

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 808 683**

51 Int. Cl.:

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2016 PCT/US2016/012624**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016 WO16112274**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2016 E 16703000 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 3242901**

54 Título: **Composiciones de poliol de poliéter-acetal**

30 Prioridad:

08.01.2015 US 201562101001 P

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

01.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RAGHURAMAN, ARJUN A.;
HEANER IV, WILLIAM L.;
BABB, DAVID A. y
PARADKAR, MANJIRI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 808 683 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

Composiciones de poliol de poliéter-acetal

Campo

- 5 La invención se refiere a composiciones de poliol de poliéter-acetal, más particularmente, a composiciones de poliol que incluyen un poliol de poliéter-acetal que se puede utilizar para formar poliuretanos.

Antecedentes

- 10 Los poliuretanos se pueden usar en una diversidad de aplicaciones. Dependiendo de la aplicación, puede resultar deseable una calidad estética particular y/o un rendimiento mecánico de poliuretano. Los polioles se usan para formar poliuretanos. Los polioles incluyen poli(polioles de éter) y poli(polioles de éster). Por ejemplo, los poli(polioles de éter) se pueden producir polimerizando un óxido de alqueno. El óxido de alqueno puede reaccionar con uno o más grupos

- 15 Como tal, con respecto a las propiedades variables de los poliuretanos dependiendo de la aplicación de los mismos, un método consiste en variar una estructura y/o una composición de un poli(poliol de éter) utilizado en la fabricación de poliuretano. Sin embargo, la variación de la estructura y/o composición del poliol puede tener un impacto no deseado en otras propiedades (por ejemplo, menor resiliencia y/o menor durabilidad) del poliuretano resultante. Por consiguiente, existe la necesidad de composiciones de poliol que favorezcan las propiedades mecánicas deseadas de los poliuretanos resultantes sin afectar de manera indeseable a otras propiedades mecánicas del poliuretano
- 20 resultante.

Resumen

Tal como se usa en la presente memoria, las composiciones de poliol de poliéter-acetal se refieren a composiciones de poliol que incluyen un poliol de poliéter-acetal.

La invención proporciona un método para formar una formulación de poliuretano, que comprende:

- 25 preparar una mezcla de reacción que incluye:
un poli(poliol de éter) formado a partir de epoxipropano o 1,2-epoxibutano; y
un óxido de alqueno seleccionado del grupo que consiste en epoxipropano, 1,2-epoxibutano y una combinación de los mismos;

- 30 añadir un catalizador de ácido de Lewis a la mezcla de reacción, presentando el catalizador de ácido de Lewis la fórmula general $M(R^5)_1(R^6)_1(R^7)_1(R^8)_a$, donde M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, a es 0 o 1, R^5 y R^6 están seleccionados cada uno independientemente entre el grupo que consiste en un fenilo sustituido con flúor o un grupo metilo, R^7 está seleccionado entre el grupo que consiste en un fenilo sustituido con flúor, un grupo metilo, un grupo funcional y un grupo polimérico funcional, y cuando a es 1, R^8 está seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional o un grupo polimérico funcional;

- 35 añadir una cantidad adicional de epoxipropano o 1,2-epoxibutano a la mezcla de reacción que incluye el catalizador de ácido de Lewis para formar una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetalfuncionalizado con al menos un grupo funcional acetal, donde la composición de poliol tiene una funcionalidad hidroxilo promedio de 2 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 150 a 4000, donde la parte de poliol de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional acetal es de un 1 por ciento a un 40 por ciento del peso total del poliol de poliéter-acetal,
- 40 donde el poliol de poliéter-acetal tiene un contenido de grupo hidroxilo primario de al menos un 55 por ciento; y

combinar la composición de poliol con un poliisocianato para formar una formulación de poliuretano, donde la formulación de poliuretano tiene un índice de isocianato dentro del intervalo de 70 a 500.

