

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 589**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08G 63/42 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2011 PCT/US2011/033346**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.11.2011 WO11137011**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011 E 11717149 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2563834**

54 Título: **Polióles híbridos de poliéster y poliéter**

30 Prioridad:

16.03.2011 US 453152 P
29.04.2010 US 329219 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SHUTOV, PAVEL;
JIMENEZ, JORGE;
VAN DER WAL, HANNO y
CASATI, FRANCOIS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 589 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

Poliolos híbridos de poliéster y poliéter

Declaración de referencia cruzada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional U.S. Nº 61/329,219, presentada el 29 de abril de 2010 y de la Solicitud Provisional Nº 61/453,152, presentada el 16 de marzo de 2011.

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La invención se refiere a procedimientos para preparar poliolos híbridos de poliéster y poliéter a partir de compuestos que contienen grupos carboxilo y epóxidos. Más particularmente, se refiere a procedimientos para preparar poliolos híbridos de poliéster y poliéter usando uno o más de un doble catalizador de cianuro metálico, un catalizador de superácido, una sal metálica de un catalizador de superácido y/o un catalizador de amina terciaria.

Antecedentes de la técnica

15 Los poliuretanos se producen en grandes cantidades en todo el mundo. Por lo general, se producen haciendo reaccionar poliisocianatos con compuestos que contienen al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos hacia grupos isocianato; en particular, poliolos de poliéter y/o poliolos de poliéster. Para diversas aplicaciones, es ventajoso construir tanto grupos éter como grupos éster en un solo polioliol, con el fin de aprovechar más convenientemente y, en algunos casos, aprovechar más económicamente las propiedades impartidas por cada uno de estos al poliuretano final preparado a partir de los mismos. Los poliolos que contienen ambos tipos de grupos pueden denominarse poliolos de poliéster y poliéter en la industria.

20 El documento EP0409599 se refiere a un polioliol obtenido usando un alcohol polihídrico específico, polioxialquilenpolioliol, amina alifática y/o alquilamina como materia prima y añadiendo un ácido policarboxílico orgánico o su anhídrido y un óxido de alquileo; una resina de poliuretano preparada a partir de dicho polioliol y un poliisocianato orgánico; una espuma rígida de poliuretano preparada utilizando un agente espumante de hidrocloreofluorocarbono o hidrocloreofluorocarbono que presenta muy bajos riesgos para la población; y un compuesto que
25 los utiliza. La producción de espuma de poliuretano rígida mediante el uso del polioliol se puede realizar con una buena eficiencia de operación y bajos riesgos para la población. Además, las propiedades de la espuma así obtenida son equivalentes a las de las espumas rígidas de poliuretano obtenidas usando clorofluorocarbonos convencionales. En consecuencia, la espuma de poliuretano rígida de la invención es muy útil para materiales de aislamiento y materiales de aislamiento estructural.

30 El documento US 6753402 describe que los copolímeros de bloques de poliéster y poliéter pueden prepararse mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo en sustancias iniciadoras con función H, utilizando alcoholes de poliéster como sustancias iniciadoras con función H y compuestos de cianuro multimetálicos como catalizadores.

35 El documento US 4582926 describe que, para preparar poliolos de poliéster o poliéterpoliéster, los poliolos, preferiblemente los poliolos de poliéter de difuncionales a hexafuncionales con un índice de hidroxilo de 15 a 250, se esterifican con al menos un anhídrido de ácido carboxílico, preferiblemente un anhídrido de ácido ftálico, en presencia de N-metilimidazol, trietilendiamina y/o trifenilfosfina como catalizadores para formar un semi-éster de ácido carboxílico, y dicho semi-éster se oxalalquila con al menos un óxido de alquileo, preferiblemente un óxido de etileno, en presencia de N-metilimidazol, trietilendiamina, trifenilfosfina, tiodialquilenglicol, empleando una mezcla de, al menos, dos de los compuestos citados como catalizadores.

40 El documento WO 2005/049748 proporciona poliolos curados por luz ultravioleta (UV) y composiciones de poliuretano hechas por reacción del polioliol de la invención con un isocianato. El polioliol curable por luz ultravioleta (UV) se hace copolimerizando un óxido de alquileo, un ácido o anhídrido carboxílico insaturado y un compuesto con función hidroxilo en presencia de un catalizador complejo de cianuro de metal doble (DMC), de modo que el polioliol tiene un nivel ultra-bajo de insaturación. Los poliolos de la invención pueden usarse para producir prepolímeros, que,
45 a su vez, pueden ser útiles para hacer películas delgadas que, a su vez, pueden proporcionar artículos tales como guantes para exploración clínica y guantes de laboratorio. Las composiciones de poliuretano endurecibles por radiación ultravioleta (UV) de la invención también pueden encontrar uso formando parte o como recubrimientos, adhesivos, selladores, elastómeros y similares.

50 Aunque se ha desarrollado una amplia variedad de métodos para preparar poliolos de poliéster y poliéter, muchos tienen inconvenientes. Estos inconvenientes pueden incluir la presencia de glicol residual indeseable en el polioliol, una polidispersidad amplia, bajos rendimientos y temperaturas de preparación requeridas superiores a 150°C. Permanece en la técnica una necesidad de inventar un procedimiento para preparar poliolos híbridos que reduzcan o eliminen estos inconvenientes.

Sumario de la invención

En una realización, la invención proporciona un procedimiento para preparar un poliol híbrido de poliéster y poliéter que comprende hacer reaccionar un componente que contiene un grupo carboxilo y un componente epóxido, en presencia de uno o más de un doble catalizador de cianuro metálico, un catalizador superácido, un sal metálica de un catalizador superácido, y/o un catalizador de amina terciaria, en condiciones tales que se forma un poliol híbrido de poliéster y poliéter, que tiene, como propiedades inducidas por la reacción, un índice de polidispersidad menor que 1,5, una insaturación menor que 0,01 meq/g, y un índice de acidez que es menor que 2,0 mg/g como hidróxido de potasio, en donde el catalizador superácido y/o la sal metálica de un catalizador superácido están presentes en una cantidad que oscila entre 10 y 10.000 partes por millón, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter, en donde el compuesto epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos que tienen de 9 a 16 átomos de carbono y sus combinaciones, y el índice de polidispersidad se define como la relación de la masa molar ponderal en peso/masa molar pondelar en número, determinada por la cromatografía de permeación en gel.

La insaturación se determina de acuerdo con la norma ASTM D4671 y el índice de acidez se mide como mg/g de hidróxido de potasio y se determina mediante valoración potenciométrica de una solución metanólica de la muestra con una solución de KOH metanólica estándar (0,01 N).

En otra realización, la invención proporciona un poliol híbrido de poliéster y poliéter preparado mediante un procedimiento que comprende hacer reaccionar un componente que contiene un grupo carboxilo y un componente epóxido, en presencia de uno o más de un doble catalizador de cianuro metálico, un catalizador superácido, una sal metálica de un catalizador superácido, y/o un catalizador de amina terciaria, en condiciones tales que se forma un poliol híbrido de poliéster y poliéter, que tiene, como propiedades inducidas por la reacción, un índice de polidispersidad menor que 1,5, una insaturación menor que 0,01 meq/g, y un índice de acidez que es menor que 2,0 mg/g como hidróxido de potasio, en donde el catalizador superácido y/o la sal metálica de un catalizador superácido están presentes en una cantidad que oscila entre 10 y 10.000 partes por millón, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter, en donde el compuesto epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos que tienen de 9 a 16 átomos de carbono y sus combinaciones, y el índice de polidispersidad se define como la relación de la masa molar ponderal en peso/masa molar pondelar en número, determinada por la cromatografía de permeación en gel, la insaturación se determina de acuerdo con la norma ASTM D4671, y el índice de acidez se mide como hidróxido de potasio en mg/g y se determina mediante valoración potenciométrica de una solución metanólica de la muestra con una solución de KOH metanólica estándar (0,01 N).

En otra realización más, la invención proporciona un polímero de poliuretano preparado a partir de una formulación que comprende un poliol híbrido de poliéster y poliéter preparado mediante un procedimiento en el que se hace reaccionar un componente que contiene un grupo carboxilo y un componente epóxido, en presencia de uno o más de un doble catalizador de cianuro metálico, un catalizador superácido, una sal metálica de un catalizador superácido y/o un catalizador de amina terciaria, en condiciones tales que se forma un poliol híbrido de poliéster y poliéter, que tiene, como propiedades inducidas por la reacción, un índice de polidispersidad que es menor de 1,5, una insaturación menor a 0,01 meq/g, y un índice de acidez menor a 2,0 mg/g como hidróxido de potasio en donde el catalizador superácido y/o la sal metálica de un catalizador superácido están presentes en una cantidad que oscila entre 10 y 10.000 partes por millón, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter, en donde el compuesto epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos que tienen de 9 a 16 átomos de carbono y sus combinaciones, y el índice de polidispersidad se define como la relación de la masa molar ponderal en peso/masa molar pondelar en número, determinada por cromatografía de permeación en gel, la insaturación se determina de acuerdo con la norma ASTM D4671, y el índice de acidez se mide como hidróxido de potasio en mg/g y se determina mediante valoración potenciométrica de una solución metanólica de la muestra con una solución de KOH metanólica estándar (0,01 N).

Descripción detallada de las realizaciones

La invención proporciona una alcoxilación en una o dos etapas de un componente que contiene un grupo carboxilo que da como resultado un poliol híbrido de poliéster y poliéter adecuado para usar en la preparación de una amplia variedad de polímeros de poliuretano o para otras aplicaciones. El poliol híbrido de poliéster y poliéter resultante puede contener un nivel menor de subproductos indeseables y puede tener un índice de polidispersidad relativamente bajo. Además, el procedimiento puede dar como resultado un rendimiento relativamente alto, mientras que el procesamiento puede, en algunas realizaciones, llevarse a cabo a temperaturas por debajo de 150°C.

El material de partida primario para el procedimiento de la invención es un componente que contiene al menos un compuesto que tiene al menos un grupo carboxilo, -COOH (escrito alternativamente - C(=O)OH). Estos pueden seleccionarse de ácido carboxílico; un éster semi-ácido; una mezcla o un producto de reacción de un poliol, una amina secundaria o un aminoalcohol secundario o terciario y un anhídrido de ácido policarboxílico; y sus combinaciones. Puede ser, en algunas realizaciones, un líquido homogéneo, o incluso puede ser una dispersión no homogénea de un material que contiene un grupo carboxilo cristalino de alto punto de fusión incorporado con un poliol híbrido de poliéster y poliéter previamente preparado (es decir, "masa madre") o incorporado con un disolvente

como tolueno. Los ácidos adecuados pueden seleccionarse de ácidos alcanóicos, tales como fórmico (metanoico), acético (etanoico), propiónico (propanoico), butírico (butanoico), valérico, (pentanoico), piválico (neopentanoico), caproico (hexanoico), enántico (heptanoico), caprílico (octanoico), pelargónico (nonanoico), cáprico (decanoico), láurico (dodecanoico), mirístico (tetradecanoico), palmítico (hexadecanoico), esteárico (octadecanoico), araquídico (eicosanoico); ácidos grasos, como el ácido docosahexanoico y eicosapentanoico; aminoácidos; cetoácidos, tales como ácido acetoacético y ácido pirúvico; ácidos aromáticos, tales como benzoico, mandélico, ftálico, trimelítico, tereftálico y salicílico; ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como adípico, aldárico, fumárico, glutárico, maleico, málico, malónico, oxálico, succínico y tartrónico; ácidos tricarboxílicos, tales como cítrico, isocítrico, aconítico y propano-1,2,3-tricarboxílico (denominado alternativamente tricarbálico o carbalílico); ácidos alfa hidroxilo, tales como glicérico, glicólico, láctico y tartárico; ácidos monocarboxílicos insaturados de cadena corta tales como acrílico y metacrílico; ácidos que contienen haluros tales como cloroacético, dicloroacético, tricloroacético y trifluoroacético; aminoácidos, tales como aminoetanoico, aminopropanoico, aminobutanodioico, aminopentanodioico y etileno diaminotetraacético; y sus combinaciones.

Convenientemente, el procedimiento es tolerante al alto contenido de agua (hasta 1 por ciento (%) en peso) en el componente inicial que contiene el grupo carboxilo.

También son adecuados los compuestos naturales que contienen grupos carboxilo. Estos pueden incluir, por ejemplo, materias primas orgánicas renovables que incluyen proteínas y grasas, es decir, aminoácidos y ácidos grasos, que se despolimerizan térmicamente para incluir una fracción que contiene un grupo carboxilo; polioles de aceite natural, como el aceite de ricino, que es principalmente ácido ricinoleico, y otros polioles de aceite natural que se han oxidado o desesterificado mediante una variedad de métodos para introducir la funcionalidad carboxilo, y sus combinaciones.

