalizadores de ácido de Lewis (por ejemplo, cada uno con la fórmula general  $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_0 \text{ o } 1$ , mientras que  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente cada uno un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor,  $R^3$  es un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor o un grupo funcional o grupo polimérico funcional, opcionalmente  $R^4$  es el grupo funcional o grupo polimérico funcional). El catalizador de mezcla puede incluir opcionalmente otros catalizadores, en los que los catalizadores de ácido de Lewis que tienen la fórmula general representan al menos el 75% en peso del peso total del catalizador de mezcla. El catalizador de mezcla agregado puede excluir cualquier catalizador basado en DMC. Otros ejemplos de ácidos de Lewis a base de metales que son activos a temperaturas más bajas pueden incluirse como parte del sistema de catalizador dual y/o el catalizador de mezcla. Los ejemplos de ácidos de Lewis a base de metales se basan en uno de entre aluminio, boro, cobre, hierro, silicio, estaño, titanio, zinc y circonio.

#### Uso de un sistema catalizador dual

En realizaciones, la alcoxilación de compuestos iniciadores de bajo peso equivalente de hidroxilo (tal como un poliol de óxido de propileno que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 1.000 g/mol) no puede proceder directamente desde el compuesto iniciador a un poliol de poliéter acabado. Por ejemplo, debido a la alta concentración de grupos hidroxilo y el compuesto iniciador durante las primeras etapas de la polimerización, se inhibe severamente la activación inicial del catalizador, lo que puede dar como resultado un fallo de la inducción del catalizador o una desactivación prematura del catalizador en una etapa temprana del proceso de alcoxilación. La reducción de la ocurrencia de esto implica la activación del catalizador a una primera temperatura y agregando lentamente al menos uno de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a una mezcla que incluye el compuesto de inicio y el catalizador de DMC durante un período de 30 minutos o menos. Luego, se deja proseguir la reacción con el catalizador de DMC (por ejemplo, durante menos de 30 minutos). Esto permite que se produzca un compuesto intermedio alcoxilado utilizando el catalizador de DMC (por ejemplo, y sin usar ningún ácido de Lewis a base de metal, de modo que solo el catalizador de DMC se usa para formar el compuesto intermedio alcoxilado). Luego, el resto de la polimerización (por ejemplo, durante menos de cuarenta y cinco minutos) se realiza utilizando el compuesto intermedio en presencia del catalizador de ácido de Lewis con activación a una segunda temperatura que es diferente de la primera temperatura y agregando adicionalmente al menos uno de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a la mezcla de reacción.

El propio compuesto iniciador se forma usando un óxido de alquileno tal como óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno. El compuesto iniciador puede ser un diol o triol. Por ejemplo, el compuesto iniciador es un diol o triol a base de óxido de propileno que tiene un peso equivalente con base en la función hidroxilo inferior a 500 g/mol de equivalencia. Además, se usa un compuesto iniciador que contiene hidroxilo con el óxido de alquileno para formar el compuesto iniciador. El compuesto iniciador que contiene hidroxilo es cualquier compuesto orgánico que se va a alcoxilar en la reacción de polimerización. Contiene 1 o más grupos hidroxilo. Puede contener hasta 12 o más grupos hidroxilo. Se pueden usar mezclas de compuestos iniciadores. El compuesto iniciador tendrá un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de poliéter, por ejemplo, puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500. Los ejemplos de compuestos iniciadores incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4 butanodiol, 1,6 hexanodiol, 1,8 octano diol, ciclohexano dimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, así como también alcoxilatos (especialmente etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de estos que tienen un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de la polimerización (por ejemplo, hasta 500 g/mol de equivalencia).

Cuando el catalizador de ácido de Lewis se agrega a la mezcla de reacción que ya ha sufrido un proceso de alcoxilación en presencia del catalizador de DMC, la temperatura del reactor puede reducirse al menos 20°C en comparación a cuando se añadió el catalizador de DMC. De acuerdo con un ejemplo de realización, la primera temperatura del reactor (en un proceso discontinuo o continuo) puede ser de 125°C a 160°C cuando se activa el catalizador de DMC (por ejemplo, durante un tiempo en el que se realiza una alimentación de óxido de propileno se añade gradualmente/lentamente al reactor y después del momento en que el compuesto iniciador se mezcla con el catalizador de DMC). La temperatura del reactor puede reducirse inicialmente durante el tiempo en que se deja que prosiga la formación del compuesto intermedio, sin la adición de ninguna alimentación de óxido de alquileno y antes de la adición del ácido de Lewis. La temperatura del reactor puede estar a la segunda temperatura de desde 25°C a 115°C y/o de desde 60°C a 115°C cuando se introduce el ácido de Lewis. En ejemplos de realizaciones, el control de la contribución relativa de una mezcla que contiene un catalizador de DMC activo y un ácido de Lewis activo puede permitir que el ácido de Lewis domine la adición de oxirano a los extremos de la cadena.