- 45 Las realizaciones se pueden llevar a cabo formando una formulación de poliuretano que incluye una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetalfuncionalizado con al menos un grupo funcional acetal, donde la composición de poliol tiene una funcionalidad promedio hidroxilo de 2 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 150 a 4000, donde la parte de poliol de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional acetal es de un 1 por ciento a un 40 por ciento del peso total del poliol de poliéter-acetal, donde el poliol de poliéter-acetal tiene un contenido de grupo hidroxilo primario de al menos un 55 por ciento, y un poliisocianato, donde la formulación de poliuretano tiene un índice de isocianato dentro del intervalo de 70 a 500.

50 **Descripción de dibujos**

La Figura 1 ilustra trazas de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) de acuerdo con la divulgación.

La Figura 2 ilustra los gráficos de viscosidad Brookfield de las trazas GPC de la Figura 1.

Descripción detallada

Los poliuretanos se pueden usar en una diversidad de aplicaciones. Dependiendo de la aplicación, puede resultar deseable una calidad estética particular y/o rendimiento mecánico de poliuretano. Los polioles se usan para formar poliuretanos. Los polioles incluyen poli(polioles de éter) y poli(polioles de éster). Por ejemplo, los poli(polioles de éter) se pueden producir polimerizando un óxido de alquilenos. El óxido de alquilenos puede reaccionar con uno o más grupos funcionales de otro material en presencia de un catalizador para formar cadenas poliméricas. Las calidades de uno o más grupos funcionales y/o las calidades del catalizador pueden influir en propiedades tales como el peso molecular del poli(poliol de éter) resultante.

Como tal, con respecto a las propiedades variables de los poliuretanos dependiendo de la aplicación de los mismos, un enfoque consiste en alterar una estructura y/o composición del poli(poliol de éter) usado en la fabricación de poliuretano. Por ejemplo, como se comenta en la patente de EE.UU. N.º 8.841.381, el uso de poli(polioles de carbonato), particularmente dispersiones acuosas que incluyen los mismos, puede proporcionar poliuretanos resultantes que tienen una mayor durabilidad en comparación con los poliuretanos formados a partir de otros tipos de polioles.

Otro ejemplo de modificación de la estructura y/o composición del poliol incluye la producción de polímero lineal de poliacetel. Los polímeros lineales de poliacetel se han empleado en aplicaciones relacionadas con fotoprotectores en un esfuerzo por obtener un cambio de solubilidad dentro de una región definida en una película fotosensible como se comenta en la solicitud de patente de EE.UU. 2002/0081499 y de manera similar en la entrega dirigida al tejido cancerígeno como se comenta en la patente europea 2.660.267. La producción de los polímeros lineales de poliacetel, como se detalla en la solicitud de patente de EE.UU. 2002/0081499 emplea reacciones de adición. Como se comenta en la solicitud de patente de EE.UU. 2011/0034610, los materiales que contienen poliacetel también se pueden usar en aplicaciones que implican la construcción de piezas moldeadas en las industrias eléctrica y de automoción, para proporcionar las propiedades mecánicas y/o de aptitud de moldeo que se desean. Por ejemplo, como se muestra en el Ejemplo 1 de la solicitud de patente de EE.UU. 2011/0034610, la síntesis de poliacetales se ha llevado a cabo normalmente mediante reacciones de condensación directa de alcohol-aldehído o mediante la reacción catalizada por ácido de éteres vinílicos y alcoholes. La adición directa de alcohol-aldehído típicamente implica el uso de materiales peligrosos y altamente tóxicos, tales como formaldehído, mientras que la adición catalizada por ácido de alcoholes y éteres vinílicos requiere una preparación prolongada, entre otras desventajas. Además, en cada uno de los enfoques anteriores, la alteración de la estructura y/o composición del poliol puede tener un impacto indeseable en otras propiedades. Por ejemplo, los polímeros formados por grupos funcionales puramente de acetel pueden ser sensibles al pH concreto del entorno en que emplean. Además, los cambios de pH, tal como de un pH relativamente neutro a un pH bajo, pueden causar la degradación de los polímeros formados por grupos funcionales puramente de acetel. Ventajosamente, los polímeros de poliuretano preparados a partir de las composiciones de poliol que incluyen polioles de poliéter-acetal, como se detalla en la presente memoria, parecen más tolerantes a tales cambios en el pH. Por lo tanto, resultan deseables otros métodos para modificar la estructura de los polioles, tales como variación del tipo de catalizador empleado durante la formación del poliol.