Otros materiales de partida adecuados que contienen grupos carboxilo son la ésteres semi-ácidos o amidas semi-ácidas, que contienen al menos un grupo carboxilo, producido a partir de un poliol, un glicol, un alcohol, un alcohol polihídrico, un aminoalcohol secundario o terciario, una amina secundaria, un poliol de poliéster, un poliol de poliéter-poliéster o un poliol de poliéter, tal como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol; 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,8-octanodiol; neopentilglicol; 1-3 butanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dimetilolpropano, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, xilitol, sorbitol, aductos de sorbitol, glicerina o agua con óxido de propileno y/o óxido de etileno, etanol metil amina, 3-propanol metil amina, 2-propanol metil amina, bis-(2-hidroxipropil)amina, trietanolamina, dietanolamina, N,N'-dimetil etilendiamina, N,N'-dimetil butileno diamina, N,N'-dimetil toluendiamina, o N,N'-dimetilfenilendiamina; y anhídridos de ácido policarboxílico, tales como ftálico, trimelítico, maléico, succínico, itacónico, anhídrido dodecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico, anhídrido citracónico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídridos alquil-hexahidroftálicos, anhídrido tetracloroftálico, o anhídrido cloréndico. Las combinaciones de cualquiera de estos materiales también se pueden seleccionar, o como parte de, como el componente que contiene el grupo carboxilo.

El segundo material de partida, es decir, el agente de alcoxilación que se denomina en este documento el componente epóxido, se puede seleccionar entre óxido de etileno (OE), óxido de propileno (PO), óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos, que tienen de 9 a 16 átomos de carbono, y combinaciones de los mismos.

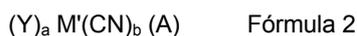
El tercer material opcional para el procedimiento de la invención es un catalizador doble de cianuro metálico. Estos catalizadores a menudo son altamente activos, tienen áreas de superficie relativamente altas, típicamente dentro del intervalo de 50 a 200 metros cuadrados por gramo (m^2/g), y pueden producir polioles de poliéter, en particular, con una menor insaturación cuando se comparan con otros polioles similares hechos usando catálisis básica (hidróxido de potasio, KOH). Los catalizadores se pueden usar para hacer una variedad de productos poliméricos, incluyendo poliéter, poliéster y polioles de poliéter y éster.

En algunas realizaciones, un compuesto de DMC puede comprender un producto de reacción de una sal metálica soluble en agua y una sal de cianuro metálico soluble en agua. Una sal metálica soluble en agua puede tener la fórmula general



en la que M es un metal y X es un anión. M puede seleccionarse entre Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) y Cr (III). Puede ser deseable, en algunas realizaciones, que M se seleccione entre Zn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II). X puede ser un anión seleccionado del grupo que incluye haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. El valor de n puede estar entre 1 y 3 y satisfacer el estado de valencia de M. Los ejemplos de una sal metálica adecuada pueden incluir, sin limitación, cloruro de zinc, bromuro de zinc, acetato de zinc, acetónilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), formiato de níquel (II), nitrato de níquel (II) y sus combinaciones.

Una sal de cianuro de metal soluble en agua puede tener la fórmula general



en la que M' puede seleccionarse entre Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V (IV), V (V) y sus combinaciones, y CN es cianuro. Puede ser deseable, en algunas realizaciones, que M' se seleccione entre Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Cr (III), Ir (III), Ni (II) y sus combinaciones. También puede ser deseable que Y sea un ion de metal alcalino o un ion de metal alcalinotérreo, mientras que A puede ser un ion seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato y nitrato. Tanto a como b son números enteros iguales o mayores que 1. Además, la suma de las cargas de a, b y c equilibra la carga de M'. Los ejemplos de una sal de cianuro metálico adecuada pueden incluir, sin limitación, hexacianocobaltato de potasio (III), hexacianoferrato de potasio (II), hexacianoferrato de potasio (III), hexacianocobaltato de calcio (III), hexaciano-cobaltato de litio (III) y sus combinaciones.

Un catalizador de DMC sólido que es útil para polimerizaciones de epóxidos puede incluir generalmente un agente orgánico complejante, a menudo de un peso molecular relativamente bajo y que a menudo contiene un heteroátomo. En algunas realizaciones no limitantes, puede ser deseable o necesario que el agente complejante sea soluble en agua. El agente complejante se puede agregar durante la preparación y/o inmediatamente después de la precipitación del catalizador, y frecuentemente se emplea en exceso. Ejemplos de algunos agentes complejantes adecuados se describen con mayor detalle en las patentes de EE.UU. 5.158.922; 3.427.256; 3.427.334; y 3.278.459. Tales agentes complejantes pueden incluir alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros, y sus combinaciones. En realizaciones alternativas, el agente complejante puede incluir, sin limitación, un alcohol alifático soluble en agua seleccionado de etanol, alcohol isopropílico, alcohol n-butílico, alcohol isobutílico, alcohol sec-butílico y alcohol terc-butílico; y puede preferirse al alcohol terc-butílico en ciertas aplicaciones. En otra realización, el agente complejante seleccionado puede ser un éter tal como glima (dimetoxi-etano) o diglima. En una preparación convencional, las soluciones acuosas de cloruro de cinc (en exceso) y hexacianocobaltato de potasio se pueden combinar por simple mezcla. El precipitado resultante de hexacianocobaltato de zinc se mezcla luego con glima acuosa. El catalizador de DMC activo obtenido tiene la fórmula:



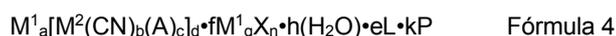
Los compuestos dobles de cianuro de metal preparados en ausencia de un agente complejante son altamente cristalinos, como lo muestra el análisis por difracción de rayos X, y son inactivos en la polimerización de epóxidos, aunque aún lo pueden ser, junto con los compuestos DMC altamente cristalinos preparados con un agente complejante útiles en el procedimiento de la presente invención. Algunos investigadores han demostrado que los catalizadores de DMC convencionales incluyen componentes tanto cristalinos como amorfos. Típicamente, estos catalizadores de DMC, que generalmente se preparan mediante mezcla simple, todavía contienen al menos 35 por ciento en peso (% en peso) del compuesto de DMC altamente cristalino. Sin embargo, hay algunos compuestos convencionales de DMC, útiles para las polimerizaciones de epóxidos, que contienen menos del 30% en peso del componente altamente cristalino. Estos pueden prepararse mediante un método en el que las soluciones acuosas de una sal metálica soluble en agua y una sal de cianuro metálico soluble en agua se combinan a conciencia en presencia del agente complejante, tal como se describe en la patente de EE. UU. 5.731.407.

Los ejemplos de compuestos DMC útiles en las polimerizaciones de epóxido en general pueden incluir hexacianocobaltato de zinc (III), hexacianoferrato de zinc (III), hexacianoferrato de zinc (II), hexacianoferrato de níquel (II), hexacianocobaltato (III) de cobalto (II) y similares. En ciertas realizaciones, puede ser particularmente deseable usar hexacianocobaltato de zinc (III). Otros ejemplos se enumeran en la patente de EE.UU. 5.158.922.

En algunas realizaciones, un catalizador de DMC sólido puede incluir entre 5 y 80% en peso, basado en la cantidad total del catalizador, de un poliéter. Por ejemplo, puede ser deseable incluir entre 10 y 70% en peso del poliéter. En otras realizaciones, puede ser deseable incluir de 15 a aproximadamente 60% en peso del poliéter.

Un poliol de poliéter, en algunas realizaciones, puede tener (por ejemplo, un promedio) entre aproximadamente 1 y aproximadamente 8 funcionalidades hidroxilo. En algunas realizaciones, un poliol de poliéter puede tener un peso molecular (por ejemplo, un peso molecular promedio en número) de 200 a 10.000. Se pueden fabricar polioles de poliéter polimerizando un epóxido en presencia de un iniciador que contiene hidrógeno activo y un catalizador básico, ácido de Brønsted o ácido de Lewis (por ejemplo, un catalizador de DMC), en algunas realizaciones. Los ejemplos de polioles de poliéter pueden incluir, sin limitación, poli (propilenglicol), poli (etilenglicol), polioles de poli (oxipropileno) terminados en óxido de etileno, polioles mixtos de óxido de etileno/óxido de propileno, polímeros de óxido de butileno, copolímeros de óxido de butileno con óxido de etileno y/u óxido de propileno, politetrametilén éter glicoles y sus combinaciones. Los ejemplos de polioles de poliéter pueden incluir, sin limitación, tripropilenglicol, trietilenglicol, tetrapropilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol monometil éter, tripropilenglicol monometil éter, monoalquil y dialquil éteres de glicoles y poli (alquilenglicol), y sus combinaciones. En algunas realizaciones, se pueden usar poli (propilenglicol) y poli (etilenglicol) con pesos moleculares promedio en número en el intervalo de 150 a 500. Se pueden usar un agente orgánico de complejación y un poliéter, de acuerdo con algunas realizaciones, en un catalizador doble de cianuro metálico.

Por lo tanto, se puede describir completamente un catalizador DMC, en algunas realizaciones, mediante la siguiente fórmula:



donde

M¹ es, al menos, un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Ce⁴⁺, Eu³⁺, Ti³⁺, Ti⁴⁺, Ag⁺, Rh³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺ y Ru³⁺;

- 5 M² es, al menos, un ión metálico seleccionado del grupo que consiste en Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺ e Ir³⁺;

A y X son, independientemente entre sí, un anión seleccionado del grupo que consiste en haluro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrosilo, hidrógeno sulfato, fosfato, dihidrogenofosfato, hidrogenofosfato e hidrogenocarbonato;

- 10 L es un ligando miscible en agua seleccionado del grupo que consiste en alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, aminas primarias, secundarias y terciarias, ligandos que tienen un nitrógeno de piridina, nitrilos, sulfuros, fosfuros, fosfitos, fosfanos, fosfonatos y fosfatos;

k es una fracción o un número entero mayor o igual a cero;

P es un aditivo orgánico;

- 15 a, b, c, d, g y n se seleccionan de modo que el compuesto de Fórmula 4 sea eléctricamente neutro, pudiendo c ser 0;

e es el número de moléculas de ligando y es una fracción o un número entero igual o mayor que 0; y

f y h son cada uno, independientemente entre sí, una fracción o un entero igual o mayor que 0.

- Los ejemplos de un aditivo orgánico P pueden incluir, sin limitación, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán polialquilenglicol, polialquilenglicol glicidil éteres, poliacrilamida, poli (acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli (acrilamida-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, polivinil metil éter, polivinil etil éter, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poli-N-vinilpirrolidona, poli (N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli (4-vinilfenol), poli (ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos iónicos tensioactivos e interfaz-activos, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ésteres carboxílicos de alcoholes polihídricos y glicósidos. Se pueden encontrar ejemplos de algunos catalizadores de DMC y su preparación en las patentes de EE.UU. 3.427.334; 3.941.849; 4.477.589; 5.158.922; 5.470.813; 5.482.908; y 7.348.460.

- El cuarto material opcional para el procedimiento de la invención es un catalizador de amina terciaria, que puede seleccionarse de cualquier amina terciaria eficaz. Tales selecciones pueden incluir típicamente las N-alquilmorfolinas, N-alquilalcanolaminas, aminoalcoholes, N,N-dialquilociclohexilaminas, alquilaminas en las que los grupos alquilo son metilo, etilo, propilo, butilo y sus formas isoméricas, y aminas heterocíclicas. Sus ejemplos específicos no limitativos incluyen 1-metilimidazol, trietilendiamina, tetrametiletilendiamina, bis(2-dimetil-aminoetil)éter, trietanolamina, trietilamina, tripropilamina, triisoprilamina, tributilamina, triamilamina, piridina, quinolina, dimetilpiperazina, N,N-dimetilciclohexil-amina, N-etil-morfolina, metiltrietilendiamina, N,N',N"-tris (dimetilaminopropil)-sim-hexahidrotiazina, y sus combinaciones. Un grupo preferido de aminas terciarias comprende 1-metil-imidazol, 2-etil-4-metil-imidazol, 2-etilbutildiisopropilamina, trietilendiamina, trietilamina, triisopropilamina y sus combinaciones.

- En la presente invención, uno o más catalizadores superácidos y/o la sal metálica de un catalizador superácido están presentes en una cantidad que varía de 10 a 10.000 partes por millón, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter.

- Los catalizadores superácidos son bien conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, véanse las Patentes de Estados Unidos 6.989.432 y 5.304.688. Los métodos para medir la superacidez y la definición de un superácido tal como se usa en el presente documento se proporcionan en las patentes de EE.UU. 5.304.688. Los catalizadores superácidos adecuados incluyen, entre otros, ácidos sulfónicos fluorados, por ejemplo ácido mágico (FSO₃H-SbF₅) y ácido fluoro sulfónico (HSO₃F), ácido trifluorometanosulfónico (tríflico) (HSO₃CF₃), otros ácidos perfluoroalquilsulfónicos, ácido fluoroantimónico (HSbF₆), superácido de carborano (HCHB₁₁Cl₁₁), ácido perclórico (HClO₄), ácido tetrafluorobórico (HBF₄), ácido hexafluorofosfórico (HPF₆), trifluoruro de boro (BF₃), pentafluoruro de antimonio (SbF₅), pentafluoruro de fósforo (PF₅), un oxihidroxuro de metal sulfatado, un oxisilicato de metal sulfatado, un óxido de metal superácido, ácidos de Lewis o Brønsted soportados y diversas zeolitas y catalizadores de ácidos heterogéneos (polímeros), polímeros de intercambio iónico perfluorados (PFIEP), tales como los productos NAFION™ PFIEP, una familia de polímeros de ácido sulfónico perfluorados (disponibles comercialmente de E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (en adelante en este documento, DuPont)), o una mezcla de sus mezclas.

