

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 199**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/26** (2006.01)

**C08G 65/334** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2017 PCT/US2017/037077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18005056**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2017 E 17731760 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 3478744**

54 Título: **Proceso para obtener poliéter dioles**

30 Prioridad:

**30.06.2016 US 201662356827 P**  
**26.09.2016 US 201662399695 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.12.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MASY, JEAN-PAUL y**  
**TÜRÜNÇ, OGUZ**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 800 199 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

Proceso para obtener poliéter dioles

Esta invención se refiere a procedimientos para fabricar poliéter dioles.

Los poliéteres se fabrican industrialmente mediante la polimerización de óxidos de alquileno. Los poliéteres se utilizan, entre otras cosas, para fabricar polímeros de poliuretano.

Existe la necesidad de un producto de poliéter diol que tenga un índice de hidroxilo de aproximadamente 56 mg de KOH/g o menor (correspondiente a un peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 1000 o más), en el que los grupos hidroxilo son principalmente primarios, y que tenga un número funcionalidad promedio de al menos 1,8 grupos hidroxilo por molécula. La alta proporción de grupos hidroxilo es necesaria para proporcionar una alta reactividad hacia los grupos isocianato cuando el polioli se utiliza para fabricar poliuretanos. La alta funcionalidad promedio es necesaria para producir poliuretanos que tengan buenas propiedades.

Tal producto de poliéter diol es muy difícil de producir a escala industrial. Este problema surge de las limitaciones de las dos clases comunes de catalizadores de polimerización de óxido de alquileno, es decir, hidróxido de potasio y los denominados complejos catalizadores de cianuro de doble metal (DMC) tal como los complejos catalizadores de hexacianocobaltato de zinc.

Cuando el óxido de propileno se polimeriza usando un catalizador de hidróxido de potasio, se produce un reordenamiento del óxido de propileno, formando alcohol alílico o alcohol propenílico. El alcohol actúa como un compuesto iniciador monofuncional, y se forma un poliéter monol insaturado como impureza. Por lo tanto, el producto es una mezcla de dioles y monoles. Aunque se pueden lograr altos contenidos de hidroxilo primario mediante la etoxilación de este producto, el número promedio de grupos hidroxilo por molécula es a menudo muy inferior a 1,8, particularmente con productos de mayor peso molecular.

Los complejos catalizadores de DMC no promueven fuertemente la reacción de isomerización del óxido de propileno, y por lo tanto pueden usarse para producir dioles de poli(óxido de propileno) que tienen funcionalidades promedio muy cercanas a 2,0. El problema con los catalizadores DMC es que no pueden utilizarse en la etapa posterior de taponar el poli(óxido de propileno) con óxido de etileno. Por lo tanto, los poliéter dioles preparados mediante catálisis DMC tienen principalmente grupos hidroxilo secundarios en lugar de los hidroxilos primarios deseados.

Existen soluciones técnicas a las deficiencias del hidróxido de potasio y los catalizadores DMC, pero son muy costosas o poco prácticas.

Por ejemplo, la reacción de reordenamiento que tiene lugar cuando se utiliza hidróxido de potasio se puede reducir realizando la polimerización a bajas temperaturas. Hacerlo disminuye la velocidad de polimerización, lo que aumenta el tiempo del lote de manera muy significativa. Esto reduce efectivamente la capacidad del equipo de polimerización y aumenta enormemente el costo.

También es posible producir el producto deseado en una polimerización en dos etapas, en la que la primera etapa de polimerización de óxido de propileno se realiza en presencia de un catalizador DMC, y la segunda etapa de polimerización de óxido de etileno se realiza en presencia de hidróxido de potasio. Esto es inaceptable industrialmente por varias razones. Una ventaja importante de utilizar catalizadores DMC es que los residuos de catalizador pueden dejarse en el producto. Esto evita una etapa costosa de neutralizar y eliminar el catalizador, lo que compensa en parte el alto costo de los catalizadores DMC en relación con el hidróxido de potasio. Las etapas de neutralización y eliminación no se pueden evitar cuando se utiliza hidróxido de potasio en la etapa de etoxilación, por lo que se pierde gran parte de la ventaja de costo del uso del catalizador DMC. Este enfoque también requiere equipos duplicados y/o limpieza exhaustiva de equipos de fabricación entre lotes, porque los catalizadores DMC se inactivan en presencia de bases fuertes. El equipo y/o las etapas de limpieza adicionales añaden aún más costos.

