

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 113**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.06.2016 PCT/US2016/038426**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003748**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.06.2016 E 16736959 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3317322**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un poli(poliol de éter) usando un catalizador de DMC y adición continua de un iniciador**

30 Prioridad:

02.07.2015 US 201562188406 P

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

08.11.2019

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**MASY, JEAN-PAUL;
VILLA, CARLOS, M.;
BABB, DAVID, A.;
WESTON, JOHN, W. y
SOMASI, SWETA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 730 113 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de un poli(poliol de éter) usando un catalizador de DMC y adición continua de un iniciador

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento de preparación de poli(polioles de éter) usando un doble complejo doble de catalizador de cianuro metálico.

10 Los complejos dobles de catalizador de cianuro metálico (DMC) se conocen por ser catalizadores útiles para la polimerización de óxido de 1,2-propileno. Los complejos de catalizador de DMC tienen ciertas ventajas con respecto a los catalizadores de hidróxido de potasio más tradicionales. No es necesario eliminar los complejos de catalizador de DMC, en la mayoría de los casos, del producto polimerizado. Esto representa ahorros muy significativos en los costes de fabricación. Además, los complejos de catalizador de DMC generan un producto que tiene un bajo nivel de impurezas monofuncionales.

15 Una desventaja de los complejos de catalizador de DMC es la tendencia a producir una cantidad no deseada de material de peso molecular elevado, el cual, con frecuencia, consiste en dos fracciones distintas. Una fracción tiene pesos moleculares de aproximadamente un 20 % mayor que el peso molecular máximo (tal y como se determina por medio de cromatografía de permeabilidad), hasta aproximadamente 30.000; esta fracción puede constituir de un 1 % a un 15 % o más de la masa del polímero. La otra fracción es un material de peso molecular muy elevado (50.000 o más y con frecuencia 100.000 o más g/mol) que está presente en cantidades muy pequeñas pero no obstante no es significativo. La fracción de peso molecular muy elevado es un potente tensioactivo, y se sabe que interfiere con la producción de espuma de poliuretano a partir del producto de poli(poliol de éter).

20 Una forma de reducir la cantidad de material de peso molecular elevado es llevando a cabo la polimerización en un procedimiento semicontinuo, en el que el compuesto de iniciador y el óxido de propileno se añaden de forma continua a un reactor que contiene el catalizador activado. Dicho procedimiento se describe en las patentes de Estados Unidos 5.777.177 y 6.077.978. Desafortunadamente, este enfoque conduce al problema opuesto, es decir, la creación de una fracción significativa de material de bajo peso molecular. Este material de bajo peso molecular puede constituir de un 5 a un 15 % o más de la masa total del producto. El material de bajo peso molecular incluye poliéteres que tienen pesos moleculares de un 65 % o más del peso molecular máximo del material.

30 El material de bajo peso molecular provoca dificultades significativas en algunas aplicaciones. Dicha aplicación es la producción de espumas de poliuretano que usan como agente de expansión una mezcla de agua y determinados agentes de expansión físicos tales como ciclopentano. Resulta difícil formar una mezcla homogénea del polioliol, agua y un agente de expansión físico, en parte al menos porque el material de peso molecular bajo tiende a coalescer con el agua y formar una fase separada. El presente problema no se aprecia cuando se prepara el poli(poliol de éter) usando catalizadores de hidróxido de potasio. En ese caso, el poli(poliol de éter), el agua y los agentes de expansión físicos forman una mezcla homogénea y por ello estos componentes se pueden mezclar para formar una composición de "lado-B" formulada que se puede almacenar y transportar. Debido al problema de compatibilidad, las mezclas correspondientes en las cuales el poli(poliol de éter) es un polioliol basado en DMC tienden a la separación de fases.

Se desea un procedimiento para la preparación de un poli(poliol de éter) que tiene un peso molecular altamente controlado y en particular, como máximo, únicamente una pequeña cantidad tanto de material de peso molecular elevado como de material de peso molecular bajo.

40 La presente invención es, en un aspecto, un procedimiento de preparación de un producto de poli(poliol de éter), que comprende:

- 45 a) activar un complejo de catalizador de DMC en presencia de un i) un iniciador alcoxilado que tiene un peso equivalente de hidroxilo de un 50 a un 100 % del peso equivalente de hidroxilo del producto de poli(poliol de éter) y ii) hasta un 10 % en peso, basado en el peso de iniciador alcoxilado, de óxido de 1,2-propileno;
- b) alimentar de forma continua un óxido de alquileo que contiene al menos un 50 % en peso de óxido de 1,2-propileno al catalizador de DMC activado en condiciones de polimerización,

50 en el que partiendo del comienzo de la etapa b), se alimenta de forma continua un iniciador de bajo peso molecular equivalente al catalizador de DMC activado en condiciones de polimerización, la alimentación del iniciador de peso molecular bajo se continua hasta completar un 80 a un 95 % en peso de alimentación de óxido de alquileo en la etapa b) y posteriormente se interrumpe la alimentación del iniciador de peso molecular bajo al tiempo que se continúa la alimentación de óxido de alquileo, en el que el peso total del iniciador de peso molecular bajo añadido en la etapa b) es de un 0,2 a un 25 % en peso del óxido de alquileo añadido en la etapa b), en el que el iniciador de peso molecular bajo es uno o más compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo menor de un 50 % del correspondiente al producto.

55 El presente procedimiento produce un poli(poliol de éter) que tiene un intervalo de peso molecular especialmente estrecho, con como máximo únicamente una pequeña cantidad de material de peso molecular elevado y una pequeña cantidad de material de peso molecular bajo como se define en las presentes reivindicaciones.