En un ejemplo de realización, cuando el poliol de poliéter se deriva de un compuesto iniciador a base de óxido de propileno (por ejemplo, un compuesto iniciador de polioxiopropileno), a la primera temperatura se agrega óxido de propileno a la mezcla y a la segunda temperatura se agrega óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno a la mezcla de reacción.

El poliol de poliéter se puede preparar en un proceso en un solo recipiente de dos etapas que utiliza un catalizador de DMC y tris(pentafluorofenil)borano de tal manera que la cadena de poliol puede construirse rápidamente usando el catalizador de DMC, y pueden generarse grupos hidroxilo primario en los extremos de la cadena mediante la adición en una etapa posterior de tris(pentafluorofenil)borano.

La reacción de polimerización se puede realizar en cualquier tipo de recipiente que sea adecuado para las presiones y temperaturas encontradas. Un ejemplo de proceso semicontinuo se muestra en la Figura 1. Un ejemplo de proceso continuo se muestra en la Figura 2. En un proceso continuo o semicontinuo, el recipiente puede tener una o más entradas a través de las cuales se puede introducir el óxido de alquileo 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 se puede extraer una porción de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada. Un reactor tubular que tiene puntos únicos o múltiples para inyectar los materiales de partida, un reactor de circuito cerrado y un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) son todos tipos de recipientes adecuados para operaciones continuas o semicontinuas. Un ejemplo de proceso se discute en la publicación de patente de Estados Unidos N° 2011/0105802.

El producto de polioli de poliéter resultante obtenido en cualquiera de los procesos anteriores basados en un sistema de doble catalizador puede tratarse adicionalmente, por ejemplo, en un proceso ultrarrápido y/o en un proceso de extracción. Por ejemplo, el polioli de poliéter se puede tratar para reducir los residuos del catalizador, incluso aunque el residuo del catalizador se pueda retener en el producto. La humedad se puede eliminar extrayendo el polioli. El polioli de polioxipropileno, de acuerdo con las realizaciones, puede tener una concentración de DMC (en ppm en el polioli de polioxipropileno final) de 15 ppm a 100 ppm (por ejemplo, 35 ppm a 100 ppm, 50 ppm a 75 ppm, etc.). El polioli de polioxipropileno, de acuerdo con las realizaciones, puede tener una concentración de catalizador de ácido de Lewis (en ppm en el polioli de polioxipropileno final) de 100-500 ppm (por ejemplo, de 100 ppm a 250 ppm).

La reacción de polimerización se puede caracterizar por la "relación de construcción", que se define como la relación del peso molecular promedio en número del producto de poliéter al del compuesto iniciador. Esta relación de construcción puede ser tan alta como 160, pero está más comúnmente en el intervalo de 2,5 a aproximadamente 65 y aún más comúnmente en el intervalo de 2,5 a aproximadamente 50. La relación de construcción generalmente está en el intervalo de alrededor de 2,5 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 cuando el producto de poliéter tiene un peso equivalente de hidroxilo de 85 a 400.

Las realizaciones se refieren a un método catalítico para alto contenido de hidroxilo primario (por ejemplo, al menos 60% y/o aproximadamente 70%) y polioles de alto peso molecular (por ejemplo, polioles de óxido de polipropileno). En un ejemplo de realización, el método en un solo recipiente implica el uso del catalizador de DMC y tris (pentafluorofenil)borano (FAB) de manera secuencial. En particular, al realizar la reacción catalizada por DMC y la reacción catalizada por FAB a temperaturas superiores a 130°C y menos de 110°C, respectivamente, el catalizador FAB puede utilizarse para la regioselectividad de la formación de grupos hidroxilo primarios en presencia del catalizador de DMC. Este método se puede usar para sintetizar rápidamente productos de alto peso molecular a partir de iniciadores de bajo peso molecular.

Los polioles de poliéter producidos de acuerdo con el proceso del sistema de catalizador dual pueden ser útiles para fabricar poliuretanos. Los productos de polioli de poliéter de peso equivalente más alto pueden ser útiles para fabricar productos de poliuretano elastoméricos o semielastoméricos, incluidos los elastómeros no celulares o microcelulares, recubrimientos, adhesivos, selladores y espumas de poliuretano flexibles, rígidas y viscoelásticas. Las espumas flexibles de poliuretano se pueden fabricar en bloque o en un proceso de moldeo.

Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique lo contrario.

## Ejemplos

### Métodos analíticos:

Cromatografía de permeación en gel (GPC): el análisis por GPC para la determinación del peso molecular promedio en número se realiza a un caudal de 1,0 mL/min utilizando cuatro columnas de GPC orgánicas PLgel conectadas en serie (3 µm, Agilent Inc.) y tetrahidrofurano como eluyente. La temperatura de la columna es de 40°C. Se utilizan VORANOL<sup>MR</sup> CP 6001, VORANOL<sup>MR</sup> 210, 230-660 y 230-056N como estándares internos.

Determinación de los grupos hidroxilo primario e hidroxilo secundario (selectividad): la selectividad de la apertura del anillo se determina mediante trifluoroacetilación seguida de un análisis de RMN <sup>19</sup>F. La preparación de la muestra se lleva a cabo utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM D 4273-94 y el SOP para la preparación de la muestra para RMN <sup>19</sup>F para polioles de poliéter disponibles en la base de datos de estructuras Freeport Analytical Sciences-Mol. Como se indica en el método ASTM, la derivación requiere el conocimiento del número de OH o el PM (peso molecular) y la funcionalidad del polioli, ya que decide la cantidad de TFAA utilizada para la derivatización del polioli. Es necesario agregar una cantidad suficiente de TFAA para asegurar la finalización de la reacción de derivatización.

El número de OH puede calcularse como = 33 x %OH

%OH = 1.700/peso equivalente de hidroxilo del polioli

El peso equivalente de hidroxilo del polioli = PM del polioli/funcionalidad. El método ASTM proporciona la siguiente sugerencia para la cantidad de TFAA que se ha de agregar a la reacción en función del número de hidroxilo.

Numero de hidroxilo	Volumen de TFAA
24 a 75	1 mL
76 a 150	2 mL
151 a 225	3 mL
226 a 300	4 mL

5 Análisis de RMN <sup>19</sup>F: los espectros de RMN <sup>19</sup>F se obtienen usando un espectrómetro de 400 MHz Bruker Avance III. Los datos se obtienen utilizando 64 barridos transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 3 segundos, un ancho espectral de 93.750 Hz y un tamaño de archivo de puntos de datos de 13K. El retraso en la relajación se verifica como adecuado mediante un experimento de recuperación de saturación. Los espectros se adquieren utilizando trifluorotolueno como un estándar de desplazamiento químico interno al 0,1% en peso en CDCl<sub>3</sub>.

Los siguientes materiales se utilizan principalmente:

Compuesto iniciador 1	Un triol de polioxipropileno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 700 g/mol, es decir, un triol de PO de bajo peso molecular (disponible a través de The Dow Chemical Company como VORANOL <sup>MR</sup> 270).
Compuesto iniciador 2	Un triol de polioxipropileno que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 450 g/mol (disponible a través de The Dow Chemical Company como VORANOL <sup>MR</sup> CP 450).
Compuesto iniciador 3	Un diol de polioxipropileno con un peso molecular promedio en número de aproximadamente 400 g/mol (disponible a través de The Dow Chemical Company como VORANOL <sup>MR</sup> P 400).
Catalizador de DMC	Un complejo catalítico de hexacianocobaltato de zinc (disponible a través de Bayer Material Science, Inc. bajo el nombre Arcol 3® Catalyst).
FAB	Tris (pentafluorofenil)borano (disponible a través de Boulder Scientific).
Aditivo	Un agente acidificante que incluye ácido fosfórico.

10 Los ejemplos de trabajo 1 a 6 y los ejemplos comparativos A a E se preparan usando los materiales anteriores de acuerdo con las condiciones descritas en la Tabla 1, a continuación. Con referencia a la Tabla 1, el peso molecular promedio en número es el determinado por cromatografía de permeación en gel, como se discutió anteriormente. El contenido de grupos hidroxilo primarios (es decir, OH primario) determinado por derivatización usando anhídrido trifluoroacético seguido por RMN <sup>19</sup>F), como se discutió anteriormente.