Otros enfoques son incluso menos satisfactorios. El poliéter monol tiene grupos insaturados que pueden hidrolizarse para producir un grupo hidroxilo. Esto aumenta la funcionalidad, pero la etapa de hidrólisis es difícil y costosa de realizar. Es posible producir el poliéter sin utilizar óxido de propileno, por ejemplo, polimerizando tetrahidrofurano. Sin embargo, el monómero es costoso, su alta viscosidad hace que sea difícil de manipular y polimerizar, y el poliéter resultante tiene propiedades significativamente diferentes que lo hacen inadecuado en muchas aplicaciones. En particular, los polímeros de tetrahidrofurano a menudo son poco compatibles con otros ingredientes de una formulación de poliuretano. También se puede aumentar la funcionalidad promedio de un poliéter realizando la alcoxilación en presencia de una mezcla de iniciadores de difuncionalidad y mayor funcionalidad, pero esto introduce poliéteres polifuncionales en el producto, lo que puede causar una reticulación indeseable. El documento WO 2011 075343 describe un proceso para convertir un polioli con cubierta de hidroxilo secundario en un polioli con cubierta de hidroxilo primario que comprende hacer reaccionar un poliéter polioli, poliéster polioli o poliéter-éster polioli con un anhídrido cíclico de un ácido policarboxílico, para formar un medio éster ácido, seguido de hacer reaccionar el medio éster ácido con óxido de etileno, para formar un poliéster polioli o un poliéter-poliéster polioli. Ambas etapas se llevan a cabo en presencia de un catalizador de amina y un catalizador de complejo de cianuro de doble metal. El proceso ofrece una alta funcionalidad de hidroxilo primario (por ejemplo, hasta 95 por ciento, basado en la funcionalidad total)

con bajas cantidades de óxido de etileno como reactivo.

Lo que se desea es una forma económica y eficiente de producir un producto de poliéter diol que tenga un índice de hidroxilo de 56 o menor y una funcionalidad hidroxilo promedio de 1,8 a 2,0, en la que al menos 70% de los grupos hidroxilo son primarios.

5 Esta invención es un procedimiento para fabricar dicho producto de poliéter diol. El procedimiento comprende las etapas de

10 I) formar un poliéter monol en una polimerización catalizada por cianuro de doble metal que incluye una primera etapa y una segunda etapa, el poliéter monol tiene un grupo hidroxilo terminal en un extremo de una cadena de poliéter y al menos un grupo terminal insaturado en el otro extremo de la cadena de poliéter, el grupo terminal insaturado incluye al menos un doble enlace carbono-carbono alifático, en el que el poliéter monol tiene un peso molecular de al menos 1950 y al menos el 39% de los grupos hidroxilo son primarios, en los que:

15 en la primera fase, un óxido de alquileno que contiene 95 a 100% en peso de óxido de 1,2-propileno, 0 a 5% en peso de óxido de etileno y 0 a 2% en peso de otros monómeros copolimerizables se polimeriza en presencia de al menos un iniciador, dicho al menos un iniciador incluye al menos un monoalcohol que tiene exactamente un doble enlace carbono-carbono alifático, dicho óxido de alquileno polimerizado sobre dicho al menos un iniciador de monoalcohol en dicha primera fase constituye de 55 a 75% del peso del poliéter monol formado en la etapa I), y

20 en la segunda fase, se introduce una mezcla de óxido de alquileno en el producto de reacción formado en la primera fase en condiciones de polimerización, en el que dicha mezcla de óxido de alquileno se introduce como una alimentación de óxido de alquileno en la que la concentración del óxido de etileno en la alimentación de óxido de alquileno se aumenta continua o intermitentemente de como máximo 5% en peso hasta que la alimentación de óxido de alquileno contenga 90 a 100% en peso de óxido de etileno, 0 a 10% en peso de óxido de 1,2-propileno y 0 a 2% en peso de otros monómeros copolimerizables, basado en el peso de la alimentación de óxido de alquileno, y la alimentación de óxido de alquileno se interrumpe después de que la concentración de óxido de etileno en la mezcla de óxido de alquileno alcanza 90% pero antes o al mismo tiempo que la concentración de óxido de etileno en la mezcla de óxido de alquileno alcanza 100% en peso, y la mezcla de reacción resultante se digiere después para formar el poliéter monol, y luego

25 II) hacer reaccionar el poliéter monol de la etapa I con un alcohol primario sustituido con tiol de manera que el tiol reaccione a través del doble enlace carbono-carbono alifático del grupo terminal insaturado del poliéter monol para producir el poliéter diol.

30 La etapa de polimerización I produce un poliéter monol en el que aproximadamente 39% o más de los grupos hidroxilo son primarios. La etapa II introduce grupos de alcohol primario en el sitio del doble enlace carbono-carbono alifático, convirtiendo el poliéter monol en un diol que tiene una funcionalidad promedio en número muy cercana a 2,0 y en el que 70% o más de los grupos hidroxilo son primarios. La selección del catalizador de cianuro de doble metal proporciona las ventajas de las polimerizaciones rápidas y, en consecuencia, tiempos de ciclo bajos, y la capacidad de evitar las etapas de neutralización del producto y eliminación del catalizador que se requieren cuando se usan catalizadores de polimerización fuertemente básicos. La etapa de tapado introduce de manera económica y rápida grupos hidroxilo primarios, aumentando así la proporción de grupos hidroxilo primarios a niveles altos, con poca o ninguna purificación necesaria.