Sorprendentemente, el poli(poliol de éter) exhibe buena compatibilidad con los agentes de expansión físicos, en particular con agentes de expansión de hidrocarburo tales como ciclopentano y con agua, y puede compatibilizarse con agua y esos agentes de expansión de manera efectiva. De este modo, los sistemas formulados que contienen el poliol, el agente de expansión físico y agua tienden a resistir la separación de fases y exhiben escasa coalescencia del agua, si es que exhiben alguna. En este sentido, el poli(poliol de éter) preparado en el procedimiento de la presente invención se comporta de manera muy similar a aquellos formados usando hidróxido de potasio como el catalizador de polimerización.

La invención también es un poli(poliol de éter) formado en el procedimiento de la invención.

Además, la invención también es una composición de poliol formulada que incluye un poli(poliol de éter) preparado en el procedimiento de la invención, agua y de un 5 a un 40 % en peso, basado en el peso de la composición de poliol formulada, de al menos un agente de expansión físico. La invención es, en otro aspecto, una espuma de poliuretano preparada por medio de combinación de una composición de poliol formulada con al menos un poliisocianato y curado de la composición resultante para producir una espuma de poliuretano.

La figura se superpone a los gráficos de cromatografía de permeabilidad de gel para dos polioles formados de acuerdo con la invención, y dos polioles comparativos.

Los complejos de catalizador de cianuro de metal doble apropiados incluyen los descritos, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos N.º 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813. Algunos catalizadores de DMC apropiados pueden venir representados por la fórmula



en la que M y M³ son cada uno metales; M¹ es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo diferente de cianuro que coordina con el ion M¹; M² es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro; r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal M³_xA_y, y n es cero o un número entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes de formación de complejos neutros tales como t-butanol que, con frecuencia, están presentes en el complejo de catalizador de DMC.

M y M³ son cada uno de ellos preferentemente un ion metálico seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en Zn²⁺, Fe²⁺, Co⁺²⁺, Ni²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al⁺³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, La³⁺ y Cr³⁺, prefiriéndose Zn²⁺.

M¹ y M² son preferentemente Fe³⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Ir³⁺, Ni²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺. Entre los anteriores, se prefieren más aquellos en el estado de oxidación más tres como el metal M¹ y M². Co⁺³ y Fe⁺³ son incluso más preferidos y Co⁺³ es el más preferido.

Los aniones A apropiados incluyen, pero sin limitarse a, haluros tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato tal como metanosulfonato, un arilenosulfonato tal como p-toluensulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato C₁₋₄. Se prefiere especialmente cloruro.

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

Un tipo apropiado de DMC apropiado es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc como se describe en, por ejemplo, en cualquiera de las patentes de Estados Unidos N.º 3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813. Un tipo especialmente preferido de catalizador de DMC se compleja con t-butanol.

La cantidad de complejo de catalizador DMC generalmente se expresa en términos de partes en peso de metales en el catalizador por partes por millón en peso del producto. Una cantidad apropiada es, por ejemplo, de 5 a 500 partes por millón, especialmente de 5 a 200 partes por millón, de 5 a 100 partes por millón o de 5 a 50 partes por millón de producto.

Únicamente es necesario que una parte del complejo de catalizador de DMC esté presente en la etapa de activación. Por ejemplo, de un 5 a un 50 % en peso de la cantidad total de catalizador de DMC puede estar presente en la etapa de activación. En tales casos, se alimenta el catalizador DMC restante durante todo o parte de la alimentación de óxido de alquileño en la etapa b) del procedimiento.

Si se desea, la polimerización catalizada por DMC se puede llevar a cabo en presencia de un compuesto de MG3-15LA tal y como se describe en el documento WO 2012/091968.

En el procedimiento de la invención, se activa el complejo de catalizador de DMC en presencia de un i) un iniciador alcoxilado que tiene un peso equivalente de hidroxilo de un 50 a un 100 % del peso equivalente de hidroxilo del producto de poli(poliol de éter) y ii) hasta un 10 % en peso, basado en el peso de iniciador alcoxilado, de óxido de 1,2-

propileno. Una cantidad preferida es de un 0,5 a un 10 % en peso, una cantidad más preferida es de un 2 a un 10 % en peso, y una cantidad aún más preferida es de un 5 a un 10 % en peso de óxido de 1,2-propileno basado en el peso del iniciador alcoxilado.

5 El iniciador alcoxilado se caracteriza por tener uno o más grupos hidroxilo alifáticos. Puede tener, por ejemplo, 2, 3, 4, 5, 6 o más grupos de hidroxilo alifáticos, pero los iniciadores alcoxilados preferidos tienen 2 o 3 de dichos grupos. El iniciador alcoxilado se produce por medio de polimerización de uno o más óxidos de alquileo sobre un compuesto de iniciador. El(los) óxido(s) de alquileo usado(s) para preparar el iniciador alcoxilado preferentemente es(son) óxido de propileno por sí mismo o una mezcla de un 50 % en peso de más de óxido de propileno y, por consiguiente, hasta un 50 % en peso de óxido de etileno. El iniciador alcoxilado tiene un peso equivalente de hidroxilo al menos un 50 %
10 del correspondiente al producto del procedimiento de la invención, y puede tener un peso equivalente de hidroxilo de hasta un 100 % del correspondiente a dicho producto. Un iniciador alcoxilado preferido es un homopolímero de óxido de propileno que tiene un peso equivalente de hidroxilo de un 50 a un 100 %, más preferentemente de un 65 a un 100 %, del correspondiente al producto. Un iniciador alcoxilado especialmente preferido es un homopolímero de óxido de propileno que tiene 2 o 3 grupos hidroxilo y un peso equivalente de hidroxilo de 150 a 250. Todos los pesos moleculares y pesos equivalentes descritos en la presente memoria son pesos moleculares promedios en número a menos que se indique lo contrario.