Los superácidos particularmente adecuados para uso en la presente invención son superácidos próticos. Los

superácidos próticos disponibles comercialmente incluyen ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), también conocido como ácido triflico, ácido fluorosulfónico (FSO_3H) y ácido fluoroantimónico, todos los cuales son al menos mil veces más fuertes que el ácido sulfúrico. Los superácidos próticos más fuertes se preparan mediante la combinación de dos componentes, un ácido de Lewis fuerte y un ácido de Brønsted fuerte. Si se usa, el superácido prótico se puede usar solo, es decir, sin otro catalizador (por ejemplo, para el acabado de un lote que contenga óxido de alquileo sin reaccionar), o como un único catalizador en una de las etapas sintéticas en una síntesis de varios pasos, o puede ser utilizado en combinación con uno o ambos un catalizador DMC y/o un catalizador de amina terciaria. Por ejemplo, la combinación de catalizadores utilizada en el procedimiento de la presente invención puede ser (1) un superácido y un catalizador de amina terciaria, (2) un superácido y un catalizador de DMC, o (3) un superácido, un catalizador de amina terciaria, y un catalizador DMC.

Un superácido prótico preferido es el ácido trifluorometanosulfónico.

La cantidad preferida del superácido a usar depende de muchos factores, que incluyen la velocidad de reacción deseada, el tipo de poliéter y ácido carboxílico utilizado, el tipo de catalizador, la temperatura de reacción y otras consideraciones. Si se usa en la presente invención, el superácido se usa en el catalizador en un intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter. Preferiblemente, si se usa, el superácido se usa a un nivel catalítico por debajo de 500 ppm, preferiblemente por debajo de 200 ppm, más preferiblemente por debajo de 50 ppm, incluso más preferiblemente por debajo de 25 ppm, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter. Preferiblemente, si se usa en la presente invención, el superácido se usa a nivel catalítico entre 10 y 20 ppm, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter. El nivel de superácido empleado puede verse afectado por el nivel de impurezas básicas y/o por el nivel del catalizador DMC opcional y/o por el nivel de catalizador de amina terciaria, contenido en el poliol híbrido de poliéster y poliéter.

También se ha encontrado que algunas sales metálicas de superácidos próticos son catalizadores efectivos para el procedimiento de la invención. Por lo tanto, las sales útiles en la presente invención se derivan generalmente de los superácidos próticos descritos anteriormente como adecuados para su uso en el procedimiento. Se pueden usar mezclas de superácidos próticos fuertes y sales metálicas de los ácidos. Las sales metálicas preferidas útiles como catalizadores para el procedimiento de la invención son sales metálicas de ácido triflico, ácido fluorosulfónico y ácido fluoroantimónico. Las sales de triflato son particularmente preferidas.

Las sales metálicas preferidas incluyen sales metálicas de superácidos próticos en las que el metal se selecciona del Grupo 1IB, Grupo IB, Grupo IIIA, Grupo IVA, Grupo VA y Grupo VIII. Así, el metal puede ser, por ejemplo, zinc, cobre, aluminio, estaño, antimonio, bismuto, hierro, níquel.

Las sales metálicas adecuadas incluyen, entre otros, triflato de zinc, triflato de cobre (II), triflato de aluminio, triflato de estaño (II), y similares. Se pueden utilizar mezclas de sales metálicas. Alternativamente, se puede usar un triflato de un metal pesado, tal como, por ejemplo, un triflato de cobalto, níquel, circonio, estaño o un triflato de tetraalquilamonio, por ejemplo, véase el documento USP 4.543.430.

La sal metálica de un superácido se usa en una cantidad efectiva para producir un poliol híbrido de poliéster y poliéter. La cantidad de sal metálica empleada debe ser suficiente para obtener el efecto catalizador deseado. En la práctica, la cantidad de sal metálica de un superácido empleado es generalmente muy baja. El nivel de la sal metálica de un catalizador superácido empleado puede verse afectado por el nivel de impurezas básicas y/o por el nivel del catalizador DMC opcional y/o por el nivel del catalizador de amina terciaria, contenido en el poliol híbrido de poliéster y poliéter.

Al igual que con los catalizadores superácidos próticos, la cantidad preferida de la sal metálica de un catalizador súper ácido que se utilizará depende de muchos factores, que incluyen la velocidad de reacción deseada, el tipo de poliéter y ácido carboxílico utilizado, el tipo de catalizador, la temperatura de reacción y otros factores. Preferiblemente, si se usa en la presente invención, la sal metálica de un superácido prótico se usa a nivel catalítico en el intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter. En general, se prefiere usar una cantidad de sal metálica de un superácido prótico a un nivel catalítico inferior a 500 ppm, preferiblemente inferior a 100 ppm, más preferiblemente inferior a 50 ppm, incluso más preferiblemente inferior a 25 ppm, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter. Preferiblemente, si se usa en la presente invención, la sal metálica de un superácido prótico se usa a nivel catalítico entre 10 y 20 ppm, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter.

Una sal metálica preferida de un superácido prótico es el triflato de aluminio.

Los triflatos utilizados como catalizadores de acuerdo con la invención pueden obtenerse fácilmente de acuerdo con procedimientos de preparación que son bien conocidos en sí mismos. En particular, los triflatos de los metales enumerados anteriormente pueden prepararse mediante la acción del ácido triflico sobre estos metales o sobre un óxido, hidróxido o carbonato de dichos metales. La mayoría de los triflatos poseen una excelente estabilidad térmica y no se descomponen, excepto a altas temperaturas, generalmente a más de 300°C.

Al poner en práctica el procedimiento de la invención, es necesario poner en contacto el componente seleccionado que contiene el grupo carboxilo con el agente de alcoxilación seleccionado, en presencia del catalizador de DMC

opcional seleccionado y/o el catalizador de amina terciaria opcional y/o el catalizador de superácido opcional. Este contacto se puede lograr en cualquier reactor de tipo autoclave de alcoxilación estándar, como un reactor de acero inoxidable o de vidrio de doble pared Pyrex. Estos pueden diseñarse para permitir el procesamiento por lotes, semilotes o continuo y, por lo tanto, deseablemente contienen al menos uno y, en algunas realizaciones, dos, medios de alimentación y medición, además de un medio para agregar un catalizador nuevo. Se incluye deseablemente un medio de agitación o mezcla, para maximizar el contacto entre el catalizador, el componente que contiene el grupo carboxilo y el agente de alcoxilación (es decir, el componente epóxido), como un agitador, impulsores, capacitadores de rotación (por ejemplo, un mezclador rotativo) y un motor. Finalmente, la capacidad de control de temperatura y presión es deseable para facilitar y maximizar la alcoxilación para un rendimiento y calidad óptimos del poliéster y poliéster híbrido final.

Las proporciones de los materiales de partida pueden ser determinadas por los requisitos de la aplicación para la cual se usará finalmente el polioli. Por ejemplo, si el polioli se va a usar en la preparación de un poliuretano rígido, puede ser deseable emplear el componente que contiene el grupo carboxilo y el componente epóxido en cantidades tales que la relación de equivalentes de epóxido a equivalentes de grupos carboxílicos oscile entre 1,25:1 y 3,80:1. También es posible diseñar que los polioles del producto tengan un tipo particular de funcionalidad hidroxilo (primaria o secundaria) y/o un peso equivalente de hidroxilo particular (generalmente en el intervalo de 100 a 1200 Daltons (Da)).

En una realización particular, pero no limitativa, puede ser deseable que el componente que contiene un grupo carboxilo de partida contenga un compuesto seleccionado de ácidos carboxílicos naturales y sintéticos y sus combinaciones; dos o más compuestos que reaccionan para formar un compuesto que contiene un grupo carboxilo; o una combinación de los mismos. Por ejemplo, estos dos compuestos reactivos pueden incluir un anhídrido de ácido policarboxílico y un compuesto seleccionado de (poliéter) polioles, aminas secundarias, aminoalcoholes secundarios y terciarios, y sus combinaciones, y su reacción in situ servirá para generar el compuesto o los compuestos que contienen el grupo carboxilo necesario. Por lo tanto, en diversas realizaciones, el componente que contiene el grupo carboxilo puede incluir (a) de 2 a 40 por ciento de un compuesto seleccionado a partir de ácidos carboxílicos naturales y sintéticos, (poliéter) polioles, aminas secundarias, aminoalcoholes secundarios y terciarios, y sus combinaciones; y (b) de 2 a 85 por ciento de un anhídrido de ácido policarboxílico seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácido policarboxílico aromáticos, alifáticos y aralifáticos; o puede comprender simplemente (c) de 4 a 90 por ciento de un compuesto seleccionado de ácidos carboxílicos naturales y sintéticos, en ausencia de cualquier anhídrido de ácido policarboxílico. Cualquiera de estas realizaciones ejemplares del componente que contiene un grupo carboxilo puede combinarse con un componente epóxido que incluya de 10 a 96 por ciento de un compuesto epóxido seleccionado de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos que tienen de 9 a 16 átomos de carbono, y sus combinaciones, siendo todos los porcentajes en peso en función del peso del polioli de poliéster y poliéster híbrido final. Otras realizaciones particulares serán determinadas fácilmente por los expertos en la materia.

Se puede incluir un disolvente que sea inerte a los reactivos y al producto, tal como tolueno o xileno para facilitar el contacto entre los reactivos y el catalizador, pero puede no ser necesario dependiendo de las selecciones de los materiales de partida. Cuando se incluya, la cantidad de dicho solvente se minimiza deseablemente y puede variar de 10 a 50 por ciento (%), más deseablemente de 25 a 35%, basado en el peso total del componente que contiene el grupo carboxilo. Un disolvente que no es inerte para los reactivos y/o el producto bajo las condiciones de reacción, como el tetrahidrofurano (THF), puede copolimerizarse con el epóxido e incorporarse en las cadenas de poliéster y poliéster en crecimiento.

Las condiciones para la reacción pueden incluir generalmente una temperatura que varía entre 50°C y 180°C. De manera más deseable, la temperatura puede variar entre 90°C y 140°C y, en ciertas realizaciones particulares, pero no limitativas, puede variar entre 110°C y 130°C. La presión puede variar de 0,3 bares absolutos (bares) a 6 bares absolutos (de 30 a 600 kPa) y más deseablemente de 1 bar absoluto a 4 bares absolutos (de 100 a 400 kPa), y puede incluir la presión parcial de epóxido, nitrógeno y, opcionalmente, el disolvente. El tiempo de reacción puede variar de 1 hora (h) a 24 h, y más deseablemente de 2 a 5 h, y lo más deseable de 2 a 3 h.

La cantidad de catalizador DMC opcional y/o catalizador superácido/sal metálica opcional del superácido puede variar cada uno independientemente entre 10 partes por millón (ppm) a 10.000 ppm, basado en el peso total del producto, pero esto se incluye preferiblemente en una proporción muy pequeña, de 10 a 100 ppm, basada en el peso del polioli híbrido de poliéster y poliéter. Una ventaja de usar solo una cantidad muy pequeña de ambos catalizadores es la reducción del coste total del procedimiento. Además, en la realización en la que no se requiere un procedimiento de acabado después de la producción del poliéster y poliéter híbrido, los catalizadores residuales pueden dejarse en el producto sin que se produzcan problemas no deseados. Si se selecciona el uso del catalizador de amina terciaria opcional, su cantidad puede variar de 10 a 10.000 partes por millón, según el peso del polioli de poliéster y poliéster híbrido.

La cinética de la reacción es ventajosa de muchas maneras. Por ejemplo, el epóxido se puede alimentar, en un procedimiento discontinuo, continuo o semicontinuo, a una velocidad de alimentación tal que el peso del contenido del reactor se duplique cada hora. Al principio, cuando el procedimiento tiende a ser muy rápido y exotérmico, la velocidad de alimentación del epóxido puede verse limitada por la capacidad de eliminación de calor del reactor.

Otro factor limitante de la velocidad puede ser la miscibilidad de los reactivos, especialmente cuando se emplean ácidos policarboxílicos hidrófilos polares. La alcoxilación se realiza deseablemente con 1 bar (100 kilopascales (kPa)) de presión de nitrógeno inicial presente en el reactor, ya que esto ayuda a minimizar la reacción de condensación. Es deseable que el vacío no se aplique a temperaturas más altas (por ejemplo, más de 100°C), particularmente cuando se está utilizando un material de partida ácido en suspensión, ya que en algunas realizaciones puede ampliar la polidispersidad del producto, lo que generalmente es indeseable.

Debido a que la alcoxilación autocatalítica de ácidos carboxílicos es una reacción de segundo orden en la que el ácido actúa como una especie catalítica y como un sustrato, la velocidad de reacción variará a medida que la velocidad de concentración de ácido varíe, disminuyendo a medida que la concentración de ácido disminuye. Si no hay especies catalíticas adicionales presentes, la alcoxilación autocatalítica de los ácidos carboxílicos eventualmente se detendrá, ya que el ácido carboxílico se transforma en éster alcoxilo. Eventualmente puede ocurrir un taponamiento ácido incompleto, lo que puede dar como resultado entre 1 y 10% en peso de la funcionalidad ácida inicial restante del producto. La cantidad exacta de esta acidez residual depende del tiempo de reacción, la temperatura y el nivel de exceso de epóxido, pero independientemente de la causa, generalmente es deseable reducir la funcionalidad ácida residual en el producto final tanto como sea posible.

