

P- 33.228

U.S. Serial nº496.721
(file 9923-B)(GT-365-r)



332250

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCIÓN

formulada el día 14 de Octubre de 1966, con el Nº 332.250

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE GENERAL TIRE & RUBBER COMPANY, entidad norte americana, establecida en 1708 Englewood Avenue, Akron, Summit, Ohio, Estados Unidos de América, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR DIOLES DE ÉTER POLIOXIALCOHILÉNICOS"

La presente invención se refiere a un método para producir polioxialcohilén dioles terminados en hidroxilo, y más en particular a un método para producir polioxialcoholes dioles líquidos.

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir polioxialcohilén dioles sustancialmente terminados en hidroxilo.

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para producir polioxialcohilén dioles líquidos, de 10 peso molecular relativamente bajo, que tienen una funcionalidad



dad de hidroxilo aproximadamente igual a 2.

Estos y otros objetos y ventajas de la precedente invención serán más evidentes, para las personas versadas en la materia, por la siguiente descripción detallada y ejemplos.

Según la presente invención, se ha descubierto - que se pueden producir polioxialcoholén dioles sustancial - mente terminados en hidroxilo por polimerización de (1) monómeros epoxídicos y/o de oxetano, con (2) agua, en presencia de (3) ciertos complejos dobles de cianuro metálico que han sido tratados con materiales orgánicos tales como alcoholes, éteres, ésteres y similares. Según la cantidad de - agua empleada, los polímeros resultantes (denominados telómeros en lo sucesivo) pueden variar desde aceites ligeros - hasta grasas y sólidos que tienen una funcionalidad de hidroxilo aproximadamente igual a 2.

Entre los óxidos orgánicos cíclicos que se pueden telomerizar según el procedimiento de la invención, se incluye cualquier óxido cíclico tal como los 1,2-epóxidos, oxetanos, oxetanos 3-sustituídos u oxetanos 3,3-disustituídos, que tienen un anillo de carbono y oxígeno en el que un átomo de oxígeno está unido a 2 ó 3 átomos de carbono del anillo, que se abrirá y telomerizará con los mismos u otros monómeros de óxido cíclico, en presencia del complejo doble de cianuro metálico usado como catalizador, y que tienen - hasta un total de 18 átomos de carbono, es decir, 3 átomos de carbono en el anillo y hasta 15 átomos de carbono en las cadenas laterales. Estos óxidos cíclicos monómeros pueden - contener también 1, 2 ó más dobles enlaces alifáticos. Preferiblemente, los óxidos cíclicos contienen solo un doble -



enlace alifático carbono-carbono. También se pueden emplear los derivados de estos óxidos cíclicos sustituidos con alqueno, éter o halógeno (excepto halógeno fácilmente ionizable).

5 Son ejemplos de óxidos cíclicos útiles que se -
pueden emplear en el procedimiento de la presente invención el óxido de etileno (1,2-epoxietano), 1,2-óxido de propileno, 1,2-óxido de buteno, 1,2-óxido de hexeno, 1,2-monóxido de dodecano, óxido de isobutileno, óxido de estireno,
10 1,2-óxido de penteno, óxido de isopenteno, 1,2-óxido de hepteno, éter alil glicídílico, óxido de isohepteno, 1,2-óxido de octeno, éter metil glicídílico, éter etil glicídílico, éter fenil glicídílico, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, oxetano (1,3-óxido de propileno), éter to-
15 lil glicídílico, 3,3-dimetiloxetano, 3-alil-3-metiloxetano, 3-vinil-3-metiloxetano, 1,2-óxido de pentadeceno, 3-butil-3-deceno-oxetano, 3-clorometilénoxetano, 3-clorometil-
-3-metiloxetano, y similares.

20 Se prefiere emplear los óxidos de menor peso -
molecular, tal como óxidos de etileno, óxidos de propileno, óxidos de butileno, y similares, que contienen de 2 a 12 átomos de carbono.

25 Los complejos dobles de cianuro metálico usados como catalizadores, que son útiles en el procedimiento de la invención, se preparan haciendo reaccionar un cianuro -
complejo de metal de transición con una sal metálica, en medios acuosos. Es deseable la eliminación de sustancialmente toda el agua presente en el catalizador, para reforzar la actividad del catalizador, aunque parecería que la
30 eliminación de toda el agua es practicable y puede no -



ser deseable. Se ha hallado que la mayor parte del agua se puede eliminar, y la actividad del catalizador se puede reforzar más, tratando el catalizador con un material formador de complejos o coordinador, tal como un alcohol, éter, éster, sulfuro, cetona o aldehído.