La etapa de activación del catalizador se lleva a cabo sometiendo una mezcla que contiene el catalizador de DMC, el iniciador alcoxilado y óxido de 1,2-propileno a condiciones de polimerización durante un tiempo tal que dé lugar al comienzo de la polimerización. Normalmente, existe cierto período de tiempo de inactividad durante el cual se aprecia
20 escasa o nula polimerización. Esto viene seguido del comienzo de una polimerización rápida y el consumo de óxido de propileno. el consumo de óxido de propileno con frecuencia queda evidenciado por una disminución de la presión en el reactor.

Tras la activación del catalizador, se alimentan el óxido de alquileo y el iniciador de bajo peso molecular en el catalizador activado en condiciones de reacción.

25 El óxido de alquileo contiene al menos un 50 %, preferentemente al menos un 75 % y más preferentemente al menos un 90 %, de óxido de 1,2-propileno, y puede contener hasta un 100 % de óxido de propileno en peso. Pueden estar presentes otros óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de tetrametileno y similares. Entre los otros óxidos de alquileo, se prefiere óxido de etileno, si está presente cualquier otro óxido de alquileo. El óxido de etileno puede constituir hasta un 50 %, hasta un 25 % o hasta un 10 % del óxido de alquileo, en peso. El óxido de etileno y el óxido de 1,2-propileno pueden constituir de forma conjunta de un 98 a un 100 % en peso de óxido de alquileo. La composición de óxido de alquileo puede mantenerse constante durante la alimentación, o puede variar si se desea. En algunas realizaciones, por ejemplo, puede aumentar la proporción de óxido de etileno al final de la alimentación, para aumentar la proporción de grupos hidroxilo primarios del producto.

35 El iniciador de bajo peso molecular es uno o más compuestos que tienen al menos dos, preferentemente de 2 a 4, grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo menor de un 50 % del correspondiente al producto. El peso equivalente de hidroxilo del iniciador de peso molecular bajo puede ser, por ejemplo, de aproximadamente 9 a 500, preferentemente de 9 a 125 y, más preferentemente, de 9 a 75. El iniciador puede ser, por ejemplo, uno o más de agua, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4- butanodiol, 1,6- hexano diol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, eritritol y similares. El iniciador puede ser un propoxilato y/o etoxilato de cualquiera de los iniciadores mencionados en la frase anterior. Los iniciadores especialmente preferidos son dipropilenglicol, dietilenglicol, glicerina y/o trimetilolpropano.

Las condiciones de polimerización incluyen una temperatura elevada. La temperatura de polimerización es típicamente al menos 80 °C y hasta aproximadamente 180 °C. Una temperatura preferida es de 120 a 160 °C. Normalmente, la reacción de polimerización se lleva a cabo a presión superatmosférica, pero puede llevarse a cabo a presión atmosférica o incluso a presiones subatmosféricas.

Las cantidades totales de óxido de alquileo e iniciador de bajo peso molecular que se alimentan definen la "relación en peso" del procedimiento, es decir, la relación de peso equivalente de hidroxilo del producto dividido entre el peso equivalente de hidroxilo del iniciador de peso molecular bajo. La relación de formación se puede expresar como $1 + W_{\text{óxido}}/W_{\text{iniciador}}$, donde $W_{\text{óxido}}$ es el peso de óxido de alquileo alimentado a la reacción y $W_{\text{iniciador}}$ es el peso del iniciador alimentado a la reacción. Por lo tanto, las cantidades totales de óxido de alquileo e iniciador de peso molecular bajo que se alimentan se escogen de forma conjunta para obtener la relación de formación deseada y, por tanto, el peso equivalente de hidroxilo deseado del producto. La relación en peso puede ser tan pequeña como aproximadamente 2 y tan grande como 500. En algunas realizaciones, la relación de formación es de 5 a 10, para producir un producto de poli(poliol de éter) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de, por ejemplo, de 300 a 1000.
55 En otras realizaciones, la relación de formación es de 10:1 a 100:1, para producir un producto de poli(poliol de éter) que tiene un peso equivalente de hidroxilo de, por ejemplo, de 1050 a 6000.

Las tasas absolutas a las cuales se alimentan el óxido de alquileo y el iniciador, en el sentido más general, se escogen de forma que se mantenga el control de las temperaturas y presiones de reacción dentro de los límites operacionales del equipo. Generalmente, es preferible controlar la tasa de alimentación de óxido de alquileo de manera que la

cantidad de óxidos que no han reaccionado en el recipiente de reacción se mantenga durante la alimentación de óxido de alquileno en un nivel razonable, tal como hasta un 10 % en peso, preferentemente de 1 a 6 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 4 % en peso y aún más preferentemente de un 1 a un 2 % en peso. El óxido de alquileno se puede alimentar bajo demanda durante esta etapa, por medio de la introducción de la mezcla de óxido a medida que se consume, para mantener la presión del reactor constante durante esta etapa.

El óxido de alquileno se puede alimentar, por ejemplo, durante un período de 30 minutos a 5 horas. En algunas realizaciones específicas, el óxido de alquileno se alimenta durante un período de 1 a 4 horas, o un período de 1,5 a 4 horas.