35 La etapa de polimerización I se realiza combinando óxidos de alquileno con al menos un compuesto iniciador monofuncional y un complejo catalizador de cianuro de doble metal, y sometiendo la mezcla a condiciones de polimerización. Las condiciones de polimerización en general incluyen una temperatura de 80 a 200 ° C. La polimerización se realiza generalmente bajo presión superatmosférica para mantener los óxidos de alquileno en forma condensada.

40 El compuesto iniciador es un monoalcohol insaturado que tiene exactamente un doble enlace carbono-carbono alifático y exactamente un grupo hidroxilo. El grupo hidroxilo es primario. El compuesto iniciador carece de otros sitios oxialquilables tal como hidroxilos adicionales, hidrógenos de amina, grupos carboxilo u otros sitios que se alcoxilan durante la polimerización. El doble enlace carbono-carbono puede ser, por ejemplo, insaturación por vinilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ), alilo ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ) o propenilo ( $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2-$ ). El monoalcohol insaturado puede contener, por ejemplo, hasta 30 átomos de carbono, hasta 20 átomos de carbono o hasta 12 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de monoalcoholes insaturados incluyen monoalqueniil monoalcoholes de cadena lineal o ramificada, tal como alcohol vinílico, 1-propen-3-ol, 1-buten-4-ol, 1-hexen-6-ol, 1-hepteno-7-ol, 1-octen-8-ol, 1-nonen-9-ol, 1-decen-10-ol, 1-undecen-11-ol, 1-dodecen-12-ol, alcohol alílico y similares. Otros monoalcoholes insaturados adecuados incluyen compuestos de acrilato y/o metacrilato que contienen hidroxilo tal como hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilmetacrilato y similares. Otros monoalcoholes insaturados adecuados incluyen alcoxilatos de cualquiera de los anteriores que tienen pesos moleculares de hasta 500, preferentemente hasta 200. Se pueden usar dos o más de los anteriores.

Es posible realizar la etapa de polimerización I en presencia de una mezcla de iniciador que incluye al menos un iniciador monofuncional como se describió anteriormente, y al menos un iniciador adicional que tiene dos o más grupos

hidroxilo (y preferentemente ningún otro sitio oxialquilable). El resultado de tal polimerización es una mezcla de poliéter que contiene monoles y polioles. Si está presente un iniciador adicional, preferentemente tiene exactamente dos grupos hidroxilo, para proporcionar en la etapa I una mezcla de monoles y diol que, después de la etapa II, se convierte en una mezcla de dioles. Los iniciadores que tienen tres o más sitios oxialquilables de cualquier tipo, tal como trioles u otros polioles de mayor funcionalidad, si están presentes, constituyen preferentemente no más que 10 por ciento en moles del compuesto iniciador, y lo más preferentemente están ausentes. Lo más preferentemente, el único iniciador es uno o más monoalcoholes como se describe anteriormente.

El catalizador de polimerización es un complejo catalizador de cianuro de doble metal. Los catalizadores de cianuro de doble metal adecuados incluyen los descritos, por ejemplo, en las Patentes de los Estados Unidos Núm. 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 DMC adecuados pueden ser representados por la fórmula



en la que M y M<sup>3</sup> son metales; M<sup>1</sup> es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo diferente a cianuro que se coordina con el ion M<sup>1</sup>; M<sup>2</sup> es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro; r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal metálica M<sup>3</sup><sub>x</sub>A<sub>y</sub>, y n es cero o un entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes complejantes neutros tal como t-butanol que a menudo están presentes en el complejo catalizador DMC.

Un tipo especialmente preferente de catalizador de DMC es un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc. El catalizador de DMC puede complejarse con un alcohol que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, tal como t-butanol y/o con un poliéter poliol.

En una primera fase de la polimerización, el óxido de alquileo introducido en la reacción contiene 95 a 100% en peso de óxido de 1,2-propileno, 0 a 5% en peso de óxido de etileno y 0 a 2% (preferentemente 0%) en peso de otros monómeros copolimerizables, basados en el peso total de los monómeros. Si se utiliza una mezcla de óxidos de alquileo, los componentes de los mismos se introducen juntos (simultáneamente) en lugar de secuencialmente. Los óxidos de alquileo polimerizados sobre los iniciadores de monoalcohol insaturado en la primera fase constituyen de 55 a 75% del peso total de los poliéter-monoles producidos en la etapa I del proceso, y pueden constituir de 41 a 73%, 50 a 73% o 50 a 69% del peso total de los mismos.

Los óxidos de alquileo añadidos y polimerizados en esta primera fase de la polimerización pueden añadirse al recipiente de reacción de una vez. Generalmente se prefiere alimentar los óxidos de forma continua o intermitente durante esta etapa de la polimerización, bajo condiciones de polimerización, para controlar las presiones internas del reactor y controlar el nivel de óxidos sin reaccionar en el recipiente de reacción a un nivel razonable, tal como hasta 10% en peso, preferentemente de 0,1 a 6% en peso y más preferentemente de 0,5 a 4% en peso. Los óxidos de alquileo se pueden alimentar a demanda durante esta primera fase, introduciendo los óxidos de alquileo a medida que se consumen, para producir una presión constante en el reactor durante esta fase.