15

Tabla 1

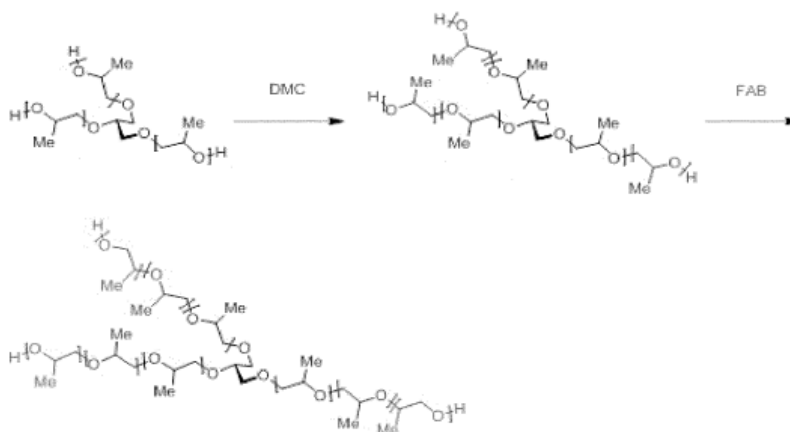
	Iniciador	Oxirano	DMC (ppm)	Primera Temp (°C)	FAB (ppm)	Segunda Temp (°C)	Mn (observado)	OH Primario (%)
Triol - Cambio en Temperatura								
<b>Ej. 1</b>	Triol de PO	PO	75	130	250	110	5.300	69
<b>Ej. 2</b>	Triol de PO	PO	75	130	250	60	4.500	68
Ej. A	Triol de PO	PO	75	130	-	-	4.700	9
Ej. B	Triol de PO	PO	75	130	250	140	4.400	15
Ej. C	Triol de PO	PO	75	130	250	130	3.600	26
Triol - Alimentado en forma mixta								
<b>Ej. 3</b>	Triol de PO	PO/EO	140	130	250	90	5.300	70



Ej. D	Triol de PO	PO/EO	140	130	-	-	4.100	42
Triol - Reducción en la cantidad de catalizador								
Ej. 4	Triol de PO	PO	40	140	150	90	5.300	69
Diol - Cambio en temperatura								
Ej.5	Diol de PO	PO	75	130	250	90	3.000	70
Diol - Alimentado en forma mixta								
Ej. 6	Diol de PO	PO/BO	75	140	258	90	2.600	61
Ej. E	Diol de PO	PO/BO	75	140	-	-	2.100	5

5 **El ejemplo de trabajo 1** es un triol de polioxipropileno preparado utilizando el compuesto iniciador 1 (es decir, un triol propoxilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 700 g/mol) y el proceso de catalizador dual secuencial, en el que la segunda temperatura para la adición de FAB es 20 grados menor que la primera temperatura para la adición del DMC. En particular, el Ejemplo de trabajo 1 se prepara utilizando el siguiente método: un reactor de presión de 500 mL se carga con el Compuesto iniciador 1 (50 g), el aditivo (1,3 µL de una solución 0,15 M) y el catalizador de DMC (0,024 g). La mezcla se seca calentando a 130°C durante 2 horas bajo un rociado de nitrógeno. Al bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se agrega lentamente óxido de propileno al reactor como una alimentación de PO. El catalizador de DMC se activa en aproximadamente 20-30 minutos, durante los cuales la alimentación de PO se incrementa gradualmente hasta 2,0-2,5 mL/min. Tras la adición de aproximadamente 240 mL de PO utilizando la alimentación de PO, se bloquea la alimentación y se deja que la reacción continúe durante 15 min y se enfría a 60°C. Después de eso, el FAB (0,080 g) se agrega como una porción y el reactor se calienta a 110°C. La alimentación de PO se reanuda a un caudal de aproximadamente 0,3-0,6 mL/min. Tras la adición de aproximadamente 91 mL de PO, la reacción se deja digerir durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 45 minutos.

Por ejemplo, con respecto al Ejemplo de trabajo 1, se puede llevar a cabo la siguiente reacción:



producto con alto contenido de hidroxilo primario

20 **El ejemplo de trabajo 2** es un triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 1 y el proceso secuencial de doble catalizador, en el que la segunda temperatura para la adición de FAB es 70 grados menor que la primera temperatura para la adición del DMC. En particular, el Ejemplo de trabajo 2 se prepara utilizando el mismo método descrito anteriormente con respecto al Ejemplo de trabajo 1, excepto que después de agregar el FAB, el reactor se mantiene a 60°C.