Se añade un iniciador de peso equivalente bajo durante un período de tiempo corto, de forma que todo el iniciador de peso equivalente bajo se añade en el tiempo en el que se haya añadido de un 80 a un 95 % en peso del óxido de alquileno. Es preferible añadir todo el iniciador de peso equivalente bajo en un tiempo en el que se haya añadido de un 80 a un 92 %, más preferentemente de un 81 a un 90 %, del óxido de alquileno. Las tasas de adición promedio relativas de iniciador de peso molecular bajo y óxido de alquileno, durante el período de tiempo del iniciador de bajo peso molecular, se pueden expresar como

$$\frac{\text{tasa}_o}{0,95 (B_r - 1)} \leq \text{tasa}_s \leq \frac{\text{tasa}_o}{0,8 (B_r - 1)} \quad (I)$$

donde tasa_o es la tasa promedio de adición de óxido de alquileno en peso por unidad de tiempo; B_r es la relación de formación y la tasa_s es la tasa promedio de adición de iniciador en peso por unidad de tiempo. $B_r - 1$ es el peso total de alimentación de óxido de alquileno dividido entre el peso total de alimentación de iniciador. En algunas realizaciones, las tasas instantáneas de adición de iniciador y óxido de alquileno durante la adición del iniciador de bajo peso equivalente es tal que se mantiene la tasa_s dentro del intervalo definido por la ecuación anterior I.

Las tasas de alimentación de óxido de alquileno e iniciador de peso equivalente bajo puede ser cada una de ellas constantes durante los tiempos respectivos en que se alimentan, o cada una de ellas puede variar. Si las tasas de alimentación varían durante el tiempo en el que se alimenta el iniciador de peso equivalente bajo, de nuevo es preferible mantener tasas relativas de adición instantánea como se define en la ecuación 1.

Durante el tiempo en el que se alimentan el óxido de alquileno y el iniciador de peso equivalente bajo, se pueden alimentar individualmente o en forma de mezcla pre-conformada. El uso de una mezcla pre-conformada permite mantener fácilmente una relación constante de óxido de alquileno con respecto al iniciador, durante el tiempo en el que se alimenta el iniciador, en particular en los casos en los que la tasa de adición de óxido de alquileno no es constante, tal como puede ser el caso en el que se alimenta el óxido de alquileno bajo demanda.

Una vez que se ha añadido de un 80 a un 95 % de óxido de alquileno, se interrumpe la alimentación del iniciador de peso equivalente bajo, y posteriormente se alimenta el resto de óxido de alquileno a la reacción en condiciones de polimerización. La tasa de alimentación durante esta etapa es preferentemente tal que el contenido de óxido que no ha reaccionado permanece en los intervalos mencionadas anteriormente, hasta completarse la alimentación de óxido de alquileno.

Una vez completada la alimentación de óxido de alquileno, se puede digerir la mezcla de reacción para completar la reacción de los óxidos de alquileno. No se lleva a cabo adición posterior de óxidos de alquileno durante o después de la etapa de digestión. La digestión incluye la exposición continuada de la mezcla de reacción a condiciones de polimerización en presencia del complejo de catalizador de DMC para polimerizar la mayoría de la totalidad de los óxidos de alquileno restantes. La cantidad de óxidos de alquileno que no han reaccionado se puede reducir en esta etapa hasta, por ejemplo, menos de un 2 %, menos de un 1 % o menos de un 0,5 % en peso.

El producto resultante se puede procesar si se desea por medio de la separación de óxidos que no han reaccionado e impurezas. Se pueden retirar los residuos de catalizador del producto si se desea, aunque es preferible dejarlos con el producto.

El poli(poliol de éter) producido en el procedimiento anterior tiene un peso equivalente de hidroxilo de 300 a 6000. En realizaciones específicas, el peso equivalente de hidroxilo es de 300 a 1000, de 500 a 6000, de 500 a 2000, o de 1000 a 1800. El poli(poliol de éter) tiene una funcionalidad nominal de hidroxilo (número de grupos de hidroxilo por molécula) igual al número promedio de grupos hidroxilo por molécula del(de los) compuesto(s) de iniciador. Como se sabe bien, la funcionalidad real del poli(poliol de éter) (es decir, el número promedio real de grupos hidroxilo por molécula) es menor que la funcionalidad nominal debido a determinadas reacciones secundarias que tienen lugar durante el procedimiento de polimerización. Cuando se polimeriza el óxido de propileno, la reacción secundario predominante que afecta a la funcionalidad es una isomerización de óxido de propileno hasta alcohol propenílico o alcohol alílico. El alcohol propenílico o alcohol alílico funcionan entonces como un iniciador monofuncional sobre el cual es posible polimerizar óxido de propileno y óxido de etileno para formar especies monofuncionales cuya presencia reduce la funcionalidad promedio del producto. Debido a que estas especies monofuncionales tienen un grupo alilo propenilo

terminal, que es insaturado, se puede medir la cantidad de especies insaturadas en el producto como indicativo de la cantidad de especies monofuncionales. El copolímero aleatorio de la invención no tiene más de 0,01 miliequivalentes de insaturación por gramo de copolímero. Es posible que la cantidad de insaturación terminal no sea mayor de 0,007 meq/g o no sea mayor de 0,004 meq/g.

- 5 Un poli(poliol de éter) preparado de acuerdo con la invención tiene, como máximo, una pequeña cantidad de material de bajo peso molecular y una pequeña cantidad de material de peso molecular elevado. El poli(poliol de éter) en algunas realizaciones contiene menos de un 5 % en peso, menos de un 2 % en peso o menos de un 1 % en peso, de moléculas que tienen pesos moleculares de 65 % o menos del peso molecular máximo, por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC). El peso molecular máximo es el máximo de la curva de peso molecular GPC. En algunas realizaciones, el poli(poliol de éter) además contiene menos de un 5 % en peso, menos de un 2 % en peso o menos de un 1 % en peso, de moléculas que tienen pesos moleculares de 140 % o menos del peso molecular máximo por medio de GPC.