Una vez que la mezcla de óxido anterior se ha polimerizado, se realiza una segunda fase de polimerización alimentando una mezcla de óxido de alquileo al producto de la primera fase en condiciones de polimerización. La mezcla de óxido de alquileo introducida durante esta fase es una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno (que opcionalmente contiene hasta 2% de otros monómeros copolimerizables) en la que la concentración del óxido de etileno en la alimentación de óxido aumenta de forma continua o intermitente a medida que la mezcla de óxido de alquileo se alimenta hasta que la mezcla de óxido de alquileo contiene 90 a 100% en peso de óxido de etileno, 0 a 10% en peso de óxido de 1,2-propileno y 0 a 2% en peso de otros monómeros copolimerizables, basado en el peso de la alimentación de óxido. La alimentación de óxido de alquileo en la segunda fase se interrumpe después de que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido alcanza 90% pero antes o al mismo tiempo que la concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido alcanza 100% en peso. La mezcla de reacción se digiere posteriormente. Se prefiere aumentar la concentración de óxido de etileno en la alimentación al menos 95% y más preferentemente al menos 98% en peso durante la segunda fase de dicha polimerización. La alimentación de óxido añadida durante la segunda fase de polimerización está preferentemente desprovista de monómeros copolimerizables diferentes a óxido de etileno y óxido de propileno.

La concentración de óxido de etileno en la alimentación de óxido en la segunda fase de polimerización del proceso de polimerización en dos etapas puede aumentarse linealmente con el tiempo, o por etapas. Si se aumenta por etapas, puede aumentarse en al menos dos, al menos tres, al menos 4 o al menos 5 etapas, o cualquier número mayor de aumentos. No es necesario que los diversos aumentos sean iguales en duración o en las cantidades de óxidos alimentados durante cada etapa.

La concentración promedio de óxido de etileno alimentado durante la segunda fase de polimerización puede ser, por ejemplo, de 30 a 75% o de 30 a 60% del peso combinado de todos los monómeros alimentados durante la segunda fase. La concentración promedio de óxido de 1,2-propileno añadido durante esta segunda fase de polimerización puede constituir de 25 a 70% o de 40 a 60% del peso combinado de todos los monómeros alimentados durante la segunda fase. Otros monómeros pueden constituir 0 a 2%, preferentemente 0% de todos los monómeros alimentados

durante la segunda fase.

La velocidad de alimentación de óxido durante la segunda fase de polimerización es preferentemente tal que el nivel de óxidos sin reaccionar en el recipiente de reacción se controla a un nivel razonable, tal como hasta 10% en peso, preferentemente de 0,1 a 6% en peso y más preferentemente 0,5 a 2% en peso. Igual que antes, los monómeros se pueden alimentar a demanda durante esta segunda fase, introduciendo los monómeros a medida que se consumen, para mantener una presión constante del reactor durante esta etapa.

Al concluir todas las adiciones de óxido de alquileno a la reacción en el proceso de polimerización de dos etapas recién descrito, la cantidad total de óxido de etileno polimerizado en el iniciador monol insaturado es de 10 a 25%, preferentemente de 10 a 22% y más preferentemente de 13 a 20% del peso total del producto poliéter monol, es decir, el peso combinado de los iniciadores monofuncionales más todos los óxidos de alquileno polimerizados sobre los iniciadores monofuncionales. La cantidad total de óxido de propileno añadido en el proceso es de 65 a 88%, preferentemente de 68 a 88% y más preferentemente de 70 a 84% del peso total del poliéter monol. Los iniciadores monofuncionales constituyen preferentemente de 2 a 10% del peso total del poliéter monol. Otros monómeros copolimerizables constituyen preferentemente las cantidades indicadas anteriormente, si están presentes.

Después de que todos los óxidos de alquileno se hayan añadido a la segunda fase de polimerización, la mezcla de reacción se digiere para completar la reacción de los óxidos de alquileno. No se realiza ninguna adición adicional de óxidos de alquileno durante o después de la etapa de digestión. La digestión incluye la exposición continua de la mezcla de reacción a las condiciones de polimerización en presencia del complejo catalizador DMC para polimerizar la mayoría o la totalidad de los óxidos de alquileno restantes. La cantidad de óxidos de alquileno sin reaccionar puede reducirse en esta etapa a, por ejemplo, menos de 1%, menos de 0,5% o menos de 0,1% en peso.