El catalizador de cianuro de metal doble (DMC) se puede emplear durante la formación de polioles. Los catalizadores DMC se consideran catalizadores de alcoxilación altamente activos que se pueden usar a concentraciones muy bajas (por ejemplo, menos de 50 ppm basado en el peso total de la composición utilizada para formar el poli(poliol de éter) propoxilado) con el fin de lograr la alcoxilación rápida de óxidos tales como óxido de propileno. (PO) y óxido de butileno (BO). Por ejemplo, como se muestra en el Ejemplo 1 de la patente de EE.UU. N.º 6.531.566, el uso de un catalizador de metal alcalino basado en hidróxido de sodio conduce a un tiempo de reacción de doce horas. No obstante, un tiempo de reacción de doce horas se puede considerar desfavorable en un entorno de fabricación, y el tiempo de reacción total se puede reducir mediante el uso de un catalizador DMC. Como se comenta en la Publicación Internacional N.º WO 2012/091968, se han evaluado determinados ácidos de Lewis que esencialmente no requieren tiempo de activación como catalizadores de polimerización. Sin embargo, los ácidos de Lewis se pueden desactivar rápidamente y puede ocurrir que no sean capaces de producir polímeros de alto peso molecular o de obtener elevadas conversiones de óxidos de alquilenos en polímero. Los catalizadores basados en ácido, tal como hidróxido de sodio y los ácidos de Lewis, tienen una desventaja adicional en ese tratamiento, tal como que puede resultar necesaria la filtración y/o acabado/neutralización del ácido (por ejemplo, como se comenta en la patente de EE.UU. N.º 5.468.839) para reducir el contenido de ácido del producto resultante. En particular, el uso de catalizador DMC y/o una cantidad suficientemente baja de catalizadores basados en ácido (tal como ácidos de Lewis) puede eliminar la necesidad de dicho tratamiento.

En diversas realizaciones de la presente memoria, un método secuencial de formación de una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal (tal como un poliol basado en PO) usando tanto un catalizador DMC como un catalizador de ácido de Lewis basado en boro en una cantidad baja tal que no se requieren filtración y acabado ácido/neutralización para la composición de poliol resultante que incluye un poliol de poliéter-acetal. En particular, la composición de poliol resultante que incluye un poliol de poliéter-acetal, cuando se mezcla con un isocianato y se deja curar, forma poliuretanos que tienen las propiedades mecánicas deseadas (por ejemplo, alto módulo) sin afectar de manera indeseable a otras propiedades mecánicas del poliuretano. Sin embargo, la presente divulgación no es tan

limitada. Es decir, diversas realizaciones de la presente memoria emplean un método directo de formación de una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal usando solo un catalizador de ácido de Lewis basado en boro (sin emplear un catalizador DMC).