15 El poli(poliol de éter) resulta útil como material de partida para la preparación de poliuretanos. Los procedimientos de fabricación de poliuretanos a partir de poli(polioles de éter) se conocen bien en la técnica. Los poliuretanos se preparan haciendo reaccionar el poli(poliol de éter), por sí mismo o junto con otros compuestos reactivos de isocianato, con uno o más compuestos de poliisocianato. Un poli(poliol de éter) preparado de acuerdo con la presente invención es útil en la preparación de una amplia variedad de productos de poliuretano que incluyen, espuma de poliuretano flexible, elastómeros de poliuretano microcelulares, elastómeros de no celulares, espumas de poliuretano rígidas y poliuretanos estructurales. El peso equivalente de hidroxilo y la funcionalidad del poli(poliol de éter) están seleccionados en cada caso de acuerdo con los requisitos de la aplicación particular.

20 El poli(poliol de éter) de la invención exhibe buena capacidad para compatibilizar el agua con determinados agentes de expansión físicos, en particular agentes de expansión de hidrocarburo tales como ciclopentano. Esto es a diferencia de los poli(polioles de éter) preparados en los procedimientos previos catalizador por DMC formados con adición continua de iniciador, que compatibilizan de forma pobre el agua y los agentes de expansión físicos. A este respecto, el poli(poliol de éter) de la invención se comporta de manera similar a los preparados usando catalizadores de hidróxido de potasio.

25 Por lo tanto, la invención también es una composición de poliol formulada que incluye un poli(poliol de éter) preparado en el procedimiento de la invención, agua y de un 5 a un 40 % en peso, basado en el peso de la composición de poliol formulada, de al menos un agente de expansión físico.

30 En la composición de poliol formulada:

- a) el poli(poliol de éter) de la invención puede constituir al menos un 5 %, al menos un 10 % o al menos un 20 % del peso total de la composición de poliol formulada, y hasta un 94,5 %, hasta un 80 %, hasta un 50 % o hasta un 25 % del peso total del mismo;
- 35 b) el agua puede constituir de un 0,5 a un 6 %, preferentemente de un 1 a un 5 % y más preferentemente de un 1,5 a un 4 % del peso total de la composición de poliol formulada;
- c) el agente de expansión físico puede ser, por ejemplo, un clorocarburo, un fluoroclorocarburo o un hidrofluorocarburo que tiene hasta 6 átomos de carbono, o un hidrocarburo que tiene de 3 a 8, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono. Un agente de expansión físico preferido incluye o está constituido por ciclopentano;
- 40 d) la composición de poliol formulada puede contener uno o más de otros compuestos adicionales reactivos con isocianato además del poli(poliol de éter) de la invención. Si está presente, estos pueden constituir, por ejemplo, del 1 al 89 %, del 10 al 89 %, de un 25 a un 85 %, o de un 50 a un 85 % del peso total de la composición de poliol formulada.

45 Los compuestos reactivos de isocianato adicionales son materiales que tienen dos o más, preferentemente 2 o más, grupos reactivos de isocianato por molécula. Estos grupos reactivos de isocianato pueden ser, por ejemplo, hidroxilo, amino primario o secundario, tiol u otros grupos que tienen un hidrógeno activo de acuerdo con el ensayo de Zerewitnoff bien conocido. Los compuestos adicionales reactivos con isocianato pueden incluir uno o más de:

- a) un poli(poliol de éter), diferente del producido de acuerdo con la invención, que nominalmente tiene de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 151 a 6000;
- 50 b) un poli(poliol de éter) que tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo de 151 a 6000;
- c) un agente de reticulación, por medio del cual se hace referencia a uno o más compuestos que tienen al menos tres grupos hidroxilo, grupo amino primario y/o amino secundario, y un peso equivalente per de hasta 150, preferentemente hasta 100 y más preferentemente hasta 75 per número combinado de hidroxilo, hidrógenos de amino primario y amino secundario. El peso equivalente del agente de reticulación es el peso molécula promedio expresado en peso dividido entre el número total de grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno de amina. Los ejemplos de agentes de reticulación incluyen trimetilolpropano, trimetiloleetano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trietanolamina, dietanolamina, otros aminoalcoholes que tienen un peso equivalente de hasta 150, dietilen triamina, trietilen pentamina, y similares.
- 55 d) un prolongador de cadena, por el que se entiende uno o más compuestos que tienen exactamente dos grupos

5 hidroxilo y/o grupos de amina primaria o secundaria, y un peso equivalente per de hasta 150, preferentemente de hasta 100 y más preferentemente de hasta 75. El peso equivalente del prolongador de cadena es el peso molécula dividido entre el número total de grupos hidroxilo y átomos de hidrógeno de amina. Los ejemplos de prolongadores de cadena incluyen etilen glicol, 1,2-propano diol, 1,3-propano diol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripopilenglicol, etilen diamina, dietiltoluen diamina, isoforona diamina, ciclohexanodimetanol, di(aminometil)ciclohexano y similares.

10 En una composición de polioliol formulada útil para la preparación de espuma de poliuretano rígida, el poli(polioliol de éter) de la invención puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 350 a 1200, especialmente de 350 a 750, y una funcionalidad nominal de hidroxilo de 2 a 4, preferentemente de 2 o 3. Un poli(polioliol de éter) específico de la invención tiene una funcionalidad nominal de 2 y un peso equivalente de hidroxilo de 350 a 750. En dicha composición de polioliol formulada, el poli(polioliol de éter) de la invención puede constituir de un 5 a un 25 % del peso total de la composición de polioliol formulada. Dicha composición de polioliol formulada además preferentemente contiene de uno a un 85 % en peso de uno o más compuestos adicionales reactivos con isocianato. Al menos uno de dichos materiales adicionales reactivos con isocianato tiene un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 200 y una funcionalidad nominal de hidroxilo de al menos 3. Preferentemente, el agente de expansión físico es un hidrocarburo y más preferentemente contiene o está constituido por ciclopentano.