En general, los catalizadores dobles de cianuro metálico empleados en la presente invención tienen las siguientes fórmulas racionales:

$M_a \overline{M'}(CN)_b \overline{C}$ y/o $M_a \overline{M'} \overline{CN}_r (X)_t \overline{b} \overline{C}$, donde M es un ión metálico que forma un enlace metal-oxígeno que es relativamente más estable que el enlace coordinado entre los átomos de metal y de nitrógeno del grupo ciano CN. Por otra parte, M' es un metal de transición que tiene más de una forma de valencia estable, y forma un enlace covalente relativamente fuerte con el átomo de carbono del grupo ciano. Un catalizador individual puede contener más de un tipo de ión metálico M ó M' en su estructura. La agrupación de estos metales, con el ión cianuro compartiendo electrones con los dos iones metálicos, existe generalmente en la forma polimérica de la siguiente manera:

$(-M'-CN...M...NC-M')_n$, donde n es un entero al menos igual a 1, y se pueden formar superpolímeros tridimensionales, según los índices de coordinación de M y M'. Además, estos iones metálicos que producen catalizadores activos de cianuro, se pueden coordinar todos con 6 grupos (tal como hexacianoferrato (III)). La mayoría de los hexacianoferratos (III), incluyendo el hexacianoferrato (III) de cinc, tienen una red cristalina cúbica centrada en las caras.

El grupo CN^- de la molécula del catalizador es el grupo puente. Sin embargo, puede haber otros grupos puente -



presentes en la molécula del catalizador, siempre que la molécula de catalizador contenga al menos una mayoría de grupos puente CN^- . Así, r y t son números, y r es mayor que t . t es 0 solamente cuando el grupo CN es el grupo puente.

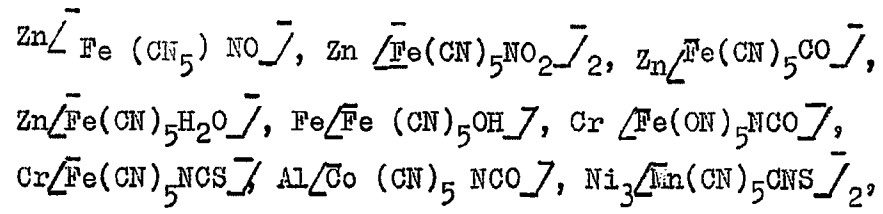
5 Por ejemplo, la X de la fórmula anterior, que puede estar presente con los grupos CN^- , puede ser F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO , O^- , H_2O , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, u otros radicales ácidos, SC_4^{2-} , CNS^- , CNO^- , NCO^- , NCS^- y similares.

En las fórmulas anteriores, M es preferiblemente un metal elegido del grupo que consta de Zn(II) , Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Ni(II) , Mo(IV) , Mn(VI) , Al(III) , V(IV) , V(V) , Sr(II) , W(IV) , W(VI) , Mn(II) y Cr(III) . Por otra parte, M' es preferiblemente un metal elegido del grupo que consta de Fe(II) , Fe(III) , Co(II) , Co(III) , Cr(II) , Cr(III) , Mn(II) , Mn(III) , V(IV) , V(V) . Además, a , b y c son enteros cuyos valores son función de las valencias e índices de coordinación de M y M' , y la carga neta positiva total de M , multiplicada por a , debe ser esencialmente igual a la carganeta negativa total de $M'[(\text{CN})_b]$ ó $[M'[(\text{CN})_r(X)_{t-b}]]$ multiplicada por c . En la mayoría de los casos, b corresponde al índice de coordinación de M' , y es generalmente igual a 6.

Son ejemplos de catalizadores que caen dentro de la anterior descripción, y que se pueden emplear en el procedimiento de la presente invención, el hexacianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (II) de cinc, hexacianoferrato (II) de níquel (II), hexacianoferrato (III) de níquel (II), hexacianoferrato (III) de cinc hidratado, hexacianoferrato (II) de cobalto (II), hexacianoferrato (III) de níquel (II) hidratado, hexacianoferrato (III) ferroso, hexacianocobaltato (III) de cobalto (II), hexacianocobaltato -



(II) de cinc, hexacianomanganato (II) de cinc, hexaciano cromato (III) de cinc, yodopentacianoferrato (III) de cinc, cloropentacianoferrato (II) de cobalto (II), bromopentacianoferrato (II) de cobalto (II), fluoropentacianoferrato (III) de hierro (II), clorobromotetracianoferrato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de hierro (III), diclorotetracianoferrato (III) de aluminio, bromopentacianoferrato (III) de molibdeno (IV), cloropentacianoferrato (II) de molibdeno (VI), hexacianocromato (II) de vanadio (IV), hexacianoferrato (III) de vanadio (V), hexacianomanganato (III) de estroncio (II), hexacianovanadato (IV) de wolframio (IV), cloropentacianovanadato (V) de aluminio, hexacianoferrato (III) de wolframio (VI), hexacianoferrato (II) de manganeso (II), hexacianoferrato (III) de cromo (III), y similares. Otros cianuros complejos que se pueden emplear son aquellos tales como



y similares. También se pueden emplear mezclas de los anteriores compuestos.