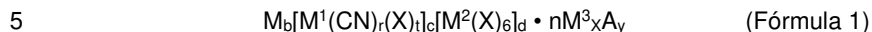
- 5 Las composiciones de poliol resultantes que incluyen un poliol de poliéter-acetal producido por el método secuencial o directo, de manera deseable tienen al menos cierto contenido de acetal debido al menos en parte a la isomerización de epóxido de aldehídos en presencia del catalizador de ácido de Lewis, como se detalla en la presente memoria. El contenido de acetal hace referencia a una parte del poliol de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional acetal. Las realizaciones de la presente descripción proporcionan que una parte del poliol de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional de acetal es de un 1 por ciento a un 40 por ciento del peso total del poliol de poliéter-acetal. Se incluyen todos los valores y subintervalos individuales desde un 1 por ciento en peso (% en peso) a un 40 % en peso del peso total del poliol de poliéter-acetal; por ejemplo, la parte de poliol de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional de acetal puede tener desde un límite inferior de un 1 % en peso, un 6 % en peso, un 10 % en peso o un 23 % en peso hasta un límite superior de un 40 % en peso, un 37 % en peso, o un 29 % en peso del peso total del poliol de poliéter-acetal.
- 10 El poliol de poliéter-acetales de un 1 por ciento a un 100 por ciento del peso total de la composición de poliol. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos desde un 1 por ciento a un 100 % en peso del peso total de la composición de poliol; por ejemplo, el poliol de poliéter-acetal puede tener desde un límite inferior de un 1 % en peso, un 10 % en peso, un 20 % en peso o un 40 % en peso hasta un límite superior de un 100 % en peso, un 90 % en peso o un 75 % en peso del total peso de la composición de poliol.
- 15 La composición de poliol tiene una funcionalidad promedio de hidroxilo de 2 a 8. Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de 2 a 8 de funcionalidad promedio de hidroxilo; por ejemplo, la composición puede tener un límite inferior de 2 de funcionalidad promedio de hidroxilo, una funcionalidad promedio de hidroxilo de 2, una funcionalidad promedio de hidroxilo de 3 o una funcionalidad promedio de hidroxilo de 4 hasta un límite superior de funcionalidad promedio de hidroxilo de 8, funcionalidad promedio de hidroxilo de 7, funcionalidad promedio de hidroxilo de 6 o funcionalidad promedio de hidroxilo de 5 de la composición de poliol.
- 20 La composición de poliol tiene un peso equivalente de hidroxilo de 150 a 4000. Se incluyen todos los valores y subintervalos individuales de 150 a 4000 de peso equivalente de hidroxilo de la composición de poliol; por ejemplo, la composición de poliol puede tener desde un límite inferior de 150 de peso equivalente de hidroxilo, 300 de peso equivalente de hidroxilo, 1000 de peso equivalente de hidroxilo o 2000 de peso equivalente de hidroxilo hasta un límite superior de 4000 de peso equivalente de hidroxilo, 3500 de peso equivalente de hidroxilo, 3000 de peso equivalente de hidroxilo, o 2500 de peso equivalente de hidroxilo de la composición de poliol.
- 25 Las condiciones típicas bajo las cuales se llevan a cabo las propoxilaciones catalizadas por DMC usando un óxido de alquileo (por ejemplo, usando PO y excluyendo el uso de cualquier BO) pueden tener como resultado polioles con un alto grado de grupos hidroxilo secundarios (por ejemplo, más de un 90 %). Este resultado es característico del uso de catalizadores DMC. Además, como se comenta en la Publicación internacional N.º WO 2012/09196, los polímeros de poli(PO) producidos por medio de catálisis de ácido de Lewis tienden a tener aproximadamente un 50 % de hidroxilos secundarios y un 50 % de hidroxilos primarios. Sin embargo, además de tener un contenido de acetal, como se ha comentado anteriormente, se busca un mayor contenido de grupo hidroxilo primario (es decir, de al menos un 55 %) del polímero de poliéter-acetal. Por grupo hidroxilo primario se entiende un grupo que contiene hidroxilo en ubicación terminal (por ejemplo, en un poli(poliol de oxalquileo) tal como un poli(poliol de oxipropileno)) y por grupo hidroxilo secundario se entiende un grupo que contiene hidroxilo en ubicación no terminal (por ejemplo, en el poli(poliol de oxalquileo) tal como poli(poliol de oxipropileno)). En algunas realizaciones, el poliol de poliéter-acetal puede tener un contenido de grupo hidroxilo primario de al menos un 60 %.
- 30 Las realizaciones de la presente memoria se refieren a la formación de una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal (por ejemplo, un poliol basado en PO) usando un método directo o un método secuencial. En cualquier caso, el poliol de poliéter-acetal tiene un contenido de acetal, como se ha comentado anteriormente, y un elevado contenido de grupo hidroxilo primario (es decir, más de un 55 %) y un Mn relativamente alto (es decir, más de 2.000 g/mol tal como de 2.100 g/mol a 12.000 g/mol, de 3.000 g/mol a 5.000 g/mol, etc.).
- 35 El método directo utiliza un catalizador de ácido de Lewis sin el uso de un catalizador DMC. Por ejemplo, el método directo incluye añadir el catalizador de ácido de Lewis (sin añadir inicialmente un catalizador DMC) a una mezcla de reacción que incluye el poliol que se deja reaccionar a una segunda temperatura que es inferior a la primera temperatura en la cual se forma inicialmente la mezcla de reacción.
- 40 El método secuencial utiliza un catalizador DMC y un catalizador de ácido de Lewis. Por ejemplo, el método secuencial incluye añadir inicialmente un catalizador DMC y a continuación añadir el catalizador de ácido de Lewis que se proporciona por separado y se deja reaccionar a una temperatura más baja que la temperatura a la que se añade el catalizador DMC.
- 45 El método secuencial utiliza un catalizador DMC y un catalizador de ácido de Lewis. Por ejemplo, el método secuencial incluye añadir inicialmente un catalizador DMC y a continuación añadir el catalizador de ácido de Lewis que se proporciona por separado y se deja reaccionar a una temperatura más baja que la temperatura a la que se añade el catalizador DMC.