25 **El ejemplo comparativo A** es un triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 1 y el proceso secuencial de doble catalizador, pero la segunda temperatura para la adición de FAB es más alta que la primera temperatura para la adición del DMC. En particular, el Ejemplo comparativo B se prepara utilizando el siguiente método: un reactor de presión de 500 mL se carga con el Compuesto iniciador 1 (50 g), el aditivo (1,3 µL de una solución 0,15 M) y el Catalizador de DMC (0,024 g). La mezcla se seca calentando a 130°C durante 2 horas bajo un rociado de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se añadió lentamente óxido de propileno al reactor como alimentación de PO hasta que la presión alcanzó los 20 psi (1,4 Kg/cm<sup>2</sup>). Luego, la alimentación de PO se cierra y se permite que la reacción continúe durante un período de 11 minutos y la presión

alcanza los 8,9 psi (0,623 Kg/cm<sup>2</sup>). El catalizador se considera "activado" en este momento y la alimentación de PO se reanuda y aumenta gradualmente a 2,0-2,5 mL/min. Tras la adición de aproximadamente 330 mL de PO utilizando la alimentación de PO, se bloquea la alimentación y se deja que la reacción continúe durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 30 minutos adicionales a 130°C. Luego, el reactor se enfría a 70°C y el FAB (0,080 g) se agrega como una porción y el reactor se agita durante 30 minutos para homogeneizar el catalizador.

**El ejemplo comparativo B** es un triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 1 y el proceso secuencial de doble catalizador, pero la segunda temperatura para la adición de FAB es 10°C mayor que la primera adición (140°C). Un reactor de presión de 500 mL se carga con el Compuesto iniciador 1 (50 g), ácido fosfórico (1,3 µL de una solución 0,15 M) y el catalizador de DMC (0,024 g). La mezcla se seca calentando a 130°C durante 2 horas bajo un rociado de nitrógeno. Al bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se agrega lentamente óxido de propileno al reactor. El catalizador de DMC se activa en aproximadamente 20 a 30 minutos, luego de lo cual la alimentación de PO se incrementa gradualmente a 2,0-2,5 mL/min. Tras la adición de 239,4 mL de PO, las alimentaciones se bloquean y se permite que la reacción continúe durante 15 minutos. Luego, el reactor se enfría a 60°C y el FAB (0,080 g) se agrega en una porción y el reactor se calienta a 140°C. La alimentación de óxido de propileno se reanuda a un caudal de 0,3-0,6 mL/min. Tras la adición de 90,8 mL de PO adicional, se deja que la reacción continúe durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 45 minutos.

**El ejemplo comparativo C** es un triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 1 y el proceso secuencial de doble catalizador, pero la segunda temperatura para la adición de FAB es la misma que la primera temperatura para la adición del DMC. En particular, el ejemplo comparativo C se prepara utilizando un método similar al descrito anteriormente, con respecto al ejemplo de trabajo 1, excepto que después de agregar FAB, el reactor se ajusta a 130°C.

**El ejemplo comparativo D** es un triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 2 (es decir, un triol propoxilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 450 g/mol) y el catalizador de DMC, el triol se prepara sin usar FAB y tiene un contenido relativamente bajo de hidroxilo primario. En particular, el ejemplo comparativo D se prepara utilizando un método similar al descrito anteriormente, con respecto al ejemplo comparativo A, excepto en que se usan 833 gramos de Compuesto iniciador 2 en lugar del Compuesto iniciador 1 (así como 0,083 gramos del aditivo y 225 mg del catalizador de DMC). Además, el reactor se calienta a 140°C y se somete a vacío durante 1 hora. Se agrega una alimentación mixta de óxido (92,6 g) que consiste en óxido de propileno y óxido de etileno (98/2 en peso). La reacción se deja continuar durante 30 minutos a la misma temperatura. La alimentación mixta de óxido (5010 g, óxido de propileno/óxido de etileno 98/2 en peso) se reanuda, después de lo cual se agrega una alimentación mixta (1565 g) que consiste en 25/75 en peso de óxido de propileno y óxido de etileno. Después de 30 minutos, se realiza una extracción de vacío breve.

**El ejemplo de trabajo 3** se prepara usando el ejemplo comparativo D (es decir, un triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 2), en el que posteriormente se agrega FAB a una segunda temperatura que es 40 grados menor que la primera temperatura para la adición del DMC. La adición de FAB se lleva a cabo utilizando un método similar al descrito anteriormente, con respecto al ejemplo de trabajo 1, excepto que la segunda temperatura se fija en 90°C. En particular, para el ejemplo de trabajo 4, se carga un reactor de presión de 1 L con el producto del ejemplo comparativo D (aproximadamente 373 gramos) y FAB (0,113 g), usando una bomba de acero inoxidable presurizada. El reactor se calienta a 90°C bajo un rociado de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se agrega óxido de propileno (76,9 mL) al reactor a razón de 0,6 mL/min. La reacción se deja continuar durante 30 minutos, se purga con nitrógeno y se toma una muestra (1,5 g). Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se agrega óxido de etileno (16 g) a una velocidad de 0,35 g/min usando un controlador de flujo de masa. La reacción se deja continuar durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 45 minutos.