En general, los catalizadores complejos de la invención se preparan haciendo reaccionar soluciones acuosas de sales, que dan un precipitado de una sal metálica de un anión complejo de metal de transición. Por ejemplo:



donde M es un ión metálico que precipita sales de anión complejo, por ejemplo Zn^{++} . En la ecuación anterior, a, b y c son enteros. pero no tienen necesariamente los mismos valores en ambos lados de la ecuación, ya que son valores



son función de las valencias e índices de coordinación de M, M' y L" y posiblemente Y y Q. Q es un haluro, u otro anión, por ejemplo Cl⁻. M" es un ión hidrógeno o un ión metálico cuyas sales de anión complejo son solubles en agua u otro disolvente, por ejemplo K⁺, Ca⁺⁺ y similares. M' es un ión de metal de transición, formador de complejos, por ejemplo Fe⁺⁺⁺. Y es un anión formador de complejos, por ejemplo CN⁻. Para producir el catalizador de cianuro complejo útil en la presente invención, se desea generalmente un exceso de M Q.

Al parecer, los iones extraños de la solución usada para formar el precipitado son fácilmente ocluidos en el complejo. Los aniones (Cl⁻, etc.) se coordinan con los iones metálicos cargados positivamente de la red cristalina, y los cationes (K⁺) se coordinan con los átomos de nitrógeno, cargados negativamente, de los grupos puente cianuro. Estos iones especialmente aquellos aniones que se coordinan con o están asociados con el átomo M, inhiben la actividad catalítica o evitan que el complejo cause una polimerización apreciable. Además, estos iones, por ejemplo el Cl fácilmente ionizable, pueden terminar la cadena polímera.

Para obtener un catalizador que tenga la mayor actividad para la telomerización, se añade un agente orgánico formador de complejos al precipitado catalítico, preferiblemente antes de centrifugarlo o filtrarlo. Este agente formador de complejos se puede mezclar con el agua durante el lavado del precipitado. Se puede emplear solo como medio de lavado, con tal de que el agente formador de complejos sea capaz de reemplazar o disolver a los iones ocluidos, o se puede emplear para tratar o lavar el precipitado después de haber sido lavado el precipitado con agua, para reemplazar al



menos una parte de agua. Se emplea el agente formador de complejos suficiente para efectuar estos resultados, con el fin de reforzar la actividad del catalizador. Tal agente formador de complejos se debe coordinar, deseablemente, con el elemento o ión M, y debe ser un agente orgánico formador de complejos, de peso molecular relativamente bajo. El agente formador de complejos debe ser preferiblemente sencillo o soluble en agua, o tener sustancialmente tal carácter, debe tener una cadena sustancialmente rectilínea, y puede contener hasta 18 átomos de carbono. Preferiblemente, el agente formador de complejos contiene solo hasta 10 átomos de carbono, y es líquido a temperatura ambiente.

Son ejemplos de agentes formadores de complejos que se pueden emplear en los catalizadores dobles de cianuro metálico los alcoholes, aldehidos, cetonas, monocéteres, diéteres, poliéteres y poliéteres alifáticos acíclicos. Los alcoholes son, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, octanol, octadecanol, y similares. Los aldehidos son, por ejemplo, formaldehido, acetaldehido, butiraldehido, aldehido valérico, glicoxal, benzaldehido, aldehido toluíco, y similares. Las cetonas son, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, 3-pentanona, 3-hexanona, y similares. Son ejemplo de éteres cíclicos el dioxanotrioximetileno y paraldehido. Los monoéteres, diéteres y poliéteres saturados alifáticos, y poliéteres alifáticos acíclicos son también útiles como agentes de tratamiento; tales éteres son, por ejemplo, éter dietílico, 1-etoxipentano, éter bis-(beta-cloroetílico), éter butílico, éter etil propílico, éter bis-(beta-metoxietílico), éter dimetílico del etilenglicol, éter dimetílico del trietilén-



glicol, dimetoximetano, acetal, éter metil propílico, di-
etoximetano, octaetilenglicol, éter dimetílico, y simila-
res. Se prefieren los poliéteres acíclicos. Todavía otros
agentes formadores de complejos que se pueden emplear son,
5 por ejemplo, las amidas, ésteres, nitrilos y sulfuros, de
los que son ejemplos los siguientes: formamida, acetamida,
propionamida, butiramida, valeramida, formiato de amilo,
formiato de etilo, formiato de hexilo, formiato de propilo,
acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo,
10 diacetato de trietilénglicol, y similares; acetonitrilo,
propionitrilo y similares; sulfuro de dimetilo, sulfuro de
dietilo, sulfuro de dibutilo, sulfuro de diamilo, y simila-
res. Se prefieren los éteres que tienen más de 1 átomo de
oxígeno, y que forman un quelato respecto al metal M. Tam-
15 bien se pueden emplear mezclas de estos agentes orgánicos
formadores de complejos. Cuando hay un exceso del requeri-
do para formar complejo con el catalizador metálico, el ex-
ceso se puede separar por extracción con un disolvente hi-
drocarbonado, tal como pentano, hexano y similares.