Un poliéter monol formado en la etapa I del proceso puede tener 39% o más de grupos hidroxilo primarios. Puede tener, por ejemplo, 40 a 85%, o 45 a 70% de grupos hidroxilo primarios, siendo el resto de los grupos hidroxilo grupos hidroxilo secundarios. El peso molecular del poliéter monol formado en la etapa I del proceso es al menos 1950 y puede ser, por ejemplo, hasta 11950, hasta 7950, hasta 5950, hasta 4450 o hasta 3950.

La composición de poliéter producida en la etapa I del proceso incluye un poliéter monol en el que una cadena de poliéter se extiende desde el residuo del iniciador insaturado. Tales cadenas de poliéter incluyen i) un bloque interno de poli(propileno) u óxido de propileno-óxido de co-etileno que contiene 95 a 100% en peso de óxido de propileno polimerizado, 0 a 5% en peso de óxido de etileno polimerizado, y no más que 2% de otros monómeros copolimerizados, basado en el peso del bloque interno de óxido de propileno-co-etileno. Tales cadenas de poliéter incluyen además ii) un bloque terminal de óxido de propileno-óxido de etileno que contiene 30 a 75% de óxido de etileno polimerizado, 25 a 70% en peso de óxido de 1,2-propileno polimerizado y no más que 2% de otros monómeros copolimerizados. El bloque interno de óxido de propileno-óxido de etileno puede constituir de 41 a 73% del peso del poliéter monol. El bloque externo de óxido de propileno-óxido de etileno puede constituir de 25 a 49% del peso del poliéter monol. Los bloques internos y externos en conjunto pueden constituir al menos 90% del peso del poliéter monol. Al menos 39%, preferentemente 40 a 85% o 45 a 70%, de los grupos hidroxilo del poliéter monol son hidroxilos primarios. El óxido de etileno polimerizado puede constituir de 10 a 25% del peso del poliéter monol.

Si están presentes otros iniciadores que tienen funcionalidades más altas, el producto de la etapa I será una mezcla del poliéter monol y uno o más poliéter polioles.

El compuesto de tiol tiene exactamente un grupo tiol y exactamente un grupo hidroxilo, que es un grupo hidroxilo primario. No debe tener otros grupos reactivos con isocianato. Los ejemplos de compuestos de tiol adecuados incluyen alcoholes sustituidos con tiol tal como 2-mercaptoetanol, 2-mercapto-n-propanol, 3-mercapto-n-propanol, 4-mercapto-n-butanol y 6-mercapto-n-hexanol.

En la etapa II del proceso, la cantidad de compuesto de tiol proporcionada puede ser suficiente para proporcionar 0,9 a 5 equivalentes del compuesto de tiol por equivalente de poliéter monol insaturado presente en la mezcla de poliéter formada en la etapa a). Una cantidad preferente es al menos 0,95, al menos 0,98 o al menos 1 equivalente de compuesto de tiol por equivalente de poliéter monol insaturado. Generalmente se prefiere emplear un exceso del compuesto de tiol cuando la reacción se realiza en presencia de un catalizador básico. En general, no es necesario proporcionar más que un pequeño exceso del compuesto de tiol cuando la reacción se realiza en presencia de radicales libres, por lo que una cantidad preferente en ese caso es de hasta 1,1 o 1,05 equivalentes de compuesto de tiol por equivalente de poliéter monol insaturado.

La reacción del compuesto de tiol con la mezcla de poliéter se puede realizar en presencia de un catalizador básico o en presencia de radicales libres, si se desea.

Los catalizadores adecuados incluyen compuestos básicos capaces de extraer directa o indirectamente un hidrógeno de un grupo tiol para formar un anión tiolato. En algunas realizaciones, el catalizador básico no contiene grupos tiol y/o hidrógenos de amina. Tal catalizador básico es preferentemente la base conjugada de un material que tiene un pKa de al menos 5, preferentemente al menos 10. Los ejemplos de estos incluyen compuestos inorgánicos tal como sales de una base fuerte y un ácido débil, cuyos ejemplos son carbonato de potasio y carboxilatos de potasio, diversos compuestos de amina y diversas fosfinas.

Los catalizadores de amina adecuados incluyen diversos compuestos de amina terciaria, compuestos de amidina cíclica tal como 1,8-diazabicyclo-5.4.0-undeceno-7, compuestos de aminofenol terciario, compuestos de amina terciaria de bencilo, compuestos de imidazol o mezclas de dos o más de los mismos. Los compuestos de aminofenol terciario contienen uno o más grupos fenólicos y uno o más grupos amino terciarios. Los ejemplos de compuestos de aminofenol terciario incluyen mono-, bis- y tris(dimetilaminometil)fenol, así como mezclas de dos o más de estos. Los compuestos de amina terciaria de bencilo son compuestos que tienen un átomo de nitrógeno terciario, en el que al menos uno de los sustituyentes en el átomo de nitrógeno terciario es un grupo bencilo o bencilo sustituido. Un ejemplo de un compuesto de amina terciaria bencilo útil es N,N-dimetilbencilamina.