15 Una composición de polioliol formulada que contiene un poli(polioliol de éter) de la invención puede incluir además uno o más catalizadores y tensioactivos tal y como se describe a continuación.

20 Los poliuretanos se producen haciendo reaccionar el poli(polioliol de éter) con un poliisocianato orgánico. El poliisocianato contiene al menos 2 grupos isocianato por molécula. Preferentemente, el poliisocianato contiene hasta 4 grupos isocianato por molécula. El(los) compuesto(s) de poliisocianato puede(n) tener, por ejemplo, un promedio de 2 a 4 o de 2,3 a 3,5 grupos isocianato por molécula. Preferentemente, el poliisocianato tiene un peso equivalente de isocianato de 80 a 250, más preferentemente de 80 a 200 y aún más preferentemente, de 80 a 150. Los grupos isocianato pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, pero en general se prefieren poliisocianatos aromáticos.

25 Entre los compuestos de poliisocianato aromáticos útiles están diisocianato de m-fenileno, tolueno-2,4- diisocianato, tolueno-2,6- diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-bifenileno, metano-4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetilfenilo, trisocianato de 4,4',4"-trifenil metano, poli(polifenilisocianato de metileno) (PMDI), tolueno-2,4,6-trisocianato y 4,4'-dimetilfenilmetano-2,2'-5,5'-tetraisocianato. Los poliisocianatos aromáticos modificados que contienen uretano, urea, biuret, carbodiimida, uretonimina, alofanato u otros grupos formados por medio de reacción de grupos isocianato también resultan útiles. Un poliisocianato aromático preferido es MDI o PMDI (o una mezcla de los mismos que comúnmente se denomina "MDI polimérico" y los denominados productos "líquidos MDI" que son mezclas de MDI y derivados de MDI que tienen engarces biuret, carbodiimida, uretoimina y/o alofanato. Otro poliisocianato aromático preferido es diisocianato de tolueno (TDI), en particular una mezcla de un 60 a un 90 % del isómero-2,4 y de un 10 a un 40 % del isómero-2,6.

30 Los ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos incluyen diisocianato de ciclohexano, 1,3- y/o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1-metil-ciclohexano-2,4-diisocianato, 1-metil-ciclohexano-2,6-diisocianato, diisocianato de metilén dicitlohexano, diisocianato de isoforona y diisocianato de hexametileno.

35 La cantidad de poliisocianato puede estar seleccionada para proporcionar un índice de isocianato de 60 a 500, más preferentemente de 70 a 250 e incluso más preferentemente, de 70 a 150. El índice de isocianato es 100 veces la relación de los grupos isocianato con respecto a los grupos reactivos con isocianato por medio de los reactivos de formación de poliuretano. Se considera que el agua el grupo de amina primaria tienen dos grupos reactivos con isocianato para los fines de cálculo del índice de isocianato.

40 Generalmente, la reacción de formación de poliuretano se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador para la reacción de un alcohol con un grupo isocianato. Los catalizadores apropiados incluyen, por ejemplo, aminas terciarias, amidinas cíclicas, fosfinas terciarias, diversos quelatos de metal, sales ácidas de metal, bases fuertes, diversos alcoholatos de metal y fenolatos y sales de metal de ácidos orgánicos. La mayoría de los catalizadores para la reacción de isocianato-alcohol también catalizan la reacción entre agua y los grupos isocianato en mayor o menor alcance. Es preferible usar uno o más catalizadores que catalizan de manera efectiva las reacciones tanto de alcohol-isocianato como de agua-isocianato, o al menos un catalizador que sea efectivo para la reacción de alcohol-isocianato y al menos un catalizador que sea efectivo para la reacción de agua-isocianato.

45 El catalizador puede ser o incluir uno o más catalizadores de estaño tales como cloruro estánnico, cloruro estannoso, octoato estannoso, oleato estannoso, dilaurato de dimetilestaño, dilaurato de dibutilestaño, ricinoleato de estaño y otros compuestos de estaño de fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, en la que R es alquilo o arilo y n es de 0 a 18 y similares. Otros catalizadores de estaño útiles incluyen mercaptidas de dialquilo estaño tales como dioctilestañomercaptida, dibutilestañomercaptida y mercaptida de dibutilestaño.

Los ejemplos de otros catalizadores que contienen metal son sales de bismuto, cobalto y cinc.

Los ejemplos de catalizadores de amina terciaria incluyen: trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina,

N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo-2,2,2-octano, bis(dimetilaminoetil)éter (DMEE), trietilendiamina y dimetilalquilaminas en las que el grupo alquilo contiene de 4 a 18 átomos de carbono. Los catalizadores de amidina útiles incluyen 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno. El catalizador de amina puede ser un tipo no emisivo que contiene uno o más grupos hidroxilo o amino reactivos con isocianato, tales como los comercializados por Air Products con los nombres comerciales de Dabco™ RP202, Dabco™ NE1070, Dabco™ NE1909 y similares.