20 Después del tratamiento con el agente orgánico for-
mador de complejo, los catalizadores tienen las siguientes
fórmulas racionales:

$$M_a \left[M' (CN)_b \right]_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e \text{ y/o } M_a \left[M' \left[(CN)_r (X)_t \right]_b \right]_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$$

25 donde \underline{d} es un entero o una fracción, y \underline{e} es un número
que puede ser un entero o una fracción, ya que el cataliza-
dor es un complejo no estequiométrico, en el que diversas
cantidades de agua y de grupos R se pueden unir a diver-
sos metales. \underline{e} es igual a 0 cuando el catalizador no se
trata con el agente formador de complejo. R es uno o más de
30 los agentes formadores de complejos, tal como las amidas,



alcoholes, aldehidos, ésteres y éteres orgánicos, y similares, tal como se ha indicado antes. M, M', CN, X, a, b, c, r y t tienen el mismo significado antes indicado. En general, d y e tendrán valores correspondientes en parte al índice de coordinación de M. Sin embargo, el H₂O y el R pueden ser ocluidos en la red cristalina. En general, la suma de las cantidades de oxígeno, nitrógeno y/o azufre u otros átomos de coordinación de H₂O y R (que dependen del agente orgánico formador de complejo) está entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5,0 átomos-gramo, como máximo, por átomo-gramo de M. Dado que el catalizador se calienta y seca después, para separar toda el agua y agentes orgánicos formadores de complejos, el producto resultante presenta una pérdida o disminución sustancial de su actividad catalítica.

Como se muestra en las fórmulas anteriores, si no se usa material orgánico formador de complejos R no estará presente, y por tanto e será igual a 0. Así la misma fórmula para estos catalizadores es $M_a(Z)_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$, donde M, H₂O, R, c, d y e tienen los significados antes definidos, donde d y e pueden también ser o aproximarse a 0, donde Z se elige de los grupos que constan de M' (CN)_b y M'/(CN)_r(X)_t]_b, y donde M' CN, X, b, r y t tienen los significados antes indicados. En las fórmulas anteriores, los subíndices representan números tanto enteros como fraccionarios.

En la preparación del catalizador se ha de observar que cuando el catalizador se filtra o centrifuga de la solución en que se preparó, y luego se lava con uno de los óxidos cíclicos polimerizables, tal como óxido de propile-



no, tiene poca o ninguna actividad catalítica. Para la posterior polimerización de tales monómeros, con el fin de obtener un catalizador, estable durante el almacenamiento, para la polimerización del óxido cíclico, el catalizador se debe filtrar o centrifugar de la solución en que se preparó, y lavar luego con agua y un éter, u otro compuesto orgánico formador de complejos, como se ha descrito antes, y luego con uno de los óxidos cíclicos monómeros de polimerización. Esto produce una especie catalítica muy activa.

Después de las operaciones de lavado, el catalizador se puede utilizar per se. Sin embargo, se prefiere secar el catalizador, para separar el exceso de agente de tratamiento y cualquier agua fácilmente separable que quede, y para proporcionar un material de manipulación más fácil. Tal secado se efectúa sometiendo el catalizador a vacío, o calentando el catalizador al aire, o en atmósfera inerte, a una temperatura de hasta aproximadamente 100°C. Se prefiere secar el catalizador bajo vacío a baja temperatura (por ejemplo 25°C a de 0,5 a 1 mm Hg), o en una corriente de aire, nitrógeno o gas inerte, a de 5 a 25°C. Un catalizador tratado termicamente muestra menos actividad, y por tanto se ha de emplear en mayor concentración que el catalizador tratado a vacío. Se han de evitar las altas temperaturas, ya que la actividad catalítica del catalizador disminuye a medida que aumenta la temperatura de secado. Se cree que, a altas temperaturas, se puede perder algo de los agentes formadores de complejos, oxigenados o de otro tipo, que están débilmente coordinados al metal M, dejando así huecos en la retícula cristalina, y los átomos de la retícula cristalina se pueden redistribuir para satisfacer los requisitos



de coordinación de los metales. El calentamiento puede eliminar también iones cianuro, y reducir al metal M'. También es posible que pueda aumentar así el peso molecular del catalizador, reduciendo de esta forma el número de iones metálicos expuestos en la superficie del catalizador, y/o los puntos activos. Se prefiere emplear catalizadores recientemente preparados, ya que los catalizadores se descomponen lentamente durante su almacenamiento, y así se reduce la actividad catalítica. Cuando el catalizador se ha de almacenar durante largos períodos de tiempo, se prefiere almacenarlo a temperaturas reducidas, para disminuir la cantidad de descomposición.