Los compuestos de imidazol contienen uno o más grupos de imidazol. Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen, por ejemplo, imidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-undecimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-fenil-4-bencilimidazol, 1-cianoetil-2-undecimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecimidazol, 1-cianoetil-2-isopropilimidazol, 1-cianoetil-2-fenilimidazol, 2,4-diamino-6-[2'-metilimidazolil-(1)']etil-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-etilimidazolil-(1)']etil-s-triazina, 2,4-diamino-6-[2'-undecimidazolil-(1)']etil-s-triazina, aducto de ácido 2-metilimidazolio-isocianúrico, aducto de ácido 2-fenilimidazolio-isocianúrico, 1-aminoetil-2-metilimidazol, 2-fenil-4,5-dihidroxiimidazol, 2-fenil-4-metil-5-hidroxiimidazol, 2-fenil-4-bencil-5-hidroxiimidazol y compuestos que contienen dos o más anillos de imidazol obtenidos deshidratando cualquiera de los compuestos de imidazol anteriores o condensándolos con formaldehído.

Otros catalizadores básicos útiles incluyen compuestos de fosfina, es decir, compuestos que tienen la fórmula general  $R^3_3P$ , en la que cada  $R^3$  es hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido inertemente. La dimetilfenilfosfina, trimetilfosfina, trietilfosfina y similares son ejemplos de tales catalizadores de fosfina.

Una cantidad adecuada de un catalizador básico es típicamente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 moles de catalizador por equivalente de grupos tiol.

Los radicales libres pueden proporcionarse incluyendo iniciadores de radicales libres en la mezcla de reacción. Los iniciadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos de radicales libres descomponibles térmicamente y/o fotoactivados que producen radicales libres cuando se calientan a una temperatura en el intervalo de 50 a 160 ° C, especialmente de 65 a 120 ° C y más preferentemente de 70 a 100 ° C. Tal compuesto iniciador de radicales libres descomponible térmicamente puede tener una temperatura de vida media de 10 minutos a 50 a 120 ° C. Tales iniciadores de radicales libres incluyen, por ejemplo, diversos compuestos de peroxi como tal peróxidos, perésteres y percarbonatos, y diversos compuestos azoicos, así como compuestos de fenona tal como 1,1-dimetoxifenil acetofenona.

También pueden proporcionarse radicales libres exponiendo la mezcla de reacción a condiciones que generen radicales libres. Los radicales libres pueden proporcionarse, por ejemplo, exponiendo la mezcla de reacción a una fuente de luz, preferentemente una fuente de luz ultravioleta tal como una lámpara de descarga de mercurio o un LED que produce UV, opcionalmente junto con la provisión de un iniciador de radicales libres fotoactivable. La fuente de luz ultravioleta puede proporcionar radiación UV a una intensidad de, por ejemplo, 10 mW/cm<sup>2</sup> a 10 W/cm<sup>2</sup>. En otras realizaciones, los radicales libres se proporcionan exponiendo la mezcla de reacción a un plasma.

Las condiciones de reacción utilizadas dependen ligeramente del procedimiento de catálisis. Cuando se utiliza un catalizador básico, las condiciones preferentes incluyen una temperatura elevada, tal como 50 a 120 ° C, especialmente 70 a 100 ° C, durante un período de 10 minutos a cinco horas, preferentemente de 30 a 150 minutos. Cuando se utiliza un iniciador de radicales libres, la temperatura es suficiente para descomponer térmicamente el iniciador, como se describió anteriormente, y el tiempo de reacción puede ser como se describe con respecto a las reacciones catalizadas por base. Las reacciones fotoiniciadas y/o inducidas por plasma se pueden realizar a temperaturas de 10 ° C o incluso menores, hasta 100 ° C, preferentemente de 20 ° C a 40 ° C, con tiempos de reacción como para reacciones inducidas por radicales libres o base.

El progreso de la reacción y la formación del producto de reacción del compuesto de tiol y el poliéter monol insaturado se pueden seguir por <sup>13</sup>C RMN, con el progreso de la reacción indicado por la desaparición de las resonancias correspondientes a los carbonatos de alilo y/o propenilo, según corresponda.

La reacción del compuesto de tiol con el grupo insaturado del poliéter monol insaturado es una reacción de adición. Por esa razón, la reacción no forma subproductos que deban eliminarse del producto obtenido en la etapa b) del proceso. Generalmente es deseable eliminar el exceso de compuesto de tiol (si lo hay), los volátiles y otras impurezas de la mezcla de poliéter formada en la etapa a) del proceso. Esto se puede hacer usando diversos procesos de desvolatilización y/o decapado, y se puede hacer antes o después de realizar la etapa b).