**El ejemplo de trabajo 4** es triol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 1 y el proceso secuencial de doble catalizador, en el que la segunda temperatura para la adición de FAB es 50 grados menor que la primera temperatura para la adición del DMC y las cantidades tanto del catalizador de DMC como del catalizador FAB utilizadas se reducen. En particular, el ejemplo de trabajo 4 se prepara utilizando un método similar al descrito anteriormente, con respecto al ejemplo de trabajo 1, excepto que las cantidades de los catalizadores se reducen y la segunda temperatura se fija en 90°C. En particular, se carga un reactor de presión de 500 mL con el Compuesto Iniciador 1 (50 g), el aditivo (1,5 µL de una solución 0,15 M) y el catalizador DMC (0,01 g). La mezcla se seca calentando a 140°C durante 2 horas bajo un rociado de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se agrega óxido de propileno al reactor a razón de 0,6 mL/min como alimentación de PO. La alimentación de PO se aumenta gradualmente a 2,5 mL/min y la presión en el reactor es inferior a 12 psig (0,84 Kg/cm<sup>2</sup>) en el transcurso de la adición de 239,2 mL de PO. Luego, se bloquean las alimentaciones y se deja que la reacción continúe durante 15 minutos y se enfría a 90°C bajo una purga de nitrógeno. Luego, se agrega FAB (0,048 g) en una porción y la alimentación de PO se reanuda a un caudal de 0,5 mL/min. Tras la adición de 84,7 mL de óxido de propileno, se deja que la reacción continúe durante 30 minutos, se purga con nitrógeno durante 30 minutos y se enfría.

**El ejemplo de trabajo 5** es un diol de polioxipropileno preparado utilizando el compuesto iniciador 3 (es decir, un diol propoxilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 400 g/mol) y el proceso secuencial de doble

5 catalizador, en el que la segunda temperatura para la adición de FAB es 40 grados menos que la primera  
temperatura para la adición del DMC. En particular, el ejemplo de trabajo 5 se preparó utilizando un método similar  
al descrito anteriormente, con respecto al ejemplo de trabajo 1, excepto que se usa el Compuesto iniciador 3 en  
lugar del Compuesto iniciador 1 y la segunda temperatura se fija en 90°C. En particular, se carga un reactor de  
10 presión de 500 mL con el Compuesto iniciador 3 (65 g), el aditivo (2,3 µL de una solución 0,15 M) y el catalizador  
DMC (0,028 g). La mezcla se seca calentando a 130°C durante 2 horas bajo un rociado de nitrógeno. Tras bloquear  
el flujo de nitrógeno y cerrar la válvula de purga, se agrega lentamente óxido de propileno al reactor como  
alimentación de PO. La alimentación de PO se aumenta gradualmente a 1,5-2,0 mL/min durante 40 minutos y la  
15 presión en el reactor es menor a 15 psig (1,05 Kg/cm<sup>2</sup>) durante el transcurso de la adición de 236,3 mL de PO. Las  
alimentaciones se bloquean y se permite que la reacción continúe durante 10 minutos. Se agrega nitrógeno al  
reactor y los contenidos se dejan enfriar. Luego, se agrega FAB (0,095 g) en una porción y el reactor se calienta a  
90°C bajo una purga de nitrógeno. La alimentación de PO se reanuda a 90°C, a un caudal de 0,5 mL/min. Tras la  
adición de 157,5 mL de PO, la reacción se deja continuar durante 33 minutos a 90°C y se purga con nitrógeno  
durante 40 minutos a 90°C.