Aunque no se sabe exactamente qué es lo que hace a los complejos dobles de cianuro metálico tan útiles en esta polimerización, se cree que sucede lo siguiente. Aunque la siguiente discusión se refiere al tratamiento del catalizador doble de cianuro metálico con éteres, se apreciará que se puede aplicar también en general al tratamiento con otros agentes orgánicos formadores de complejos, antes indicados. Se ha hallado que, por ejemplo, respecto al hexacianoferrato de cinc, como ilustración, cuando se lava el precipitado con dioxano se produce un catalizador más eficaz. Durante este tratamiento con dioxano se cree que tiene lugar un cierto número de reacciones: (1) se oxidan algunos de los iones cloruro de la retícula, lo que produce una reducción del Fe (III) a Fe (II); (2) el cloro de la reacción (1) reacciona con el agua y éter presentes durante el tratamiento de lavado, dando Cl^- y éter clorado; (3) los lavados sucesivos separan algo de los productos de la reacción (2); y (4) los átomos de oxígeno del éter se coordinan aparentemente con



los iones cinc de la retícula redistribuyendo la estructura de la retícula por inserción de grupos dioxano entre los iones cinc, tal como sigue:

5
$$-Fe-CN \cdots Zn \cdots \begin{array}{c} \boxed{CH_2CH_2} \\ | \quad | \\ O-CH \quad CH-O \end{array} \cdots Zn \cdots NC-Fe \cdots$$
 Así, en el caso de algunos de los complejos de dioxano y hexacianoferrato de cinc, los análisis elementales revelaron que eran aparentemente complejos no estequiométricos que tenían la fórmula $Zn_{\frac{3}{2}} \sqrt{Fe(CN)_6} \cdot (C_4H_8O_2)_x \cdot (H_2O)_y$, donde $y = 1$ a 2 , y $x = 2,5$ a $3,1$. Según los análisis infrarrojos y elementales, algo del dioxano del complejo puede estar clorado, y algo del H_2O puede estar en forma de grupos $-OH$ o de $-O-$. Tal como se preparan corrientemente, estos complejos contenían generalmente de aproximadamente 4 a 5% de Cl^- , y una cantidad menor de K^+ .

10

15

Si el catalizador se prepara con $Zn(NO_3)_2$ en vez de $ZnCl_2$, se incorpora en el catalizador aproximadamente el 50% de la cantidad normal de dioxano. Este catalizador no es tan eficaz como el preparado con el cloruro.

20 Aunque se cree que gran parte del hierro del complejo de éter (u otro resto orgánico formador de complejos) y hexacianoferrato de cinc es Fe (II), como resultado de la reacción de oxidación-reducción que tiene lugar durante la preparación, el complejo de dioxano preparado con $ZnCl_2$ y $K_4Fe(CN)_6$ no es tan activo, incluso a temperaturas de polimerización de $80^\circ C$. Los análisis mostraron que en tales complejos se incorporó una cantidad reducida de dioxano, y que el contenido de cloro era alto.

25

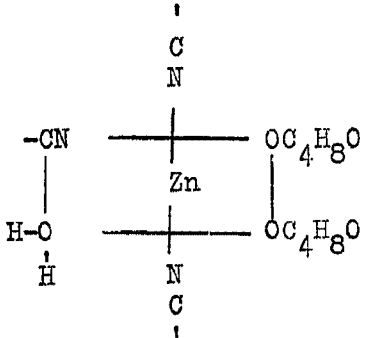
El menor efecto catalítico cuando se usa $Zn(NO_3)_2$ o $K_4Fe(CN)_6$ en la preparación del complejo catalítico, está -

30



aparentemente relacionado con el mecanismo de la reacción éter-hexacianoferrato. Este mecanismo se puede representar como sigue. A medida que los iones cloruro de los iones cinc superficiales de la retícula cristalina transfieren electrones a la agrupación $Zn \cdots NC-Fe$, las moléculas de éter pueden desplazar a los átomos de cloro resultantes, y formar enlaces coordinados éter-cinc. Por ejemplo, $Zn_{\frac{2}{3}}Fe(CN)_6 \cdot 2 \cdot (KCl)_y + yROR \rightarrow Zn_{\frac{2}{3}}Fe(CN)_6 \cdot 2 \cdot (ROR)_y + yCl_2$. (Nota: en la ecuación anterior, y es un número, y puede no ser el mismo que en las formulas anteriores). La fuerza impulsora de esta reacción es la separación de Cl_2 , por disolución del gas en el agua y éter, y reacción del Cl_2 con el éter.

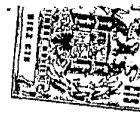
Esta reacción de oxidación-reducción y desplazamiento del cloro por el éter están acompañados por un cambio de la retícula cristalina. Según análisis elementales e infrarrojos, parece que la mayoría de los iones cinc de la retícula forman enlaces de coordinación con de 1 a 2 átomos de oxígeno. En esta coordinación están implicados los átomos de oxígeno de tanto el agua como el éter. Parece que los análisis a rayos X y medidas de densidad confirman este cambio de retícula. Así, los átomos de oxígeno del éter compiten con los grupos CN del anión $Fe(CN)_6$ para producir una estructura polímera con los iones cinc más expuestos, como se indica a continuación:



5

Este procedimiento de apertura de la retícula está ayudado por la presencia de agua durante el tratamiento con éter. Aparentemente, el agua disuelve a las secciones de anión $\text{Fe}(\text{CN})_6$ de la retícula que están coordinadas con iones K^+ y así queda expuesta al éter una parte mayor de la retícula durante la reacción hexacianoferrato-éter.