El producto de la reacción del poliéter monol con el compuesto de tiol es un poliéter diol, o una mezcla de poliéter monol y dioles si no se consumen todos los dobles enlaces carbono-carbono del poliéter monol producido en la etapa I. Si se produce una mezcla de poliéter-monoles y dioles, al menos 90% en moles de la mezcla es un diol, para producir una funcionalidad promedio en número de al menos 1,8, preferentemente al menos 1,9, grupos hidroxilo por molécula. La funcionalidad promedio puede ser de al menos 1,95 o al menos 1,975, y puede ser de hasta 2,05 o hasta 2,0

cuando la etapa I se realiza solo en presencia del iniciador de monoalcohol insaturado. El índice de hidroxilo del producto es 56 o menor, preferentemente de 7 a 56 o de 14 a 40. Al menos 70% de los grupos hidroxilo son primarios.

5 El polioliol diol (o mezcla de poliéter) obtenido del proceso es útil para preparar polímeros de reacción por reacción con uno o más compuestos de poliisocianato. Estos polímeros de reacción se conocen generalmente en la técnica como "poliuretanos" e incluyen polímeros que tienen grupos uretano formados en la reacción de los grupos hidroxilo de la mezcla de polioliol con grupos isocianato. El polímero de reacción puede contener otros grupos formados en la reacción de grupos isocianato. La reacción se puede realizar en presencia de un agente de expansión, que puede ser de tipo físico (endotérmico) o químico (exotérmico) tal como agua u otro compuesto que genera dióxido de carbono o nitrógeno en las condiciones de la reacción de curado. El polímero de reacción puede ser, por ejemplo, un elastómero no celular, un elastómero microcelular, una espuma flexible, una espuma semiflexible, una espuma rígida, o un termoplástico. El polímero de reacción puede ser, por ejemplo, un adhesivo, un sellador, una junta, un elastómero dinámico, una espuma aislante térmica, una espuma amortiguadora, una espuma estructural o un artículo moldeado por inyección. La partícula de reacción puede reforzarse con fibras u otros refuerzos.

10 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplos 1 y 2

1440 g de un alcohol alílico propoxilado de peso molecular 800 y 225 de un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc se calientan al vacío a 140 ° C. Se añaden 234 g de óxido de propileno y se controla el reactor para detectar una caída de la presión, lo que indica que el catalizador se ha activado. 3379 g de una mezcla 98:2 en peso de óxido de propileno y óxido de etileno se alimentan al reactor durante 3,6 horas bajo condiciones de polimerización. Luego, la alimentación continúa durante otros 156 minutos, durante los cuales la concentración de óxido de propileno de la mezcla de óxidos disminuye linealmente con el tiempo a 0%. Esto produce un poliéter monol insaturado con un índice de hidroxilo de 14,3 g (pesos equivalentes y moleculares de aproximadamente 3900). El monol contiene aproximadamente 18,5% en peso de óxido de etileno polimerizado. 65,7% de los grupos hidroxilo son primarios.

25 Para producir el Ejemplo 1, se mezclan 96,8 g del monol con 1,83 g de 1-mercaptoetanol y 150 mg de 2,2-dimetoxifenil acetofenona. El recipiente de reacción se purga de oxígeno y su contenido se deja reaccionar a temperatura ambiente bajo nitrógeno durante 4 horas mientras se irradia con una lámpara UV de 6 vatios. Los volátiles se eliminan del producto resultante. El producto decapado es un poliéter diol que tiene un valor de OH de 26,6 y una viscosidad de 1219 cSt a 25 ° C. 82,3% de los grupos hidroxilo son primarios.

30 Para producir el Ejemplo 2, se mezclan 99,4 g del monol con 8,67 g de 1-mercaptoetanol y 250 mg de un peróxido orgánico. El recipiente de reacción se purga de oxígeno, se calienta a 90 ° C y se deja reaccionar su contenido durante 4 horas antes de decapar el producto. El producto es un poliéter diol que tiene un valor de hidroxilo de 26 y una viscosidad de 1145 cSt a 25 ° C. 81,9% de los grupos hidroxilo son primarios.

### Ejemplo 3

35 937 g de un alcohol undecenílico propoxilado de peso molecular 800 y 150 mg de un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc se calientan al vacío a 140 ° C. Se añade una mezcla de 150 g de óxido de propileno y 3 g de óxido de etileno y se controla el reactor para detectar una caída de la presión, lo que indica que el catalizador se ha vuelto activo. Luego, se alimentan al reactor 2280 g de una mezcla 98:2 en peso de óxido de propileno y óxido de etileno durante 3,6 horas en condiciones de polimerización. La alimentación de óxido de alquileno se continúa luego durante otros 156 minutos, durante los cuales la concentración de óxido de propileno de la mezcla de óxido disminuye linealmente con el tiempo a 0%. Esto produce un poliéter monol insaturado con un índice de hidroxilo de 13,3 g (pesos equivalentes y moleculares de aproximadamente 4220). El monol contiene aproximadamente 17% en peso de óxido de etileno polimerizado. 67% de los grupos hidroxilo son primarios.