Si se ha de preparar un poliuretano de espuma, generalmente es preferible llevar a cabo la reacción de formación del poliuretano en presencia de un tensioactivo de estabilización de espuma. El tensioactivo de estabilización de espuma contribuye a estabilizar las burbujas de gas producidas durante el procedimiento de formación de espuma hasta que el polímero se ha curado. Se puede usar una amplia diversidad de tensioactivos de silicona, tal como los usados comúnmente en la preparación de espumas de poliuretano, para preparar las espumas con los polioles poliméricos o dispersiones de la presente invención. Los ejemplos de tensioactivos de silicona se encuentran comercialmente disponibles con los nombres comerciales Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Nixax™ (GE OSi Silicones) y Dabco™ (Air Products and Chemicals).

Además de los ingredientes anteriores, se puede llevar a cabo la reacción de formación de poliuretano en presencia de uno o más ingredientes opcionales tales como colorantes, biocidas, antioxidantes, conservantes, partículas de carga, fibras de refuerzo y similares. Cualquiera o la totalidad de estos pueden estar ausentes de la mezcla de reacción.

La reacción de los reaccionantes de formación de poliuretano se lleva a cabo, en general, simplemente por medio de mezcla de los materiales de partida y permitiendo la reacción de los mismos. En la mayoría de los casos, la reacción transcurre espontáneamente incluso a temperatura ambiente, y en algunas realizaciones la mezcla de los ingredientes reactivos de isocianato con los poliisocianatos se lleva a cabo con diversos ingredientes a aproximadamente temperatura ambiente, tal como de 15 a 35 °C y la mezcla resultante se deja reaccionar posteriormente sin calentamiento adicional. Como alternativa, se pueden precalentar uno o más de los diversos ingredientes hasta una temperatura de, por ejemplo 35 a 80 °C, antes de la combinación con los otros ingredientes para producir la espuma. En otras realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura de, por ejemplo, de 35 a 80 °C, después de formarse para contribuir al curado. En otras realizaciones más, se introduce la mezcla de reacción en un molde que se precalienta hasta una temperatura de 35 a 80 °C y se permite el curado en el molde sin aplicación adicional de calor.

Se puede preparar la espuma en un procedimiento de crecimiento libre (bloque) o un procedimiento de moldeo. En un procedimiento de crecimiento libre, se introduce la mezcla de reacción en un recipiente abierto y se permite la expansión en al menos la dirección vertical sin restricción o únicamente bajo restricción mínima (tal como el peso de una película polimérica). En un procedimiento industrial de espuma en bloque, se forma la mezcla de reacción de manera continua uniendo los diversos ingredientes individualmente o en dos o más subcombinaciones a un cabezal de mezcla, donde se mezclan y suministran de forma continua a un canal en el que la mezcla de reacción se expande y experimenta curado.

En un procedimiento de moldeo de espuma flexible, se mezclan diversos ingredientes o diversas subcombinaciones de los mismos y se introducen en un molde, y se curan en el molde cerrado. La cantidad de mezcla de reacción introducida en el molde es tal que tras la expansión y el curado, el molde se rellena y la densidad de la espuma producida es de 24 a 60 kg/m³. El molde se puede precalentar para evitar los efectos de pérdida de calor. En el denominado procedimiento de "moldeo en frío", opcionalmente se precalienta el molde hasta 35 a 80 °C, preferentemente de 40 a 60 °C, y el curado tiene lugar en el molde sin calentamiento adicional del mismo. En un procedimiento de moldeo en caliente, el molde se puede precalentar o no, y posteriormente se introduce la mezcla de reacción, el molde se calienta externamente (tal como en un horno) hasta una temperatura de 35 °C a 80 °C, preferentemente de 50 a 80 °C hasta que la mezcla de reacción experimenta curado al menos de forma suficiente para formar una espuma estable que se puede desmoldar sin daño permanente.

La espuma rígida de poliuretano se puede preparar en un procedimiento de moldeo o en bloque como se ha descrito con anterioridad. Para formar el aislamiento térmico en electrodomésticos tales como frigoríficos, congeladores, refrigeradores y otros dispositivos, se colocan las paredes internas y externas de forma que la cavidad a rellenar se forme entre las paredes, y se suministra la formulación de espuma en el interior de la cavidad donde crece y experimenta curado para formar una capa de aislamiento de espuma.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención pero no se pretende que limiten el alcance de la misma. Todos los porcentajes y partes están en peso a menos que se indique lo contrario.

En los siguientes ejemplos:

55 Ejemplos 1-2 y Muestras Comparativas A y B

Se preparan los Ejemplos 1 y 2 y las Muestras Comparativas A y B en una operación individual. Se introducen, en un reactor de 10 l, dipropileno glicol propoxilado de peso equivalente 360 y suficiente complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc para proporcionar 30 ppm de catalizador basado en el peso final del producto. Se calienta

5 el reactor a 130 °C, se agita y se purga a 30 mbar (3 kPa) de presión real con nitrógeno. Se alimenta óxido de 1,2-propileno (PO) (aproximadamente un 2 % en peso, basado en el peso de dipropilen glicol propoxilado de peso equivalente 360) en el reactor. Se controla la presión del reactor y cuando disminuye la presión, se alimentan 270 g de óxido de propileno en 10 minutos para garantizar que el catalizador se ha activado. Posteriormente, se alimentan linealmente óxido de propileno (3377 g) y propilen glicol (123 g) en el reactor en una relación en peso de 96,4/3,6 durante un período de 130 minutos. Se mantiene el nivel de óxido que no ha reaccionado en el reactor durante estas y posteriores adiciones en un 1-2 % en peso. Se recoge una muestra de los contenidos del reactor tan pronto como se completa la co-alimentación de óxido de propileno y propilen glicol. La presente muestra se designa como Muestra Comparativa A. La distribución de peso molecular de la presente muestra viene representada como la línea A en la Figura. Se continúa la alimentación de óxido de propileno sin co-adición auxiliar de propilen glicol, de nuevo manteniendo el nivel de óxido que no ha reaccionado en 1-2 % en peso. Se recogen las muestras del reactor tras añadir 400 g (Ej. 1) y 800 g (Ej. 2) de óxido de propileno. Se recoge una muestra final (Muestra Comparativa B) tras alimentar 1200 g de óxido de propileno y se digieren posteriormente los contenidos del reactor durante 20-30 minutos para consumir los monómeros residuales. Las distribuciones de peso molecular de los Ejemplos 1 y 2 y la Muestra Comparativa B se muestran en las líneas 1, 2 y B, respectivamente, en la Figura.