Una forma de reducir esta funcionalidad ácida residual es emplear el catalizador de amina terciaria opcional, donde se busca un poliol que sea particularmente adecuado para preparar poliuretanos rígidos. El catalizador de amina terciaria servirá para producir bloques de poliéter muy cortos a la vez que facilita el acabado del ácido con el epóxido, por lo que requiere menos epóxido, y puede reducir el tiempo de reacción total necesario. Esto ayudará a reducir la acidez carboxílica residual a niveles muy bajos (por debajo de 0,5 mg/g como KOH), aumentando el grado de acabado del ácido por óxido de alquileno reaccionado. En esta variación, la concentración del lote final del catalizador de amina terciaria puede variar de 10 a 10.000 ppm, más deseablemente de 30 a 250 ppm y en una realización adicional de 40 a 60 ppm. Las temperaturas en el intervalo de 100°C a 140°C han demostrado ser particularmente efectivas en la preparación de estos polioles para su uso en la fabricación de poliuretanos rígidos; las temperaturas más altas facilitan el uso de un exceso de epóxido minimizado.

En contraste, si el objetivo es producir un poliol con un bloque de poliéter más largo, se puede emplear el catalizador DMC opcional. A medida que avanza la reacción y la concentración de ácido disminuye a un nivel de 0-50 mg/g como KOH, el catalizador DMC puede eventualmente volverse activo si está presente en una cantidad suficiente, lo que permite que la polimerización de epóxido continúe y convierta efectivamente la acidez carboxílica restante en la funcionalidad de hidroxilo. La polimerización continuada aumentará el tamaño del bloque de poliéter y facilitará alcanzar los pesos equivalentes relativamente más altos (por ejemplo, de más de 200 Daltons (Da) a más de 2.000 Da) que se buscan típicamente para hacer poliuretanos flexibles. En general, el procedimiento de la invención es adecuado para reaccionar de 2 a 200 o más unidades de epóxido en cada grupo carboxilo del componente que contiene el grupo carboxilo, facilitando la construcción del peso molecular como se desea.

Otra realización del procedimiento puede incluir la adición de catalizador de DMC nuevo en varias porciones pequeñas (de 15 a 50 ppm por adición, basado en el peso del iniciador) al producto de ácido inferior a medida que progresa la digestión con epóxido. El propósito de esto es asegurar la activación de DMC más rentable y evitar la desactivación progresiva del catalizador a medida que avanza la reacción y se consume el epóxido. Esto es a menudo particularmente deseable en la preparación de productos que contienen proporciones de equivalentes de componente epóxido a equivalentes de componente que contiene carboxilo mayores que 1,8:1. Se observa que en muchas realizaciones es necesario emplear una relación de al menos 2,0:1 y, más deseablemente, de 2,0:1 a 4,0:1, para obtener un nivel de ácido inferior a 0,5 mg/g como KOH sin someter al producto a otras etapas de procedimiento.

Otra realización más del procedimiento puede incluir la adición de un catalizador superácido después de que la reacción autocatalítica entre la funcionalidad de ácido carboxílico del iniciador y el óxido de alquileno haya finalizado. Este enfoque es particularmente adecuado para la preparación de poliuretanos rígidos, cuando generalmente se requiere terminar el óxido de alquileno no reaccionado, contenido en el lote en este punto, sin tener que separarlo del producto. En aún otra realización del procedimiento, puede ser necesario extender solo un poco el bloque de poliéter para cumplir con ciertas especificaciones del producto. En otra realización del procedimiento, el catalizador superácido se puede usar como una solución catalítica intermedia en una síntesis en varias etapas de un poliol de cadena más larga de un iniciador rígido, con el fin de aumentar el peso molecular de un poliol para hacerlo más compatible con el catalizador DMC, que puede ser utilizado como un catalizador en el siguiente paso de dicha síntesis.

Otra realización más del procedimiento puede incluir el uso de un catalizador superácido para la preparación in situ de iniciadores alcoxilados para polioles híbridos de poliéster y poliéter a partir de materiales de partida baratos y fácilmente disponibles, tales como etilenglicol, glicerina, sorbitol, etc. sin otro acabado en tales iniciadores alcoxilados. Los iniciadores alcoxilados tienen típicamente un peso molecular más alto en comparación con los polioles simples de partida, lo que es particularmente beneficioso para el procedimiento de preparación de semiésteres ácidos intermedios, permitiendo el uso de suspensiones con mayor contenido de sólidos durante la etapa inicial de mezcla de anhídrido y poliol.

Los iniciadores alcoxilados, preparados a partir de polioles simples y óxido de propileno con el uso de un catalizador superácido, tienen una ventaja adicional respecto a los polioles de poliéter catalizados por KOH convencionales constituidos de manera similar. Dichos materiales catalizados por superácidos típicamente tienen un alto nivel de hidroxilos primarios (40-60%), a diferencia de los polioles de poliéter catalizados con KOH convencionales, donde el nivel de hidroxilos primarios casi nunca supera el 10% y, en la mayoría de los casos, no es mayor que el 2%. El mayor nivel de hidroxilos primarios facilita la formación de semiésteres ácidos intermedios en la reacción entre anhídridos y polioles.

El catalizador superácido mencionado anteriormente se puede usar en combinación con uno o ambos de un catalizador DMC y/o un catalizador de amina terciaria como catalizador independiente para una de las etapas particulares en una síntesis de múltiples etapas, o estar presente junto con uno o más catalizadores mencionados anteriormente. Por ejemplo, la combinación de catalizadores utilizada en el procedimiento de la presente invención puede ser (1) un superácido y un catalizador de amina terciaria, (2) un superácido y un catalizador de DMC, o (3) un superácido, un catalizador de amina terciaria, y un catalizador DMC.

Por ejemplo, el uso de la amina terciaria o la combinación de la amina terciaria y el catalizador superácido opcional y el intervalo de temperaturas dado puede producir polioles de poliéster y poliéter que exhiban una polidispersidad deseablemente estrecha y un índice de acidez inferior a 2 mg/g como KOH y, más deseablemente, menos de 0,5 mg/g como KOH, en donde la relación de equivalentes iniciales del componente epóxido respecto al componente que contiene carboxilo varía de 1,25: 1 a 1,70:1. En esta realización, es deseable asegurar que los tiempos de reacción sean solo suficientes para producir el acabado ácido deseado, ya que, en ausencia del ácido, las aminas terciarias estéricamente impedidas más activas más activas tienden a facilitar la transesterificación de los grupos éster producidos, dando como resultado polidispersidades más amplias, formación de productos secundarios (principalmente dioles de cadena corta) y/o deterioro de las propiedades del producto. La transesterificación puede reducirse mediante el uso de niveles muy bajos de las aminas terciarias más activas (imidazoles, por debajo de 60 ppm en función del peso del poliéster-poliol híbrido) o incluso suprimirse completamente seleccionando una amina terciaria alifática relativamente voluminosa, como la tri-isopropilamina o 2-etilbutil-diisopropilamina como co-catalizador. Esto se debe a que dichos compuestos no podrán inducir fácilmente la transesterificación debido a su impedimento estérico y, además, puede desactivarse luego en una degradación de Hofmann una vez que el componente que contiene carboxilo ha completado la reacción.

Otra forma de reducir la acidez residual, sin usar un catalizador, es simplemente usar un exceso de epóxido, por ejemplo, una relación de 1,8:1 a 4,0:1 de equivalentes de epóxido frente a equivalentes de ácido carboxílico, y aumentar la temperatura y/o el tiempo de reacción, por ejemplo, a más de 14 h.

También es posible esterificar cualquier acidez carboxílica restante en un vacío a una temperatura más alta. Una temperatura que varía de 140°C a 180°C y un tiempo de reacción que varía de 2 a 8 h puede dar como resultado una concentración final de ácido por debajo de 0,5 mg/g como KOH. Esto se puede mejorar aún más agregando un catalizador de esterificación adicional, como el tetraalcóxido de titanio. Sin embargo, en muchas realizaciones, este enfoque puede ser indeseable, ya que tiende a dar como resultado una menor funcionalidad, una polidispersidad más amplia y una disminución de las propiedades generales del producto.

En otra realización, la acidez residual puede reducirse empleando un agente secuestrante de ácido. Estos neutralizarán el componente restante que contiene carboxilo. Las posibles selecciones de agentes secuestrantes de ácidos pueden incluir resinas epoxi y/o aminas. Sin embargo, debido a que la cantidad de ácido que no ha reaccionado puede ser sustancial, el resultado puede ser la formación de otro subproducto y, a menudo, indeseable.

Preferiblemente, el procedimiento de la presente invención no comprende una etapa de acabado para producir el producto de poliol híbrido de poliéster y poliéter. Sin embargo, en una realización, el procedimiento de la presente invención puede comprender una etapa de extracción al vacío para eliminar, por ejemplo, cualquier componente de epóxido sin reaccionar y/u otros compuestos volátiles. En otra realización en la que no se usa ningún catalizador y/o solo una catálisis de amina, se prefiere una etapa de extracción al vacío. En otra realización más, cuando se usa solo un catalizador superácido, o junto con uno o más catalizadores en el procedimiento de la presente invención, opcionalmente se puede incluir una etapa de neutralización. Por ejemplo, cuando se usa un catalizador súper ácido, se puede agregar una cantidad equimolar de KOH, K_2CO_3 , otra sal básica, una amina o similares para neutralizar el súper ácido. En general, se prefiere usar una etapa de acabado al vacío en el procedimiento de la presente invención. Además, si se usa un catalizador súper ácido, se prefiere una etapa de neutralización que comprende la adición de una cantidad equimolar de una base.

El producto híbrido final de poliéster y poliéter puede ser incoloro o variar en color, dependiendo del componente inicial que contiene el grupo carboxilo y, cuando se emplea, el tipo de co-catalizador de amina terciaria. Puede exhibir varias propiedades buscadas con frecuencia y ofrece la ventaja de obtener estas propiedades sin pasos adicionales del procedimiento, es decir, las propiedades son "inducidas por", es decir, que se acumulan en el poliéster y poliéter híbrido como resultado de la reacción del procedimiento inventivo. Su índice de polidispersidad (PDI, definido como M_w/M_n , masa molar promedio en peso/masa molar promedio en número) puede variar de 1,01 a 4,6, pero es preferiblemente menor que 1,8, más preferiblemente menor que 1,5, y más preferiblemente menor que 1,25, y generalmente se distribuye de forma limita. Otras características del producto pueden incluir una baja

5 insaturación inducida (preferiblemente menor o igual a 0,005 meq/g); alto rendimiento de polioles híbridos de poliéster y poliéter (de 95 a 100%, preferiblemente de 97 a 100%, aún más preferiblemente de 99 a 100% del teórico); productos con alto contenido de hidroxilo primario (de 30 a 50%) donde el epóxido es óxido de propileno (en donde la relación de inicio de los equivalentes de componentes de epóxido frente a los equivalentes de componentes que contienen carboxilo es menor que 2); baja acidez residual (deseablemente de 0,01 a 50 mg/g como KOH, preferiblemente menos de 2 mg/g como KOH, aún más preferiblemente menos de 0,5 mg/g como KOH); niveles inducidos bajos de subproductos volátiles, que incluyen, por ejemplo, ésteres cíclicos, éteres cíclicos, aldehídos y cetonas (deseablemente menos del 0,5%, más preferiblemente menos del 0,1% y, aún más preferiblemente, menos del 0,05%, basado en el peso del producto); baja formación del diol de polialquilenglicol inducido (deseablemente menos del 0,5%, más preferiblemente menos del 0,1%, y aún más preferiblemente menos del 0,05% en peso, basado en el peso del producto); y/o una distribución de funcionalidad estrecha en el producto producido (deseablemente menos del 10%, más preferiblemente menos del 5%, y aún más preferiblemente menos del 3% de desviación desde la funcionalidad objetivo).

15 El producto híbrido final de poliéster y poliéter se puede usar para varias aplicaciones, pero particularmente para preparar espumas de poliuretano, incluidas las espumas flexibles y rígidas para aplicaciones tales como el aislamiento para fines tales como para electrodomésticos y construcción; elastómeros; y adhesivos. Dichas espumas pueden ofrecer mejoras tales como, en el caso de las espumas aislantes de poliuretano rígidas, una mejora superior al 25% en al menos una propiedad seleccionada de (a) mayor resistencia a la compresión, y (b) menor expansión post-desmoldeo, en comparación con una espuma de aislamiento rígida de poliuretano preparada a partir de una formulación, por lo demás, idéntica en la que una cantidad correspondiente, basada en el índice de hidroxilo, de un poliol de poliéster se sustituye por el poliol híbrido de poliéster y poliéter.