15 **El ejemplo comparativo E** es un diol de polioxipropileno preparado usando el Compuesto iniciador 3 y el  
catalizador de DMC, el diol se prepara sin usar FAB y tiene un contenido de hidroxilo primario relativamente bajo. En  
particular, el ejemplo comparativo E se prepara utilizando un método similar al descrito anteriormente, con respecto  
al ejemplo comparativo A, excepto que se usa el Compuesto iniciador 3 en lugar del Compuesto iniciador 1 y la  
20 primera temperatura se ajusta a 140°C. En particular, un reactor de presión de 1 L se carga con el Compuesto  
iniciador 3 (125 g), el aditivo (1,85 µL de una solución 0,15 M) y el catalizador de DMC (0,03 g). La mezcla se seca  
calentando a 140°C durante 2 horas bajo un rociado de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y el cierre de la  
válvula de purga, se agrega óxido de propileno al reactor a razón de 1,0 mL/min como alimentación de PO. La  
alimentación de PO se incrementa gradualmente a 3,5 mL/min y la presión en el reactor es inferior a 9 psig (0,63  
25 Kg/cm<sup>2</sup>) en el transcurso de la adición de 132,2 mL de PO. Luego, las alimentaciones se bloquean y se permite que  
la reacción continúe durante 8 minutos. A continuación, se agrega óxido de butileno (BO) al reactor a un caudal de  
0,6 mL/min, que se incrementa a 3,5 mL/min durante 35 minutos. La presión en el reactor es inferior a 17 psig (1,19  
Kg/cm<sup>2</sup>) durante el transcurso de la adición 408,7 mL de BO. Luego, las alimentaciones se bloquean y la reacción se  
deja digerir durante 15 minutos y se enfría a 70°C.

30 **El ejemplo de trabajo 6** se prepara utilizando el ejemplo comparativo E (es decir, un diol de polioxipropileno  
preparado usando el Compuesto iniciador 3), en el que posteriormente se agrega FAB a una segunda temperatura  
que es 50 grados menor que la primera temperatura para la adición del DMC. La adición de FAB se lleva a cabo  
utilizando un método similar al descrito anteriormente, con respecto al ejemplo de trabajo 1, excepto que la segunda  
35 temperatura se fija en 90°C. En particular, se agrega FAB (0,108 g) en una porción a la muestra del ejemplo  
comparativo E. El matraz de fondo redondo se transfiere a un evaporador rotatorio y se calienta a 110°C durante 20  
minutos a un vacío de 85 mbar y una purga con nitrógeno. El contenido del matraz se lleva a 1 atmósfera usando  
nitrógeno y se transfiere al reactor de presión a través de un embudo mientras el contenido está caliente. El reactor  
de presión se calienta a 90°C bajo una purga de nitrógeno, luego se detiene la purga y se cierra la válvula de purga.  
A continuación, la alimentación de BO se reanuda a un caudal de 0,5 mL/min. Tras la adición de 202,7 mL de BO, la  
reacción se deja digerir durante 30 minutos, se purga con nitrógeno durante 45 minutos y se enfría.

40

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un alto contenido de grupos hidroxilo primarios y un poliol de alto peso molecular promedio en número, que comprende:
- 5 preparar una mezcla que incluya un primer catalizador y un poliol de poliéter de bajo peso molecular que tenga un peso molecular promedio en número inferior a 1.000 g/mol, derivando el poliol de poliéter de óxido de propileno, óxido de etileno u óxido de butileno, y siendo el primer catalizador un catalizador de cianuro metálico doble;
- ajustar la mezcla para que tenga una primera temperatura, agregar al menos uno seleccionado de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a la mezcla a la primera temperatura, y permitir que la mezcla reaccione para formar una mezcla reaccionada;
- 10 agregar un segundo catalizador a la mezcla reaccionada, siendo el segundo un catalizador de ácido de Lewis que tiene la fórmula general  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$ , mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio,  $R^1$  y  $R^2$  independientemente cada uno incluyen un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor,  $R^3$  incluye un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor o un grupo funcional o grupo de polimérico funcional, opcionalmente  $R^4$  es un grupo funcional o grupo polimérico funcional; y
- 15 configurar la mezcla de reacción que incluye el segundo catalizador para que tenga una segunda temperatura que sea menor que la primera temperatura y agregar adicionalmente al menos uno seleccionado de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a la mezcla reaccionada a la segunda temperatura de manera que el poliol resultante tenga un contenido de grupos hidroxilo primarios de al menos 60% y se forme un peso molecular promedio en número superior a 2.500 g/mol,
- 20 en el que, el peso molecular promedio en número se mide mediante cromatografía de permeación en gel (temperatura de columna 40°C, caudal 1,0 mL/min, gel de 3  $\mu$ m, eluyente tetrahidrofurano), y el contenido de grupos hidroxilo primarios se determina de acuerdo con la norma ASTM D 4273-94.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el segundo catalizador es un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general  $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$ , mientras que M es boro, y  $R^1$  y  $R^2$  son independientemente cada uno el grupo fenilo sustituido con flúor.
- 25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el segundo catalizador es tris(pentafluorofenil)borano o un complejo catalítico a base de pentafluorofenilborano con el grupo funcional o grupo polimérico funcional.
4. El método según la reivindicación 1, en el que el segundo catalizador es un triflato metálico, mientras que M es aluminio, indio, bismuto o erbio, y  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son cada uno un grupo  $CF_3SO_3$  que incluye un grupo metilo sustituido con flúor.
- 30 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer catalizador se agrega antes de que se añada cualquiera segundo catalizador de manera que el primer y segundo catalizadores se agreguen por separado.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que:
- 35 todo el primer catalizador se agrega antes de que se agregue cualquier segundo catalizador de manera que el primer y segundo catalizadores se agreguen por separado, y
- la temperatura de la mezcla reaccionada se cambia de la primera temperatura a la segunda temperatura después de que se agrega todo el primer catalizador.
- 40 7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que no se realiza una etapa de tratamiento con poliol después de preparar la mezcla que incluye el primer catalizador y el poliol de poliéter de bajo peso molecular y antes de formar el poliol que tiene el contenido de grupos hidroxilo primarios de al menos 60% y el peso molecular promedio en número superior a 2.500 g/mol.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que no se realiza una etapa de filtración después de preparar la mezcla que incluye el primer catalizador y el poliol de poliéter de bajo peso molecular y antes de formar el poliol que tiene el contenido de grupos hidroxilo primarios de al menos 60% y el peso molecular promedio en número superior a 2.500 g/mol.
- 45 9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la diferencia entre la primera temperatura y la segunda temperatura es de al menos 20°C.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera temperatura está en un intervalo de 125°C a 160°C y la segunda temperatura está en un intervalo de 60°C a 115°C.
- 50