20 En la Muestra Comparativa A, se co-alimenta un 100 % de la alimentación de óxido de propileno (excepto la pequeña cantidad usada para activar el catalizador) con el iniciador. Como se puede observar en la Figura, esto genera un producto en el que el material de peso molecular elevado esencialmente se elimina, pero se produce una cantidad significativa de material de bajo peso molecular (es decir, la fracción a la izquierda de la línea vertical que indica un peso molecular de un 65 % del peso molecular máximo).

25 En el Ejemplo 1, se alimenta un 89 % del óxido de propileno durante la co-alimentación de óxido de propileno/propilen glicol, y se alimenta un 11 % de óxido de propileno una vez que se interrumpe la co-alimentación de propilen glicol. La cantidad de cada material de peso molecular bajo y peso molecular elevado es muy pequeña. En el Ejemplo 2, se alimenta un 81 % del óxido de propileno durante la co-alimentación de óxido de propileno/propilen glicol, y se alimenta un 19 % de óxido de propileno una vez que se interrumpe la co-alimentación de propilen glicol. De nuevo, únicamente se forman pequeñas cantidades de material de peso molecular elevado y bajo.

30 En la Muestra Comparativa B, únicamente un 74 % del óxido de propileno se alimenta antes de interrumpir la co-alimentación de propilen glicol. La presente muestra tiene una fracción pronunciada de peso molecular elevado (es decir, la fracción de la derecha de la línea vertical indica un peso molecular de un 140 % del peso molecular máximo).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un producto de poli(poliol de éter), que comprende:

- 5 a) activar un complejo de catalizador de DMC en presencia de un i) un iniciador alcoxilado que tiene un peso equivalente de hidroxilo de un 50 a un 100 % del peso equivalente de hidroxilo del producto de poli(poliol de éter) y ii) hasta un 10 % en peso, basado en el peso de iniciador alcoxilado, de óxido de 1,2-propileno;
 b) alimentar de forma continua un óxido de alquileno que contiene al menos un 50 % en peso de óxido de 1,2-propileno al catalizador de DMC activado en condiciones de polimerización,

10 en el que partiendo del comienzo de la etapa b), se alimenta de forma continua un iniciador de bajo peso molecular equivalente al catalizador de DMC activado en condiciones de polimerización, la alimentación del iniciador de peso molecular bajo se continua hasta completar un 80 a un 95 % en peso de alimentación de óxido de alquileno en la etapa b) y posteriormente se interrumpe la alimentación del iniciador de peso molecular bajo al tiempo que se continúa la alimentación de óxido de alquileno, en el que el peso total del iniciador de peso molecular bajo añadido en la etapa b) es de un 0,2 a un 25 % en peso del óxido de alquileno añadido en la etapa b);
 15 en el que el iniciador de peso equivalente bajo es uno o más compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula y un peso equivalente de hidroxilo menor de un 50 % del correspondiente al producto.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en la etapa b), la alimentación del iniciador de bajo peso molecular se continúa hasta haber completado de un 81 a un 90 % de la alimentación de óxido de alquileno en la etapa b).

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que en la etapa b), se alimentan el iniciador de bajo peso molecular y óxido de alquileno a una relación constante hasta que se interrumpe la alimentación del iniciador de peso molecular bajo.

4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido de alquileno es óxido de 1,2-propileno.

5. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el iniciador de bajo peso molecular es propilen glicol.

6. El procedimiento de cualquier reivindicación anterior, en el que el producto de poli(poliol de éter) tiene un peso equivalente de hidroxilo de 350 a 750 y una funcionalidad nominal de 2 a 4.

7. Un poli(poliol de éter) preparado en el procedimiento de la reivindicación 1.

8. Un poli(poliol de éter) que contiene residuos de catalizador de metal doble, que tiene un peso equivalente de hidroxilo promedio de 500 a 2000, y una distribución de peso molecular, tal y como se determina por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, **caracterizado por** tener un peso molecular máximo, menos de un 1 por ciento de las moléculas tienen un peso molecular de 140 % o más que el peso molecular máximo, y menos de un 1 por ciento de las moléculas tienen pesos moleculares un 65 % o menos del peso molecular máximo.

9. Una composición de poliol formulada que incluye un poli(poliol de éter) de la reivindicación 7 u 8, agua y de un 5 a un 40 % en peso, basado en el peso de la composición de poliol formulada, de al menos un agente de expansiónexpansión físico.

10. La composición de poliol formulada de la reivindicación 9, en la que el poli(poliol de éter) de la reivindicación 7 constituye de un 5 a un 50 % del peso total de la composición de poliol formulada, el agua constituye de un 1,5 a un 4 % del peso total de la composición de poliol formulada, y el agente de expansiónexpansión físico incluye o está constituido por ciclopentano.

11. Una espuma de poliuretano preparada por medio de combinación de la composición de poliol formulada de la reivindicación 9 o 10, al menos un poliisocianato y curado de la mezcla de reacción para producir una espuma de poliuretano.

FIGURA