Los experimentos han indicado que los iones cloruro pueden inhibir la polimerización del óxido cíclico empleado en el catalizador complejo doble de cianuro metálico. Así, es deseable reducir la cantidad de cloro ionizable, u otros aniones ionizables, presente en los catalizadores. Por ejemplo, los catalizadores se pueden lavar con una solución éter-agua, con lo que se puede eliminar la sal de cloruro soluble. En otro método, el hexacianoferrato de cinc se prepara haciendo reaccionar compuestos tales como ferricianuro cálcico, ferricianuro de aluminio o ferricianuro de litio, con cloruro de cinc, y la sal cloruro que se forma se puede separar con el éter durante la operación de lavado. También se ha hallado que cuando los iones tales como Cl^- están unidos de forma covalente al catalizador formador de complejos, aparentemente no afectan de forma adversa a la polimerización de los epóxidos y oxetanos. De hecho, se ha hallado que los éteres clorados perfeccionan la eficacia del catalizador, ya



que se cree que los éteres halogenados son desplazados más fácilmente por los epóxidos y oxetanos, para iniciar la polimerización.

5 se prefiere emplear los éteres de polietilénгли -
col para tratar el cianuro metálico doble, ya que así se -
obtiene un catalizador muy activo. Aparentemente, se forma
un enlace quelato con el ión cinc, aumentando así la fuer-
za impulsora de la reacción hexacianoferrato-éter, con lo
que se produce una redícula muy abierta, ya que se evita
10 la coordinación polimérica a través del átomo de oxígeno.
Se ha hallado que el uso de éteres dimetílico o dietílico
del dietilénглиcol hace aumentar la eficacia del cataliza-
dor. Por tanto, parece que los catalizadores más activos -
para la polimerización del óxido cíclico son aquellos que
15 contienen la mayor cantidad de enlaces cinc-oxígeno-éter,
en vez de enlaces cinc-oxígeno-agua, y la menor cantidad
de cloro ionizable.

La cantidad de catalizador empleada puede variar
entre aproximadamente 0,001 y 15% en peso sobre el peso to-
20 tal de monómeros telomerizables de óxido cíclico empleado -
durante la telomerización. Se prefiere emplear aproxima- -
damente de 0,01 a 1,0% en peso del catalizador basado en el
peso total de los monómeros.

La cantidad de agua empleada como telogeno en el
25 procedimiento de la invención, depende del peso molecular -
del polioxialcohol diol deseado. La cantidad de agua pue-
de variar entre tan poco como 0,0001% en peso y tanto como
5,0% en peso, basado en el óxido polimerizable. Cuando se
desean pesos moleculares menores de 5000, la cantidad de -
30 agua debe ser de aproximadamente 0,4% y mayor. Este agua se



añade en el óxido de propileno, y no se incluye en ella cualquier agua que pueda estar ocluída en el catalizador. El óxido cíclico se debe telomerizar bajo condiciones inertes o no oxidantes, por ejemplo bajo nitrógeno, argón, neón, helio, 5 criptón, u otro gas inerte. También se puede telomerizar el óxido cíclico bajo presión del óxido cíclico vaporizado.

Cuando se emplean grandes cantidades de agua para producir telómeros de bajo peso molecular, se prefiere - añadir el agua por incrementos, debido a que las cantidades 10 grandes de agua hacen disminuir la velocidad de telomerización. Así, para obtener velocidades de reacción prácticas, el agua se añade por incrementos. La adición del agua por incrementos se puede emplear también para dar telómeros de distribución de pesos moleculares más amplia que la que se 15 puede obtener cuando toda el agua se añade al principio de la reacción.

La telomerización se efectúa preferiblemente en un recipiente cerrado a presión atmosférica, o a presión ligeramente mayor que la atmosférica. La presión debe ser la 20 suficiente para mantener un estado líquido, para la dispersión del catalizador y transmisión de calor, aunque también se puede hacer burbujear óxidos cíclicos, monomeros gaseosos en la solución, para la telomerización.

La temperatura a que se efectua el procedimiento 25 deja invención no es crítica, y puede variar entre aproximadamente 0 y 125°C, o algo más, empleándose preferiblemente temperaturas de aproximadamente 15 a 80°C. En algunos casos se puede observar un período de inducción, con las especies catalíticas menos activas.

30 El producto telomerizado según el procedimiento



de la invención se puede extender, en general, empleando diisocianatos orgánicos tales como toluendiisocianato, p-fenilendiisocianato, etilendiisocianato, trimetiléndiisocianato, dodecmetilendiisocianato, butilén-1,2-diisocianato, m-fenilendiisocianato, benceno-1,2,4-triisocianato, polimetilén polifenil isocianato y similares, produciendo espumas y elastómeros de poliuretano. Los elastómeros de poliuretano son útiles como juntas, plantillas para zapatos, tacones de zapatos, piezas para montaje de máquinas, y similares. Las espumas de poliuretano son útiles como aislamiento y similares.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más la invención, y no se han de considerar como limitaciones de ella. En los ejemplos, todas las partes son en peso, a no ser que se indique específicamente otra cosa.