Ejemplos

Los materiales utilizados en los ejemplos incluyen:

- PA: anhídrido ftálico, 99,0% de pureza, disponible en Aldrich.
- 25 • CA: ácido cítrico, mayor que (>) 99,5% de pureza, disponible en Aldrich.
- SA: ácido succínico (ácido 1,4-butanodioico), > 99% de pureza, disponible en Aldrich.
- DEG: dietilenglicol (bis (2-hidroxietil) éter), con una pureza > 99,0%, disponible en The Dow Chemical Company.
- DPG: Dipropilenglicol (bis (2-hidroxipropil) éter), > 99,0% de pureza, disponible en The Dow Chemical Company.
- Glicerina: 99,8% de pureza, disponible en Aldrich.
- 30 • PO: óxido de propileno, > 99,9% de pureza, disponible en The Dow Chemical Company.
- EO: óxido de etileno, > 99,9% de pureza, disponible en The Dow Chemical Company.
- PEG200: polietilenglicol con un peso molecular promedio de 200 Da, > 99,0% de pureza, disponible en The Dow Chemical Company.
- VORANOL* RN 482: un poliol de poliéter de oxitropileno hexitol iniciado con sorbitol, número de hidroxilo 482, disponible en The Dow Chemical Company.
- 35 • VORANOL* RN 490: un poliol de poliéter de oxipropileno iniciado con sorbitol/glicerina con funcionalidad promedio 4,3, número de hidroxilo 490, disponible en The Dow Chemical Company.
- VORANOL* RA 500: un poliol de poliéter de oxipropileno tetrol iniciado con etilendiamina con un índice de hidroxilo de 500, disponible en The Dow Chemical Company.
- 40 • VORANOL* CP1055: un poliol de poliéter de oxipropileno triol iniciado con glicerina de aproximadamente 1000 en peso molecular, disponible en The Dow Chemical Company.
- VORANOL* CP1421: un poliol de poliéter de oxipropileno/oxietileno iniciado con glicerina (75% en peso de oxietileno), peso equivalente de hidroxilo 1675, disponible en The Dow Chemical Company.
- 45 • VORANOL* CP 6001: un poliol de oxipropileno/oxietileno iniciado con glicerina, peso equivalente de hidroxilo 2000, disponible en The Dow Chemical Company.
- VORANOL* CP260: un poliol de poliéter de oxipropileno triol iniciado con glicerina de aproximadamente 255 Da de peso molecular, disponible en The Dow Chemical Company.
- STEPANPOL™ PS3152 - diol poliéster poliol a base de dietilenglicol - anhídrido ftálico con un índice de hidroxilo de 315, disponible en Stepan Company.

ES 2 719 589 T3

- VORANATE* M 229— Un difenil diisocianato de metano polimérico con funcionalidad promedio 2,7 y contenido de NCO al 31% en peso, disponible en The Dow Chemical Company.
 - SPECFLEX* NE 112: una mezcla de un difenil diisocianato de metano polimérico y monomérico, disponible en The Dow Chemical Company.
- 5
- TFA: ácido trifluorometanosulfónico (ácido trifílico), > 99% de pureza, con un H₀ inferior a -14, disponible en Fluka.
 - DABCO™ TMR30: tris-2,4,6-dimetilamino metilfenol, un catalizador de trimerización disponible en Air Products and Chemicals, Inc.
 - DABCO™ 33 LV— Una solución de trietilendiamina en propilenglicol al 33% en peso, disponible en Air Products and Chemicals, Inc.
- 10
- PMDETA: pentametildietilentriamina, un catalizador disponible en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre comercial POLYCAT™ 5.
 - NIAX™ A-1 - bis(2-dimetil-aminoetil)éter al 70% y dipropilenglicol al 30%, disponible en Momentive Performance Materials.
 - DEOA: dietanolamina, 99%, disponible en Aldrich.
- 15
- DMCHA: N,N-dimetil ciclohexilamina, un catalizador disponible en Air Products and Chemicals, Inc.
 - EMI - 2-etil-4-metil-imidazol, > 99,0% de pureza, disponible en Aldrich.
 - Ciclopentano: 99% de pureza, un agente espumante disponible en Haltermann.
 - TEGOSTAB™ B 8462: un tensioactivo a base de silicona, disponible en Goldschmidt Chemical Company.
 - TEGOSTAB™ B 8715 LF: un tensioactivo a base de silicona disponible en Goldschmidt Chemical Company.
- 20
- CURITHANE* 206: Acetato de potasio, 33% en peso de solución en dietilenglicol, un catalizador disponible en The Dow Chemical Company.
 - KLUBER™ 41-203: agente de desmoldeado, disponible en Chem-Trend. [*VORANOL, VORANATE, SPECFLEX, y CURITHANE son marcas registradas de The Dow Chemical Company.]
- La prueba se lleva a cabo de acuerdo con los siguientes métodos:
- 25
- Número de hidroxilo: medido como hidróxido de potasio (KOH) en mg/g, según el protocolo de ASTM D4274 D.
 - Número de ácido: medido como hidróxido de potasio (KOH) en mg/g según y determinada por valoración potenciométrica de una solución metanólica de la muestra con una solución metanólica estándar de KOH (0,01 N: certificado, disponible en Fisher Scientific).
 - % en peso de agua: medido de acuerdo con ASTM E203.
- 30
- Viscosidad a 25°C, 50°C, 75°C y 100°C: Medida de acuerdo con ASTM D445 y Cone Plate: ISO 3219.
 - Insaturación total: medida como meq/g, según ASTM D4671.
 - pH (1 H₂O + 10 MeOH): pH aparente, medido con un medidor de pH estándar después de agregar 10 g de muestra a 60 ml de una solución de agua-metanol neutralizada (1 + 10 agua + metanol en peso).
- 35
- Distribución del peso molecular: la distribución del peso molecular (MWD) de las muestras se determina mediante cromatografía de permeación en gel a temperatura ambiente (GPC). El sistema GPC se calibra frente una mezcla de polioles estándar de VORANOL* CP6001 + VORANOL* CP4100 + VORANOL* CP2000 + VORANOL* CP1000 (polioles de polipropileno a base de triol glicerina que tienen Mn = 6000, 4100, 2000 y 1000 Da). El cálculo se basa en el método estándar estrecho.
- 40
- RMN - Los espectros de ¹³C RMN se graban en un dispositivo Bruker DPX-400, con las siguientes frecuencias de trabajo: 400,13 MHz para ¹H y 100,62 MHz para ¹³C. Las muestras de polioliol para ¹³C RMN se miden en tubos de 10 mm de RMN en d₆-acetona. Las muestras se preparan mezclando 3 g de polioliol y 1 g de disolvente. Se registran los espectros ¹³C-RMN desacoplados de protón inverso activados (tiempo de relajación T1 = 10 segundos, 1024 exploraciones) y espectros DEPT135.

Preparación del catalizador

- 45 Un catalizador DMC se sintetiza agregando, en un matraz de tres bocas y fondo redondo, 11,1 gramos (g) (0,033

mol) $K_3Co(CN)_6$, 453 g (25,17 mol) H_2O y 58,5 g (0,789 mol) de t-butanol y agitación a más de 200 revoluciones por minuto (rpm) durante 30 min a 30°C. Luego se agrega una mezcla de 114 g (0,836 mol) de $ZnCl_2$ y 114 g (6,33 mol) de agua (H_2O) a una velocidad de 5 mililitros por minuto (mL/min). La temperatura se mantiene dentro de un intervalo máximo de + 4°C durante el tiempo de mezcla para evitar una caída en la actividad. Se continúa agitando durante 30 min más. El resultado, una dispersión lechosa, se centrifuga a 10.000 rpm durante 30 min. El precipitado se lava durante 30 minutos en una mezcla de 153 g (2,06 mol) de t-butanol y 84 g (4,67 mol) de H_2O con fuerte agitación antes de una centrifugación a 10.000 rpm durante 30 minutos. El segundo lavado es una repetición del primero, pero la cantidad de t-butanol y H_2O se modifica a 214 g (2,89 mol) y 1,5 g (0,083 mol), respectivamente. Después de la centrifugación, el precipitado se seca durante 16 horas a 20-30 milibares (mbar) (2-3 kPa) a 50°C. El producto se muele luego en un mortero para romper cualquier aglomerado y se obtiene el catalizador, aproximadamente 15 g, como un polvo blanco fino.

Luego, el catalizador se analiza para determinar los metales cobalto, potasio y zinc utilizando fluorescencia de Rayos X (XRF) y Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-ES) en una digestión de aqua regia. Se encuentra que la composición elemental es la siguiente: potasio, 0,31% en peso; zinc, 25,2% en peso; cobalto, 11,1028% en peso; potasio/cobalto, 0,028% en peso; y agua, 7,0489% en peso.

Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 623,4 g (6,77 mol) de glicerina y 1503,9 g (10,15 mol) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 l. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N_2) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 120°C con 6 bares de presión de N_2 . Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N_2 en el reactor se reduce a 1,0 bar y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (1651 g, 28,43 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 110 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 5,1 bares (510 kPa). La temperatura del reactor se aumenta a 130°C y se permiten 14,5 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 3,4 bar (340 kPa). La presión residual se descarga. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N_2 . El producto se elimina en vacío durante 2 horas a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 308 mg KOH/g; Número de ácido: 1,7 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0047 meq/g; Agua: 40 ppm; Volátiles totales 216 ppm; Viscosidad a 50°C: 5260 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 569 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 119 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,168 g/cm³; pH: 4,4. ¹³C-RMN: glicerina + 1,5 PA + 4,0 PO, Mn = 548 Da; OH primario: 41,3% del total de OH, OH secundario: 58,7% del total de OH. GPC: Mn = 380 g/mol, Mw/Mn = 1,13.

Ejemplo 2

Se mezclan 307,4 g (3,34 mol) de glicerina y 741,6 g (5,01 mol) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N_2) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 120°C con 6 bares (600 kPa) de presión de N_2 . Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N_2 en el reactor se reduce a 1,0 bares (100 kPa). Se añade al reactor un catalizador DMC (1,549 g, 800 ppm basado en el peso del producto). La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N_2 . La velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm y la temperatura del reactor se aumenta a 130°C. Se alimenta PO (887 g, 15,27 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un periodo de tiempo de 60 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Al finalizar la alimentación, el reactor ha alcanzado los 5,8 bares (580 kPa). A los 110 minutos desde el inicio de la alimentación de PO, se observa una caída repentina de la presión en el reactor, acompañada de una exotermia, ambas típicas de la activación del catalizador DMC. Se permiten 0,5 h más de tiempo de digestión. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 289 mg KOH/g; Número de ácido: 0,3 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0052 meq/g; Agua: 90 ppm; Volátiles totales 96 ppm; Viscosidad a 50°C: 3920 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 429 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 89 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,159 g/cm³; pH: 6,4; ¹³C-RMN: glicerina + 1,5 PA + 4,6 PO, Mn = 580 Da; OH primario: 35,5% del total de OH, OH secundario: 64,5% del total de OH. GPC: Mn = 400 g/mol, Mw/Mn = 1,13.

Ejemplo 3 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 650,0 g (6,13 mol) de dietilenglicol, 1814,5 g (12,25 mol) de anhídrido ftálico y un catalizador DMC (0,036 g, 10 ppm basado en el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La

mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares (100 kPa). La velocidad de agitación se incrementa a 400 rpm y la temperatura del reactor se aumenta a 120°C. Se alimenta PO (1189 g, 20,47 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 60 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 4,8 bares (480 kPa). Se permiten 6 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 2,3 bares (230 kPa). La presión residual se descarga y la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 177 mg KOH/g; Número de ácido: 18,4 mg KOH/g; Insaturación total: 0,002 meq/g; Agua: 720 ppm; Volátiles totales 52 ppm; Viscosidad a 50°C: 4273 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 1220 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 105 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,183 g/cm³; pH: 3,6; ¹³C-RMN: DEG + 2,0 PA + 3,2 PO, Mn = 587 Da; OH primario: 41% del total de OH, OH secundario: 59% del total de OH. GPC: Mn = 360 g/mol, Mw/Mn = 1,17.

Ejemplo 4 (ejemplo de referencia)

Se colocan en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L 2368,8 g del polioli del Ejemplo 3. El reactor está termostatzado a 120°C.

Etapa de activación del catalizador DMC: se agrega un catalizador DMC (0,059 g, 25 ppm según el peso del iniciador) al reactor. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ con agitación. Se aplica vacío al reactor para llevar la presión al interior a <1 mbar (0,1 kPa). Se alimenta PO (200 g, 3,44 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 14 min. El contenido del reactor se agita durante 1 h. No se observa activación del catalizador DMC. La presión residual se descarga y la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de N₂ de 6 bares (600 kPa), seguido de una extracción al vacío durante 10 min.

La etapa de activación del catalizador DMC se repite dos veces, como se describió anteriormente. Se observa una caída repentina de la presión en el reactor, acompañada de una exotermia, ambas típicas de la activación del catalizador DMC, en los 10 minutos siguientes a la finalización de la tercera etapa de activación del catalizador DMC. Se permiten 0,5 h más de tiempo de digestión. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 174 mg KOH/g; Número de ácido: 1,3 mg KOH/g; Insaturación total: 0,002 meq/g; Agua: 230 ppm; Volátiles totales 59 ppm; Viscosidad a 50°C: 2054 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 860 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 76 mPa.s; Densidad a 25°C: 1,190 g/cm³; pH: 5,1; ¹³C-RMN: DEG + 2,0 PA + 4,4 PO, Mn = 660 Da; OH primario: 30% del total de OH, OH secundario: 70% del total de OH. GPC: Mn = 443 g/mol, Mw/Mn = 1,12,

Ejemplo 5 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 3812,8 g (35,93 mol) de dietilenglicol y 10643,7 g (71,86 mol) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 20 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ sin agitación. El reactor está termostatzado a 120°C con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La temperatura del reactor se incrementa a 130°C. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares (100 kPa). Se alimenta PO (7336 g, 126,31 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 95 g/min durante un período de 80 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 5,7 bares (570 kPa). Se permiten 10 h adicionales de tiempo de digestión. La presión total en el reactor disminuye a 3,1 bares (310 kPa).