45 99,3 g de este monol y 1,8 g de 2-mercaptaetanol se mezclan en un matraz de vidrio. Se añaden 250 mg de Trigonox 121 seguido de desoxigenación. La mezcla se calienta a 90 ° C y se agita durante 3 horas. El producto, analizado con RMN, es un poliéter diol en el que 79,2% de los grupos hidroxilo son primarios.

## REIVINDICACIONES

**1.** Un procedimiento para preparar un poliéter diol que tiene un índice de hidroxilo de 56 mg KOH/g o menor y una funcionalidad hidroxilo promedio de 1,8 a 2,0, en el que al menos 70% de los grupos hidroxilo son primarios, el procedimiento comprende:

5 I) formar un poliéter monol en una polimerización catalizada por cianuro de doble metal que incluye una primera fase y una segunda etapa, el poliéter monol tiene un grupo hidroxilo terminal en un extremo de una cadena de poliéter y al menos un grupo terminal insaturado en el otro extremo de la cadena de poliéter, el grupo terminal insaturado incluye al menos un doble enlace carbono-carbono alifático, en el que el poliéter monol tiene un peso molecular de al menos 1950 y al menos 39% de los grupos hidroxilo son primarios, en los que:

10 en la primera fase, un óxido de alquileno que contiene 95 a 100% en peso de óxido de 1,2-propileno, 0 a 5% en peso de óxido de etileno y 0 a 2% en peso de otros monómeros copolimerizables se polimeriza en presencia de al menos un iniciador, dicho al menos un iniciador incluye al menos un monoalcohol que tiene exactamente un doble enlace carbono-carbono alifático, dicho óxido de alquileno polimerizado sobre dicho al menos un iniciador de monoalcohol en dicha primera fase constituye 55 a 75% del peso del poliéter monol formado en la etapa I), y

15 en la segunda fase, se introduce una mezcla de óxido de alquileno en el producto de reacción formado en la primera fase en condiciones de polimerización, en el que dicha mezcla de óxido de alquileno se introduce como una alimentación de óxido de alquileno en la que la concentración del óxido de etileno en la alimentación de óxido de alquileno se aumenta continua o intermitentemente de como máximo 5% en peso hasta que la alimentación de óxido de alquileno contenga 90 a 100% en peso de óxido de etileno, 0 a 10% en peso de óxido de 1,2-propileno y 0 a 2% en peso de otros monómeros copolimerizables, basado en el peso de la alimentación de óxido de alquileno, y la alimentación de óxido de alquileno se interrumpe después de que la concentración de óxido de etileno en la mezcla de óxido de alquileno alcanza 90% pero antes o al mismo tiempo que la concentración de óxido de etileno en la mezcla de óxido de alquileno alcanza 100% en peso, y la mezcla de reacción resultante se digiere después para formar el poliéter monol, y luego

25 II) hacer reaccionar el poliéter monol de la etapa I con un alcohol primario sustituido con tiol de manera que el tiol reaccione a través del doble enlace carbono-carbono alifático del grupo terminal insaturado del poliéter monol para producir el poliéter diol,

en el que la funcionalidad promedio de hidroxilo y el contenido primario de hidroxilo están determinados por <sup>13</sup>C RMN.

30 **2.** El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el iniciador de monoalcohol se selecciona del grupo que consiste en alcohol vinílico, 1-propen-3-ol, 1-buten-4-ol, 1-hexen-6-ol, 1-hepteno-7-ol, 1-octen-8-ol, 1-nonen-9-ol, 1-decen-10-ol, 1-undecen-11-ol, 1-dodecen-12-ol, alcohol alílico, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroetilmetacrilato, un alcóxido de cualquiera de los anteriores que tiene un peso molecular de hasta, y una mezcla de, dos o más de los mismos.

35 **3.** El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de tiol se selecciona del grupo que consiste en 2-mercaptoetanol, 2-mercapto-n-propanol, 3-mercapto-n-propanol, 4-mercapto-n-butanol, 6-mercapto-n-hexanol y una mezcla de dos o más de los mismos.

**4.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el catalizador de cianuro de doble metal incluye un hexacianocobaltato de zinc.

40 **5.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el poliéter diol tiene un índice de hidroxilo de 7 mg KOH/g a 56 mg KOH/g.

**6.** El procedimiento de la reivindicación 5, en el que el poliéter diol tiene un índice de hidroxilo de 14 mg KOH/g a 40 mg KOH/g.

**7.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el poliéter diol tiene una funcionalidad de al menos 1,9.

**8.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que el poliéter diol tiene una funcionalidad de 1,95 a 2,0.

45 **9.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que la primera fase de la etapa I se realiza en presencia de una mezcla del iniciador de monoalcohol insaturado y al menos un iniciador de diol.

**10.** El procedimiento de cualquier reivindicación precedente en el que la primera fase de la etapa I se realiza en ausencia de cualquier compuesto iniciador que tenga 3 o más sitios oxalquilables.

50 **11.** El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera fase de la etapa I se realiza en ausencia de cualquier compuesto iniciador excepto el al menos un iniciador de monoalcohol insaturado.