Ejemplo 1

Se preparó un catalizador complejo de hexaciano ferrato de cinc y dioxano (esencialmente $Zn_3(Fe(CN)_6)_2 \cdot 3,1 C_4H_8O_2 \cdot 1,6 H_2O$), de la siguiente forma: una solución acuosa (200 ml) de $K_3Fe(CN)_6$ (0,430 M) se añadió lentamente a 75 ml de una solución acuosa de cloruro de cinc (1,89 M). Esto es equivalente a un exceso del 10% en moles de cloruro de cinc. El hexacianoferrato de cinc precipitado se separó por centrifugación (2000rpm durante 30 min) y se lavó 4 veces con porciones de 200 ml de dioxano anhidro, exento de peróxido, y se secó a 25°C a menos de 1 mm Hg, durante la noche. Se empleó para catalizar la polimerización de óxido de propileno y éter etil glicídico en presencia y en ausencia de agua. Se cargaron 0,1 g del con-



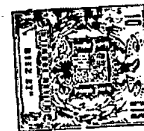
plejo de hexacianoferrato de cinc y dioxano, y 0,1 g de
fenil-beta-naftilamina, y aire, en una botella seca de -
bebidas, con tapón corona, que contenía una barra magné-
tica de agitación. La botella se barrió con nitrógeno, se
5 tapó, y se añadieron óxido de propileno (47,1 g, 0,81 mo-
les) y éter alil glicidílico (2,88 g, 0,25 moles) median-
te una aguja hipodérmica. En el primer caso, el óxido de
propileno no contenía agua, y en el segundo el óxido de -
propileno contenía 0,00023% en peso de agua. Los políme -
10 ros obtenidos con la misma conversión (93%) tenían unas -
viscosidades intrínsecas, en isopropanol, a 60°C, iguales
a 4,9 y 2,8, respectivamente. Esto muestra el efecto del
agua en la reducción del peso molecular.

Ejemplo 2

15

En este ejemplo se empleó como catalizador un -
complejo de hexacianocobaltato de cinc y acetona, preparan
do como sigue. Una solución que contenía 694 g de $\text{Ca}_3\text{Co}(\text{CN})_6$
y 505 g de agua se añadió gota a gota a una solución de ZnCl_2
20 (55,5 g) en 63,2 g de agua. Luego se añadió acetona (1895 g)
a la suspensión del precipitado en agua, y la mezcla se agitó
durante 15 min. El precipitado se separó por centrifugación
(7000 rpm, 40 min), y luego se lavó 10 veces con acetona al
70% en volumen, en agua. En cada lavado se usaron aproxima-
25 damente 2000 ml de solución. Después de dos lavados adicio-
nales con 2000 ml de acetona pura, la torta sólida se secó
a 25°C, a menos de 20 mm Hg, durante de 9 a 10 horas.

El método general para la reacción de telomeriza -
ción es como sigue. El catalizador se cargó en una botella
30 de bebidas seca, se tapó la botella, se hizo el vacío, y se



llenó de nitrógeno. Se añadió una mezcla de óxido de propileno y agua (25 g) mediante una jeringa hipodérmica. Luego se puso la botella en un baño de temperatura constante, mantenido a 80°C y se agitó en un conjunto sometido a rotación de extremo sobre extremo. El producto se recuperó evaporando el óxido de propileno. Los datos pertinentes se resumen en la Tabla 1. El peso molecular se determinó por osmometría en fase vapor. Se determinó el contenido de hidróxilo, y se calculó la funcionalidad dividiendo el número de moles de grupo hidroxilo por el número de moles del telómero.

Tabla 1

Expe- rimen- tos	Agua en el óxido de pro- pileno, % en peso	Cataliza- dor, % en peso	Tiempo, horas	Rendi- miento, %	Peso mole- cular	Funcio- nalidad
A	0,18	0,02	2,5	92	85000	1,9
B	0,36	0,04	24	92	4000	2,1
C	0,54	0,16	22	70	2150	2,2
D	0,72	0,16	24	81	1450	2,3

Ejemplo 3

20

El catalizador empleado en este ejemplo se preparó de la siguiente forma:

Se preparó de la siguiente forma un complejo de "glime" y hexacianocobaltato de cinc (esencialmente $Zn_3/Co(CN)_6/2 \cdot 1,7$ "glime", 1,2 H₂O. 1,2 ZnCl₂). Una solución acuosa (100 ml) de K₃Co(CN)₆ (0,296 M) se hizo pasar a través de un lecho que con-
25 tenía la forma ácida de Amberlyst 15. En este procedimiento se intercambió H⁺ por K⁺. Luego se evaporó la solución ácida a -



temperatura ambiente, hasta un volumen de 80 ml, lo que produjo una solución 0,370 M de $H_3Co(CN)_6$, y después se mezcló rápidamente la solución con 10 ml de una solución acuosa de $ZnCl_2$ (4,87 M). Esto es equivalente a usar un exceso del 10% en moles de $ZnCl_2$. Una vez completada la precipitación de $Zn_3/Co(CN)_6 \cdot 7/2$, se añadieron lentamente 60 g de "glime" a la suspensión acuosa, y se agitó durante 15 min. El precipitado se separó por centrifugación (7000 rpm, 40 min) y luego se lavó dos veces con "glime" (volumen total, 188 ml). Finalmente, se recuperó el precipitado, y se secó a 25°C a menos de 1 mm Hg, durante la noche. El "glime" es el éter dimetílico del etilenglicol.