El catalizador de DMC sólido (3,34 g) se dispersa en 520,0 g del polioli del Ejemplo 4, usando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 14000 rpm durante 15 minutos en una bolsa seca. La dispersión contiene 6500 ppm del catalizador DMC. El reactor está termostatzado a 120°C. 89,8 g de la dispersión del catalizador DMC, preparada como se describe anteriormente, se inyectan en el reactor con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor, seguido de la alimentación de 1240 g adicionales de PO a una velocidad de alimentación de 95 g/min. El contenido del reactor se agita durante 2 h. No se observa activación del catalizador DMC.

Se inyectan 87,4 g adicionales de la dispersión del catalizador DMC en el reactor, seguido de una alimentación de 700 g adicionales de PO a 95 g/min. El contenido del reactor se agita durante 2 h adicionales. No se observa activación del catalizador.

Se inyectan 83,4 g adicionales de la dispersión de catalizador DMC en el reactor, seguido de una alimentación de 500 g adicionales de PO a 95 g/min. La activación suave del catalizador de DMC, acompañada por una caída de la presión en el reactor y una exotermia, se observa en los 10 minutos posteriores a la finalización de la alimentación. Se permiten 0,5 h más de tiempo de digestión. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 169 mg KOH/g; Número de ácido: 0,16 mg KOH/g; Insaturación total: 0,006 meq/g; Agua: 130 ppm; Volátiles totales 88 ppm; Viscosidad a 50°C: 1430 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 225 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 65 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,143 g/cm³; pH: 7,6; ¹³C-RMN: DEG + 2,0 PA + 4,8 PO, Mn = 680 Da; OH primario: 23% del total de OH, OH secundario: 77% del total de OH. GPC: Mn = 460 g/mol, Mw/Mn = 1,12.

Ejemplo 6 (ejemplo de referencia)

Se colocan 14249,2 g del polioli del Ejemplo 5, que contiene el catalizador de DMC activado, en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 20 L. El reactor está termostatzado a 135°C. Se aplica vacío al reactor para llevar la presión al interior a <1 mbar (0,1 kPa). Se alimenta PO (6511 g, 112,10 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 90 g/min durante un período de 75 min. Durante esta alimentación, la presión en el reactor se mantiene a 1,0 bares (100 kPa). Se permite una hora adicional de digestión de 0,5 horas. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 116 mg KOH/g; Número de ácido: 0,1 mg KOH/g; Insaturación total: 0,006 meq/g; Agua: 160 ppm; Volátiles totales 160 ppm; Viscosidad a 50°C: 507 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 113 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 36 mPa.s; Densidad a 25°C: 1,122 g/cm³; pH: 7,9; ¹³C-RMN: DEG + 2,0 PA + 10,1 PO, Mn = 991 Da; OH primario: 6,3% del total de OH, OH secundario: 93,7% del total de OH. GPC: Mn = 780 g/mol, Mw/Mn = 1,08.

Ejemplo 7 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 920,0 g (8,67 mol) de dietilenglicol, 2568,2 g (17,34 mol) de anhídrido ftálico, el catalizador DMC (0,076 g, 15 ppm según el peso del producto) y 2-etil-4-metilimidazol (1,02 g, 200 ppm, basado en el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ sin agitación. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares (100 kPa) y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (1581 g, 27,22 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 105 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Una vez finalizada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 5,3 bares (530 kPa). Se permiten 2 h adicionales de tiempo de digestión. La presión total en el reactor disminuye a 4,0 bares (400 kPa). La presión residual se descarga y la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 205 mg KOH/g; Número de ácido: 0,6 mg KOH/g; Insaturación total: 0,005 meq/g; Agua: 350 ppm; Volátiles totales 72 ppm; Viscosidad a 50°C: 3390 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 385 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 76 mPa.s; Densidad a 25°C: 1,197 g/cm³; pH: 5,5; ¹³C-RMN: DEG + 2,0 PA + 2,7 PO, Mn = 560 Da; OH primario: 39% del total de OH, OH secundario: 61% del total de OH. GPC: Mn = 680 g/mol, Mw/Mn = 1,06.

Ejemplo 8 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 1199,5 g (11,30 mol) de dietilenglicol, 2525,8 g (17,05 mol) de anhídrido ftálico y 2-etil-4-metilimidazol (0,27 g, 50 ppm basado en el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ sin agitar. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares (100 kPa). La velocidad de agitación aumenta a 400 rpm y la temperatura del reactor aumenta a 130°C. Se alimenta PO (1998 g, 34,40 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 12,5 g/min durante un período de 160 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 5,7 bares (570 kPa). Se permiten 2 h adicionales de tiempo de digestión. La presión total en el reactor disminuye a 4,9 bares (490 kPa). La presión residual se descarga y la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El producto se elimina en vacío durante 1 hora a 120°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 238 mg KOH/g; Número de ácido: 0,3 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0013 meq/g; Agua: 130 ppm; Volátiles totales 95 ppm;

Viscosidad a 50°C: 1070 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 153 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 51 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,179 g/cm³; pH: 5,5; ¹³C-RMN: DEG + 1,5 PA + 2,5 PO, Mn = 474 Da; OH primario: 49% del total de OH, OH secundario: 51% del total de OH. GPC: Mn = 330 g/mol, Mw/Mn = 1,12.

Ejemplo 9 (ejemplo de referencia)

- 5 Se mezclan 204,4 g (1,93 mol) de dietilenglicol, 285,3 g (1,93 mol) de anhídrido ftálico y 2 etil butil diisopropilamina (0,96 g, 1400 ppm según el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ sin agitar. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares (100 kPa). La velocidad de agitación aumenta a 400 rpm y la temperatura del reactor aumenta a 130°C. Se alimenta PO (198 g, 3,41 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 15 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 5,1 bares (510 kPa). Se permiten 5,5 h adicionales de tiempo de digestión. La presión total en el reactor disminuye a 4,2 bares (420 kPa). La presión residual se descarga y la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El producto se separa al vacío durante 0,5 h a 120°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 20 El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 314 mg KOH/g; Número de ácido: 0,4 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0011 meq/g; Agua: 100 ppm; Volátiles totales 76 ppm; Viscosidad a 50°C: 393 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 75 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 25 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,172 g/cm³; pH: 5,2; ¹³C-RMN: DEG + 1,0 PA + 1,6 PO, Mn = 348 Da; OH primario: 59% del total de OH, OH secundario: 41% del total de OH. GPC: Mn = 280 g/mol, Mw/Mn = 1,08.

Ejemplo 10 (ejemplo de referencia)

- 25 Se mezclan 600,0 g (3,12 mol) de ácido cítrico anhidro, un catalizador de DMC (0,059 g, 40 ppm según el peso del producto) y 1500 g de tolueno en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 20 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El reactor está termostatzado a 125°C con 1 bar (100 kPa) de presión de N₂ y se agita a 200 rpm. Se alimenta PO (1310 g, 22,55 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 13 g/min durante un período de 100 min. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 4,8 bares (480 kPa). Se permiten 2,5 h adicionales de tiempo de digestión. Luego, el reactor se enfría a 30°C y el producto se recoge en un recipiente de plástico. El disolvente se elimina en un evaporador rotatorio a 60°C y 50-10 mbar (5-1 kPa), y luego a 90°C y 1 mbar (0,1 kPa). Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 35 El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 447 mg KOH/g; Número de ácido: 0,8 mg KOH/g; Insaturación total: 0,004 meq/g; Agua: 160 ppm; Viscosidad a 50°C: 2070 mPa.s; pH: 6,3; ¹³C-RMN: CA + 5,2 PO, Mn = 494 Da; OH primario: 30,5% del total de OH, OH secundario: 45,7% del total de OH, OH terciario 23,8% del total de OH. GPC: Mn = 362 g/mol, Mw/Mn = 1,17.

Ejemplo 11 (ejemplo de referencia)

Se coloca 1226,5 g del polioli del Ejemplo 10 en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. El reactor está termostatzado a 120°C.

- 40 Etapa de activación del catalizador DMC: se agrega un catalizador DMC (0,053 g, 43 ppm según el peso del iniciador) al reactor. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ con agitación. Se aplica vacío al reactor para llevar la presión al interior a <1 mbar (0,1 kPa). Se alimenta PO (200 g, 3,44 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 14 min. El contenido del reactor se agita durante 1 h. No se observa activación del catalizador DMC. La presión residual se descarga y la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de N₂ de 6 bares (600 kPa), seguido de una extracción al vacío durante 10 min.

- 50 La etapa de activación del catalizador DMC se repite dos veces, como se describió anteriormente. Se observa una caída lenta de la presión en el reactor durante un período de 1 h al final de la tercera etapa de activación del catalizador DMC. Se alimenta con más PO (500 g, 8,61 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 35 min. Se permite una hora adicional de digestión. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 55 El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 262 mg KOH/g; Número de ácido: 0,3 mg KOH/g; Insaturación total: 0,004 meq/g; Agua: 100 ppm; Viscosidad a 25°C: 5750 mPa.s; Viscosidad a 50°C: 622 mPa.s; pH: 8,0; ¹³C-RMN: CA + 11,2 PO, Mn = 843 Da; OH primario: 12,5% del total de OH, OH secundario: 65,0% del total de OH, OH terciario 22,5% del total de OH. GPC: Mn = 830 g/mol, Mw/Mn = 1,38.

Ejemplo 12 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 570,0 g (2,97 mol) de ácido cítrico anhidro, un catalizador DMC (0,100 g, 65 ppm basado en el peso del producto) y 540 g de tolueno en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El reactor está termostatzado a 120°C con 1 bar (100 kPa) de presión de N₂ y se agita a 200 rpm. Se alimenta EO (1110 g, 25,20 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 75 min. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 5,6 bares (560 kPa). Se permiten 12 h adicionales de tiempo de digestión. Luego, el reactor se enfría a 30°C y el producto se recoge en un recipiente de plástico. El disolvente se elimina en un evaporador rotativo a 60°C y 50-10 mbar (5-1 kPa) y luego a 90°C y 1 mbar (0,1 kPa). Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 430 mg KOH/g; Número de ácido: 1,0 mg KOH/g; Insaturación total: 0,001 meq/g; Agua: 340 ppm; pH: 6,3, ¹³C-RMN: CA + 7,3 EO, Mn = 515 Da; OH primario: 76% del total de OH, OH terciario 24% del total de OH. GPC: Mn = 355 g/mol, Mw/Mn = 1,20.

Ejemplo 13 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 1052,3 g del polioli del Ejemplo 12 y el catalizador DMC (0,842 g, 500 ppm basado en el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de nitrógeno (N₂) a presión con agitación. El reactor está termostatzado a 120°C con una presión de N₂ de 1,6 bares. Se alimenta EO (150 g, 3,40 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 10 min. Se observa una caída de la presión en el reactor a los 15 minutos posteriores a la finalización de la alimentación. Se suministra EO adicional (482 g, 10,94 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 35 min. Se permite un tiempo de digestión adicional de 0,5 h. El producto se elimina al vacío durante 1 hora a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 265 mg KOH/g; Número de ácido: 0,2 mg KOH/g; Insaturación total: 0,004 meq/g; Agua: 270 ppm; Viscosidad a 25°C: 8950 mPa.s; Viscosidad a 40°C: 5600 mPa.s; pH: 8,5, ¹³C-RMN: CA + 14,3 EO, Mn = 824 Da; OH primario: 77,5% del total de OH, OH terciario 22,5% del total de OH. GPC: Mn = 756 g/mol, Mw/Mn = 3,69.

Ejemplo 14 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 500,0 g (4,24 mol) de ácido succínico, un catalizador de DMC (0,103 g, 95 ppm basado en el peso del producto) y 500 g de tolueno en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El reactor está termostatzado a 140°C con 1 bar (100 kPa) de presión de N₂ y se agita a 200 rpm. Se alimenta PO (600 g, 10,33 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante un período de 40 min. Una vez completada la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 4,8 bares (480 kPa). Se permiten 6,0 h adicionales de tiempo de digestión. Luego, el reactor se enfría a 30°C y el producto se recoge en un recipiente de plástico. El disolvente se elimina en un evaporador rotatorio a 60°C y 50-10 mbar (5-1 kPa), y luego a 90°C y 1 mbar (0,1 kPa). Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 305 mg KOH/g; Número de ácido: 7,9 mg KOH/g; Insaturación total: 0,003 meq/g; Agua: 40 ppm; Viscosidad a 25°C: 917 mPa.s; pH: 4,7; ¹³C-RMN: SA + 2,4 PO, Mn = 255 Da; OH primario: 40,0% del total de OH, OH secundario: 60,0% del total de OH.

Ejemplo 15 (ejemplo de referencia)

Se mezclan 800,0 g (8,69 mol) de glicerina y 1286,6 g (8,69 mol) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La temperatura del reactor se incrementa a 130°C. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (1917,0 g, 33,00 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 130 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado 6 bares (600 kPa). Se permiten 2,5 h de tiempo de digestión adicionales. La presión total en el reactor disminuye a 5,0 bares (500 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100°C. 1,00 g de una solución al 10% de ácido triflico (20 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol se inyecta en el reactor con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada conectada al reactor. Se observa una caída de la presión inmediata en el reactor y una exotermia. Se permiten 10 min adicionales de tiempo de digestión. Se alimenta con más PO (643,0 g, 11,08 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 45 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 15 minutos de tiempo de digestión adicional. La presión de nitrógeno residual se descarga, la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Se añade carbonato de potasio (0,05 g, 0,36 mmol) al producto para neutralizar el ácido

tríflico restante. Luego, el producto se destila al vacío durante 2 horas a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 5 El poliol híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 310 mg KOH/g; Número de ácido: 1,1 mg de KOH/g; Insaturación total: 0,0056 meq/g; Agua: 180 ppm; Volátiles totales 560 ppm; Viscosidad a 25°C: 10800 mPa.s; Viscosidad a 50°C: 835 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 122 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 36 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,118 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,146 g/cm³; pH: 4,7, ¹³C-RMN: glicerina + 1,0 PA + 5,2 PO, Mn = 541 Da; OH primario: 61,6% del total de OH, OH secundario: 37,9% del total de OH. GPC: Mn = 330 g/mol, Mw/Mn = 1,21.