11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polirol de poliéter se deriva de óxido de propileno, a la primera temperatura se agrega óxido de propileno a la mezcla, y a la segunda temperatura se agrega al menos uno seleccionado de entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno a la mezcla de reacción.
- 5 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polirol de poliéter se deriva de óxido de butileno, a la primera temperatura se agrega óxido de butileno a la mezcla, y a la segunda temperatura se agrega al menos uno de entre óxido de propileno, óxido de etileno, y óxido de butileno a la mezcla de reacción.
13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el polirol de poliéter se deriva de óxido de etileno, a la primera temperatura se agrega óxido de etileno a la mezcla, y a la segunda temperatura se agrega al menos uno de entre óxido de propileno, óxido de etileno, y óxido de butileno a la mezcla de reacción.
- 10 14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el método es un procedimiento de un solo recipiente para sintetizar el polirol que tiene el contenido de grupos hidroxilo primarios de al menos 60% y se forma el peso molecular promedio en número superior a 2.500 g/mol.

FIG. 1

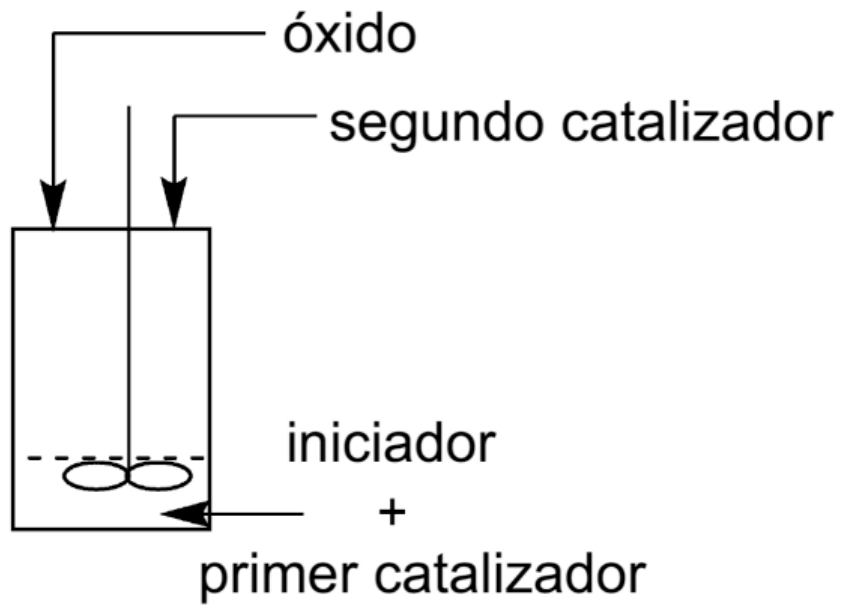


FIG. 2