El catalizador ($Zn_3/Co(CN)_6 \cdot 7/2$. "glime" (0,08 g) se pesó y se puso en una botella Pyrex de 375 g. Todas las botellas se lavaron y aclararon en agua desionizada, y se secaron a 200°C durante la noche. Después de cargar el catalizador, las botellas se taparon inmediatamente, y se hizo el vacío hasta una presión menor de 22 mm Hg. durante 15 min. Luego se añadió óxido de propileno (60 ml, 50 g), y después se añadió agua desionizada mediante una jeringa. Las botellas de muestra se pusieron inmediatamente en el recipiente de seguridad, y se pusieron en un baño a 80°C, con acción de volteo. Los datos pertinentes de este ejemplo se resumen en la tabla siguiente:



	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Catalizador, g	0,08	0,08	0,08	0,08
Oxido de propileno, g	50	50	50	50
Agua, ml.- 1ª adición	1,00	0,35	0,20	0,20
2ª adición	--	0,65	0,80	0,80
total	1,00	1,00	1,00	1,00
Tiempo entre 1ª y 2ª adición de agua	--	218 min	100 min	68 min.
Tiempo de reacción, horas	24	24	24	24
Temperatura, °C	80	80	80	80
Conversión, %	6,3	22,6	52,5	40,8
Índice de hidroxilo	--	261	58,1	76,9

Por los datos anteriores, es evidente que la adición de agua por incrementos perfecciona mucho el rendimiento de telómero.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 15 de Octubre de 1.965, bajo el Nº 496.721, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para preparar dioles de éter polioxialcohilénico, donde los grupos hidroxilo son grupos hidroxilo sustancialmente terminales, que comprende mezclar al menos un óxido cíclico orgánico monómero polimerizable, que tiene un anillo de 2 a 3 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, y hasta un total de 18 átomos de carbono, eligién-



dose dicho óxido del grupo que consta de epóxidos, oxetanos, oxetanos 3-sustituídos y oxetanos 3,3-disustituídos, con agua que está presente en cantidad de aproximadamente 0,0001 a 5% en peso, basado en el óxido polimerizable, en presencia de un catalizador en cantidad de aproximadamente 0,0001 a 15% en peso sobre dicho monómero, comprendiendo dicho catalizador un compuesto de complejo doble de cianuro metálico que tiene la fórmula general $M_a(Z)_c \cdot (H_2O)_d \cdot (R)_e$, donde Z se elige del grupo que consta de $M'(CN)_b$ y $M'[(CN)_r(X)_t]_o$ donde M es al menos un metal elegido del grupo que consta de Zn (II), Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(IV), V(V), Sr(II), W(IV), W(VI), Mn(II) y Cr(III) M' es un metal elegido del grupo que consta de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), V(IV) y V(V), X es un miembro elegido del grupo que consta de F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , NO^- , $O^{=}$, CO^- , H_2O , $C_2O_4^{=}$, $SO_4^{=}$, CNO^- , CNS^- , NCO^- , y NCS^- , R es un compuesto orgánico de bajo peso molecular que tiene hasta 18 átomos de carbono y se elige del grupo que consta de alcoholes, aldehidos, cetonas, éteres, ésteres y amidas, nitrilos y sulfuros, siendo a, b y c números cuyos valores son función de las valencias e índices de coordinación de M y M', siendo la carga neta positiva total de M, multiplicada por a, esencialmente igual a la carga neta negativa total de Z multiplicada por c, r es un entero, t es un entero, siendo r mayor que t, d es igual a 0 ó a un entero, y e es un entero; mantener dicha mezcla a una temperatura a la que reaccione dicho agua y óxido cíclico, para producir dichos dioles de éter polioxialcolhénico.

2.- Procedimiento según el punto 1, donde la temperatura es de aproximadamente 0 a 180°C.



3.- Procedimiento según el punto 1, donde la temperatura es de 15 a 80°C.

5 4.- Procedimiento según el punto 3, donde la polimerización se efectúa en presencia de un disolvente de dicho monómero.

5.- Procedimiento según el punto 3, donde dicho catalizador se emplea en cantidad de aproximadamente 0,01 a 1% en peso, y donde dicho agua se emplea en cantidad de 0,001 a 1% en peso.

10 6.- Procedimiento según el punto 5, donde el catalizador es complejo de cobalticianuro de cinc-cetona.

7.- Procedimiento según el punto 5, donde el catalizador es complejo de cobalticianuro de cinc-diéter cíclico.

15 8.- Procedimiento según el punto 5, donde el catalizador es complejo de cobalticianuro de cinc y un poliéter acíclico.

9.- Procedimiento para preparar dioles de éter polioxialcohilénico.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de veinticuatro hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

8 ABR. 1967
Alberto de Euzabuy
Por Poder