Ejemplo 16

- 10 Se mezclan 190,9 g (2,07 mol) de glicerina y 307,1 g (2,07 mol) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La temperatura del reactor se reduce a 100°C. Se inyectan en el reactor 0,55 g de una solución al 10% de ácido tríflico (50 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol con la ayuda de una bomba de acero inoxidable a presión, conectada al reactor. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (610,5 g, 10,51 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 40 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 3,0 bares (300 kPa). Al final de la alimentación, se permiten 30 minutos de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 1,4 bares (140 kPa). Se añade carbonato de potasio (0,03 g, 0,22 mmol) al producto para neutralizar el ácido tríflico restante. Luego, el producto se destila al vacío durante 2 horas a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 25 El poliol híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 243 mg KOH/g; Número de ácido: 48 mg KOH/g; Insaturación total: 0,006 meq/g; Agua: 120 ppm; Volátiles totales 329 ppm; Viscosidad a 50°C: 1820 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 280 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 83 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,124 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,151 g/cm³; pH: 3,5, ¹³C-RMN: glicerina + 1,0 PA + 4,7 PO, Mn = 514 Da; OH primario: 63,2% del total de OH, OH secundario: 36,8% del total de OH. GPC: Mn = 330 g/mol, Mw/Mn = 1,39.

30 Ejemplo 17

- 35 Se mezclan 2000,0 g (7,84 mol) de VORANOL* CP260 poliol de triol poliéter, 1161,7 g (7,84 mol) de anhídrido ftálico y 0,21 g de 2-etil-4-metil-imidazol (50 ppm de EMI basado en el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 130°C con 6 bares de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (1048,6 g, 18,06 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 70 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 5,7 bares (570 kPa). Se permiten 2,5 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 4,2 bares (420 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100°C. Se inyectan en el reactor 6,10 g de una solución al 10% de ácido tríflico (145 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada conectada al reactor. Se observa una caída de la presión inmediata en el reactor y una exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 40 minutos de tiempo de digestión adicional. La presión de nitrógeno residual se descarga, la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Se añade carbonato de potasio (0,28 g, 2,03 mmol) al producto para neutralizar el ácido tríflico restante. Luego, el producto se destila al vacío durante 2 horas a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

- 50 El poliol híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 307 mg KOH/g; Número de ácido: 0,2 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0031 meq/g; Agua: 70 ppm; Volátiles totales 286 ppm; Viscosidad a 50°C: 954 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 154 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 47 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,116 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,143 g/cm³; pH: 5,8, ¹³C-RMN: glicerina + 2,8 PO + 1,0 PA + 2,3 PO, Mn = 536 Da; OH primario: 34,3% del total de OH, OH secundario: 65,7% del total de OH. GPC: Mn = 380 g/mol, Mw/Mn = 1,18.

Ejemplo 18

- 55 Se mezclan 500,0 g (1,96 mol) de VORANOL* CP260 poliol de triol poliéter, 435,7 g (2,94 mol) de anhídrido ftálico y 0,07 g de 2-etil-4-metil-imidazol (50 ppm de EMI basado en el peso del producto) en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 130°C con 6 bares de presión de N₂. Inicialmente, el

5 contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (358,7 g, 6,18 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 25 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 5,2 bares (520 kPa). Se permiten 2,5 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 3,2 bares (420 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100°C. Se inyectan en el reactor 1,90 g de una solución al 10% de ácido trifílico (145 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada conectada al reactor. Se observa una caída de presión inmediata en el reactor y una exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 30 minutos de tiempo de digestión adicional. La presión de nitrógeno residual se descarga, la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Se añade carbonato de potasio (0,09 g, 0,65 mmol) al producto para neutralizar el ácido trifílico restante. Luego, el producto se destila al vacío durante 2 horas a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

15 El poliol híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 249 mg KOH/g; Número de ácido: 0,7 mg de KOH/g; Insaturación total: 0,0022 meq/g; Agua: 120 ppm; Volátiles totales 98 ppm; Viscosidad a 50°C: 2520 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 316 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 87 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,134 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,159 g/cm³; pH: 4,8, ¹³C-RMN: glicerina + 2,8 PO + 1,5 PA + 3,2 PO, Mn = 662 Da; OH primario: 38,4% del total de OH, OH secundario: 61,6% del total de OH. GPC: Mn = 500 g/mol, Mw/Mn = 1,20.

20 Ejemplo 19

25 Se colocan 300,0 g (3,26 mol) de glicerina y 0,21 g de una solución al 10% de ácido trifílico (10 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. El reactor está cerrado y termostatzado a 100°C con 1 bar de presión de N₂ con 200 rpm de agitación. Se aplica vacío al reactor para bajar la presión interior hasta por debajo de 1 mbar. La velocidad de agitación aumenta a 400 rpm y se alimenta PO (410,5 g, 7,07 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 30 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 10 minutos de tiempo de digestión adicional. El reactor se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. Se agregan al reactor 723,9 g (4,89 mol) de anhídrido ftálico y 0,12 g de 2-etil-4-metil-imidazol (60 ppm de EMI basado en el peso del producto). La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 130°C con 6 bares de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (596,7 g, 10,27 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 40 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 4,4 bares (440 kPa). Se permiten 2,5 h de tiempo de digestión adicional. La presión total en el reactor disminuye a 2,5 bares (250 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100°C. Se inyectan 2,85 g de una solución al 10% de ácido trifílico (140 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol en el reactor con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor. Se observa una caída de la presión inmediata en el reactor y una exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 15 minutos de tiempo de digestión adicional. La presión de nitrógeno residual se descarga, la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. Se añade carbonato de potasio (0,13 g, 0,94 mmol) al producto para neutralizar el ácido trifílico restante. Luego, el producto se destila al vacío durante 2 horas a 100°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

45 El poliol híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 258 mg KOH/g; Número de ácido: 0,9 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0011 meq/g; Agua: 340 ppm; Volátiles totales 183 ppm; Viscosidad a 50°C: 2750 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 332 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 87 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,142 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,169 g/cm³; pH: 4,4, ¹³C-RMN: glicerina + 2,2 PO + 1,5 PA + 3,1 PO, Mn = 621 Da; OH primario: 49,5% del total de OH, OH secundario: 50,5% del total de OH. GPC: Mn = 440 g/mol, Mw/Mn = 1,23.

50 Ejemplo 20

55 Se colocan 590,8 g (4,40 mol) de DPG y 0,71 g de una solución al 10% de ácido trifílico (18 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. El reactor está cerrado y termostatzado a 100°C con 1 bar de presión de N₂ con 200 rpm de agitación. El contenido del reactor se destila al vacío durante 0,5 h a 100°C. La línea de vacío se cierra, la velocidad de agitación aumenta a 400 rpm y se alimenta PO (511,5 g, 8,81 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 15 g/min durante 35 min. El inicio inmediato de la reacción está acompañado por una fuerte exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 0,5 h de tiempo de digestión adicional. La velocidad de agitación se reduce a 50 rpm. El reactor se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa). Se agregan al reactor 1305,3 g (8,81 mol) de anhídrido ftálico y 0,04 g (0,29 mmol) de K₂CO₃. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa). El reactor está termostatzado a 100°C con 6 bares de presión de N₂ con 50 rpm de agitación. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de

0,5 h a esta temperatura. La velocidad de agitación aumenta gradualmente de 50 a 100 rpm. El contenido del reactor se agita durante 16 h adicionales. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bar, la temperatura se aumenta a 130°C y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (1074,3 g, 18,50 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 11 g/min durante 100 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 4,9 bares (490 kPa). Se permiten 4,5 h de tiempo de digestión adicionales. La presión total en el reactor disminuye a 2,7 bares (270 kPa). Se toma una muestra de 468,0 g con ayuda de una bomba de acero al vacío, conectada a la válvula inferior del reactor. La muestra se transfiere a un matraz de vidrio y se retira el PO sin reaccionar en vacío con agitación durante 0,5 h a 100°C.

El catalizador de DMC sólido (0,753 g) se dispersa en 270,0 g del poliol tomado de la muestra extraída, como se describió anteriormente, utilizando un mezclador IKA Ultra Turrax T25 a 14000 rpm durante 15 minutos en una bolsa seca. La dispersión contiene 2780 ppm del catalizador DMC. El reactor está termostatzado a 140°C. 84,8 g de la dispersión de catalizador DMC, preparada como se describió anteriormente, se inyectan en el reactor con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor, seguido de la alimentación de 100 g adicionales de PO a una velocidad de alimentación de 30 g/min. El contenido del reactor se agita durante 1,0 h. No se observa ninguna activación del catalizador DMC.

Se inyectan 82,4 g adicionales de la dispersión del catalizador DMC en el reactor, seguido de la alimentación de 100 g adicionales de PO a 30 g/min. El contenido del reactor se agita durante 1,0 h más. No se observa activación del catalizador.

Se inyectan 84,8 g adicionales de la dispersión de catalizador DMC en el reactor, seguido de una alimentación de 100 g adicionales de PO a 30 g/min. Se observa una suave activación del catalizador DMC, acompañada por una caída de la presión en el reactor y una exotermia, en los 20 minutos siguientes a la finalización de la alimentación. Se alimentan al reactor 66 g adicionales de PO a 30 g/min. Se permite una hora más de digestión. El producto se separa al vacío durante 1 hora a 120°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El poliol híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 136 mg KOH/g; Número de ácido: 0,6 mg KOH/g; Insaturación total: 0,006 meq/g; Agua: 260 ppm; Volátiles totales 280 ppm; Viscosidad a 25°C: 12800 mPa.s; Viscosidad a 50°C: 1010 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 144 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 35 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,100 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,129 g/cm³; ¹³C-RMN: DPG + 2,0 PA + 7,5 PO, Mn = 866 Da; OH primario: 23,3% del total de OH, OH secundario: 76,7% del total de OH; GPC: Mn = 610 g/mol, Mw/Mn = 1,18.

Ejemplo 21

Se mezclan 306,7 g (3,33 mol) de glicerina y 493,3 g (3,33 mol) de anhídrido ftálico en un reactor de alcoxilación de acero inoxidable de 5 L. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con una presión de nitrógeno (N₂) de 6 bares (600 kPa) sin agitación. El reactor está termostatzado a 110°C con 6 bares de presión de N₂. Inicialmente, el contenido del reactor sólido se disuelve gradualmente en el reactor, volviéndose principalmente líquido después de 0,5 h a esta temperatura. La agitación se enciende, aumentando gradualmente la velocidad de agitación de 50 a 200 rpm. El contenido del reactor se agita durante 1,5 h más. La temperatura del reactor se incrementa a 130°C. La presión de N₂ en el reactor se reduce a 1,0 bares y la velocidad de agitación se aumenta a 400 rpm. Se alimenta PO (773,7 g, 13,32 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 10 g/min durante 80 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al finalizar la alimentación, la presión total en el reactor ha alcanzado los 4,8 bares (480 kPa). Se permiten 5,0 h de tiempo de digestión adicionales. La presión total en el reactor disminuye a 4,0 bares (400 kPa). La temperatura del reactor se reduce a 100°C. Se inyectan en el reactor 0,36 g de una solución al 10% de ácido triflico (9 ppm de TFA basado en el peso del producto) en etanol con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor. Se observa una caída de la presión inmediata en el reactor y una exotermia. Se permiten 10 min adicionales de tiempo de digestión. Se alimenta con más PO (208,0 g, 3,58 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 10 g/min durante 25 min. El inicio inmediato de la reacción va acompañado de una exotermia. Al final de esta alimentación, se permiten 15 minutos de tiempo de digestión adicionales. La presión de nitrógeno residual se descarga, la mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂. El hidróxido de potasio (0,40 g, solución de 0,5 mol/l en etanol) se inyecta en el reactor con la ayuda de una bomba de acero inoxidable presurizada, conectada al reactor, para neutralizar el ácido triflico restante. Luego, el producto se destila al vacío durante 2 horas a 120°C. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

Se agrega un catalizador DMC (0,204 g, 50 ppm basado en el peso del producto) al reactor. La mezcla de reacción se enjuaga 10 veces con 6 bares (600 kPa) de presión de N₂ con agitación. Se aplica vacío al reactor para llevar la presión al interior a <1 mbar (0,1 kPa). La temperatura se aumenta a 140°C. Se alimenta PO (200,0 g, 3,44 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 20 g/min durante un período de 10 minutos con 300 rpm de agitación. Se observa una caída repentina de la presión en el reactor, acompañada de una exotermia, ambas características típicas de la activación del catalizador DMC, en los 10 minutos siguientes a la finalización de la alimentación de PO. Se alimenta una cantidad adicional de PO (2105,0 g, 36,24 mol) al reactor a una velocidad de alimentación de 20 g/min durante un período de 110 min. Se permiten 0,5 h más de tiempo de digestión. Se obtiene un líquido viscoso incoloro.

El polioli híbrido de poliéster y poliéter producido tiene las siguientes propiedades: valor de OH: 133 mg KOH/g; Número de ácido: 0,1 mg KOH/g; Insaturación total: 0,0029 meq/g; Agua: 190 ppm; Volátiles totales 160 ppm; Viscosidad a 25°C: 970 mPa.s; Viscosidad a 50°C: 186 mPa.s; Viscosidad a 75°C: 51 mPa.s; Viscosidad a 100°C: 14 mPa.s; Densidad a 60°C: 1,029 g/cm³; Densidad a 25°C: 1,056 g/cm³; pH: 6,1, ¹³C-RMN: glicerina + 1,0 PA + 17,2 PO, Mn = 1240 Da; OH primario: 7,1% del total de OH, OH secundario: 92,9% del OH total. GPC: Mn = 1030 g/mol, Mw/Mn = 1,11.

Ejemplo comparativo A y ejemplo 22 (ejemplo de referencia)

Procedimiento de espumación y caracterización de las propiedades de la espuma.

Se preparan muestras de espuma utilizando máquinas de inyección de alta presión y equipos de dispensación de Afros-Cannon. Los polioles formulados y el agente de soplado se premezclan. El polioli formulado, el agente de expansión y el isocianato se procesan en una máquina de inyección a alta presión a una temperatura de 20 ± 2°C utilizando una presión de mezcla de 150 ± 20 bares (15000 ± 2000 kPa). El índice de isocianato se mantiene constante en 1,15 para todas las muestras de espuma preparadas. Las muestras de espuma se evalúan según su reactividad, flujo, distribución de densidades, resistencia a la compresión, conductividad térmica y propiedades de desmoldeo. Las propiedades se determinan de acuerdo a los siguientes protocolos:

(1) Reactividad y densidad de aumento libre: se prepara una espuma de caja de aumento libre para medir la reactividad de la formulación y la densidad de elevación libre (FRD, por sus siglas en inglés) de la espuma. El tiempo de crema, el tiempo de cadena y el tiempo sin adherencia se registran durante el aumento de la espuma. La FRD se mide 24 h después de la formación de la espuma.

(2) Propiedades físicas de la espuma: las propiedades físicas de la espuma se evalúan utilizando un molde Brett (200x20x5 centímetros cúbicos (cm³)) relleno en un ángulo de 45° y levantado inmediatamente a la posición vertical. El molde se mantiene a 45°C. Se determina la densidad de llenado mínima (MFD, por sus siglas en inglés) y se producen paneles al 110% y 115% de sobre-empaquetado (OP). El sobre-empaquetado se define como la densidad moldeada (MD) dividida por el MFD. La MD se calcula a partir de la masa del panel de Brett dividida por su volumen. El flujo del sistema se mide por el índice de flujo (FI; FI = MFD/FRD). La desviación de la densidad promedio (ADD) se calcula en base a la densidad de 15 muestras cortadas a lo largo del Brett.

(3) Conductividad térmica (Lambda): las mediciones de conductividad térmica se realizan con equipos LaserComp Fox 200 a una temperatura promedio de 10,2°C.

(4) Resistencia a la compresión: la resistencia a la compresión se mide de acuerdo con la norma ISO 844 en 5 muestras a lo largo del Brett.

(5) Propiedades de desmoldeo: las propiedades de desmoldeo se determinan con un molde Jumbo (70x40x10 cm) mantenido a 45°C. Los paneles gigantes producidos con un nivel de sobrecarga (OP) del 115% se desmoldan a los 6 min, más 3 min de tiempo de curado y 7 min, más 3 min de tiempo de curado. La expansión posterior de la espuma se mide 24 h después de desmoldar. También se utiliza un molde cúbico de 20x20x20 cm. El molde cúbico se desmoldea después de 3 min, más se permite un tiempo de curado de 5 min. Se aplica un nivel de OP del 115% y la postexpansión también se mide 24 h después de desmoldar.

Se preparan dos espumas rígidas de poliuretano utilizando los componentes y las proporciones que se muestran en la Tabla 1. Una espuma incluye 20,0 partes en peso (pbw) del polioli del poliéster STEPANPOL™ PS3152, y la otra espuma incluye, en cambio, la misma cantidad del poliéster y poliéter híbrido preparado en el Ejemplo 7, diluido con 10% en peso de PEG200, (dado que el índice de hidroxilo del polioli híbrido de poliéster y poliéter es más bajo que el del polioli del poliéster STEPANPOL™ PS3152, el poliéster y poliéter híbrido se diluye con un 10% en peso de PEG200 para alcanzar el mismo número de hidroxilo que el polioli del poliéster STEPANPOL™ PS3152). Las espumas se analizan para determinar diversas propiedades y los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Componente	pbw
VORANOL™ RN 482	54,2
VORANOL™ RN 490	6,7
Polioli de poliéster 100% STEPANPOL™ PS3152 o polioli de poliéster y poliéter híbrido 90% del Ejemplo 7/10% PEG200	20,0
VORANOL™ CP 1055	8,5
VORANOL™ RA 500	4,0
TEGOSTAB™ B 8462	1,8

PMDETA	0,4
DMCHA	0,9
CURITHANE™ 206	0,3
DABCO™ TMR30	0,8
Agua	2,4
Ciclopentano	14
VORANATE™ M229	146

Los resultados que se muestran en la Tabla 2 ilustran las mejoras en las propiedades de desmoldeo y la compatibilidad de la formulación con hidrocarburos, mientras se mantiene la resistencia a la compresión y la conductividad térmica. Estas mejoras permiten aumentar la productividad y la procesabilidad en el fabricante.

5

Tabla 2

	Ejemplo comparativo A	Ejemplo 22
Poliol	Poliol de poliéster 100% STEPANPOL™ PS3152	Poliol de poliéster y poliéter híbrido 90% del Ejemplo 7/10% PEG200
Tiempo de gel (segundos)	42	45
Tiempo sin pegajosidad (segundos)	56	75
Densidad teórica máxima 24 h (kg/m ³)	20,7	21,0
Brett - Muestra 1		
Densidad de llenado mínima (kg/m ³)	28,9	28,9
Índice de flujo 24 h	1,398	1,375
Desviación de la densidad media	1,53	1,40
Densidad moldeada (kg/m ³)	31,9	32,0
Factor de sobrecarga (%)	110,4	110,8
Resistencia a la compresión (kPa)	92	94
Resistencia a la compresión (kPa) (densidad corregida 32 kg/m ³)	93	94
Brett - Muestra 2		
Densidad de llenado mínima (kg/m ³)	28,9	28,9
Índice de flujo 24 h	1,398	1,375
Desviación de la densidad media	1,93	1,22
Densidad moldeada (kg/m ³)	33,4	33,2
Factor de sobrecarga (%)	115,6	115,1
Resistencia a la compresión (kPa)	108	107
Resistencia a la compresión (kPa) (corregida para 32 kg/m ³ de densidad)	100	100
Lambda		
Valor a 10°C (mW/mK)		
Factor de sobrecarga (%): 110	19,56	19,59
Factor de sobrecarga (%): 115	19,67	19,80
Molde Jumbo		

Factor de sobrecarga (%)	115,1	115,5
Densidad moldeada (kg/m ³)	33,22	33,35
Expansión 6 min (mm)	10,0	6,0
Expansión corregida 6 min (mm)	10,0	5,8
Factor de sobrecarga (%)	115,1	114,9
Densidad moldeada (kg/m ³)	33,23	33,18
Expansión 7 min (mm)	9,4	5,2
Expansión corregida 7 min (mm)	9,3	5,2
Separación de agente de soplado a las 24 h	completa	poca

Ejemplo comparativo B y Ejemplo 23 (ejemplo de referencia)

Procedimiento de espumación y caracterización de las propiedades de la espuma

5 Se prepara una espuma de poliuretano flexible a partir de la formulación mostrada en la Tabla 3, utilizando 2,00 partes en peso del polioli híbrido de poliéster y poliéter del Ejemplo 14. Se prepara una segunda espuma utilizando procedimientos y condiciones idénticas, excepto que no contiene ninguno de los polioles híbridos de poliéster y poliéter del Ejemplo 14.

10 Los reactivos se mezclan en un vaso de plástico con un agitador a 2.000 RPM durante 5 segundos, luego se vierten en un molde de aluminio de 300 x 300 x 100 mm, calentado a 60°C y equipado con orificios de ventilación. El molde se trata previamente con un agente desmoldante KLUBER™ 41-2038. Las propiedades de la espuma resultante se miden de acuerdo con la norma ASTM 3574-03. El ajuste de la compresión registrada en % CD significa que la pérdida de espesor de las muestras se compara con la de las muestras bajo compresión. La fuerza de compresión al 50% de deflexión (CFD) se mide de acuerdo con el método de prueba Peugeot D-41-1003.

15 Los resultados mostrados en la Tabla 4 muestran que la adición del polioli híbrido de poliéster y poliéter como un extensor de cadena mejora la resistencia a la tracción de la espuma y la elongación de rotura, al tiempo que se mantienen otras propiedades físicas, especialmente los ajustes de compresión. Esto es importante para las espumas flexibles basadas en diisocianato de difenilmetano (MDI).

Tabla 3

Formulación	Ejemplo comparativo B	Ejemplo 23
Voranol CP 6001 (pbw)	100	100
Voranol CP 1421 (pbw)	2	2
Poliéster-poliéter híbrido o polioli del ejemplo 14 (pbw)	n/a	2
Agua (pbw)	3,5	3,5
Dietanolamina (pbw)	0,5	0,5
Niax A-1 (pbw)	0,05	0,05
Dabco 33 LV (pbw)	0,4	0,4
Tegostab B 8715 LF (pbw)	1,5	1,5
Specflex NE 112 (pbw)	95	95
Tiempo de desmoldeado (min)	6	6
Temperatura de moldeo (°C)	60	60
n/a indica no aplicable		

ES 2 719 589 T3

Table 4

Propiedad	Ejemplo comparativo B	Ejemplo 23
Densidad nuclear (kg/m ³)	49,2	48,5
Deflexión de fuerza de compresión al 50% (kPa)	7,7	7,3
Resistencia a la tracción (kPa)	69	101
Elongación (%)	75	103
Caudal de flujo (pies cúbicos por minuto)	2,0	2,6
Ajuste de compresión al 50% (%CD)	9	9,2
Ajuste de compresión al 75% (%CD)	8	9,4

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un poliol de poliéster y poliéter híbrido que comprende:
 - 5 hacer reaccionar un componente que contiene un grupo carboxilo y un componente epóxido en presencia de uno o más de un catalizador doble de cianuro metálico, un catalizador superácido, una sal metálica de un catalizador superácido y/o un catalizador de amina terciaria,
 - bajo condiciones tales que se forma un poliol híbrido de poliéster y poliéter, que tiene, como propiedades inducidas por la reacción, un índice de polidispersidad menor que 1,5, una insaturación menor que 0,01 meq/g y un índice de acidez menor que 2,0 mg/g como hidróxido de potasio,
 - donde
 - 10 el catalizador superácido y/o la sal metálica de un catalizador superácido están presentes en una cantidad en el intervalo de 10 y 10.000 partes por millón, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter,
 - donde el compuesto de epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos que tienen de 9 a 16 átomos de carbono, y sus combinaciones,
 - y
 - 15 el índice de polidispersidad se define como la relación de la masa molar ponderal en peso/masa molar ponderal en número, determinada por cromatografía de permeación en gel,
 - la insaturación se determina según la norma ASTM D4671, y
 - el índice de acidez se mide según el hidróxido de potasio en mg/g y se determina por valoración potenciométrica de una solución metanólica de la muestra con una solución de KOH metanólico estándar (0,01 N).
 - 20 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente que contiene un grupo carboxilo se selecciona de un ácido carboxílico; un semi-éster ácido; una mezcla o un producto de reacción de un poliol de poliéter, una amina secundaria o un aminoalcohol secundario o terciario, y un anhídrido de ácido policarboxílico; o una combinación de los mismos.
 - 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador doble de cianuro metálico está presente en una cantidad que varía de 10 a 10.000 partes por millón, basado en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter.
 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador superácido es el ácido trifluorometanosulfónico.
 5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en el que no se usa ningún catalizador de amina terciaria.
 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el componente de poliol híbrido de poliéster y poliéter incluye:
 - 30 (a) de 2 a 40 por ciento de un compuesto seleccionado de ácidos carboxílicos naturales y sintéticos, (poliéter) polioles, aminas secundarias, aminoalcoholes secundarios y terciarios, y sus combinaciones; y
 - (b) de 2 a 85 por ciento de un anhídrido de ácido policarboxílico seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácido policarboxílico aromáticos, alifáticos y aralifáticos;
 - o
 - 35 (c) de 4 a 90 por ciento de un compuesto seleccionado de ácidos carboxílicos naturales y sintéticos, en ausencia del anhídrido de ácido policarboxílico,
 - y de 10 a 96 por ciento de un compuesto epóxido seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de 1-octeno, epóxidos que tienen de 9 a 16 átomos de carbono, y sus combinaciones;
 - 40 estando todos los porcentajes en peso, basados en el peso del poliol híbrido de poliéster y poliéter.
 7. Un poliol híbrido de poliéster y poliéter formado por el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
 8. Un polímero de poliuretano preparado a partir de una formulación que comprende el poliol híbrido de poliéster y poliéter de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.