Catalizador DMC

Ejemplos de catalizadores de cianuro de metal doble se comentan en la Publicación Internacional N.º WO 2012/09196.

El catalizador DMC, por ejemplo, que se conoce en la técnica, se pueden usar en el método secuencial. En particular, el catalizador DMC es el primer catalizador que se proporciona como parte del método secuencial en el que se proporciona al menos un primer catalizador y un segundo catalizador después del primer catalizador.

Por ejemplo, los catalizadores DMC pueden estar representados por la Fórmula 1:



en la que M y M³ son metales; M¹ es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo distinto de cianuro que se 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 metálica M³_xA_y, y n es cero o un número entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes complejantes neutros tales como t-butanol que a menudo están presentes en el complejo de catalizador DMC. M y M³ son cada uno de ellos un ion metálico seleccionado independientemente entre el grupo de Zn⁺², Fe⁺², Co⁺², Ni⁺², Mo⁺⁴, Mo⁺⁶, Al⁺³, V⁺⁴, V⁺⁵, Sr⁺², W⁺⁴, W⁺⁶, Mn⁺², Sn⁺², Sn⁺⁴, Pb⁺², Cu⁺², La⁺³ y Cr⁺³, prefiriéndose Zn⁺². M¹ y M² están seleccionados cada uno independientemente entre el grupo de Fe⁺³, Fe⁺², Co⁺³, Co⁺², Cr⁺², Cr⁺³, Mn⁺², Mn⁺³, Ir⁺³, Ni⁺², Rh⁺³, Ru⁺², V⁺⁴, V⁺⁵, Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺. De acuerdo con realizaciones a modo de ejemplo, los que tienen estado de oxidación +3 se usan más como metal M¹ y M². Por ejemplo, se pueden usar Co⁺³ y/o Fe⁺³.

Los aniones a modo de ejemplo pueden incluir, pero sin limitación, haluros tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato como metanosulfonato, un arilensulfonato, como p-toluensulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato C₁₋₄. Por ejemplo, se puede usar el ion cloruro. r es 4, 5 o 6 (por ejemplo, 4 o 6, o 6); t es 0 o 1. En realizaciones a modo de ejemplo, r + t es igual a seis.

En una o más realizaciones, el catalizador DMC es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de zinc. El catalizador DMC puede formar complejo con t-butanol. El catalizador DMC usado en diversas realizaciones puede ser un catalizador de mezcla que incluye uno o más catalizadores DMC. El catalizador de mezcla puede incluir opcionalmente un catalizador que no sea DMC, en el que los catalizadores DMC representan al menos un 75 % en peso del peso total del catalizador de mezcla. El catalizador de mezcla puede excluir cualquiera de los catalizadores de ácido de Lewis que se añaden posteriormente en el método secuencial.

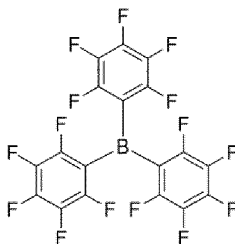
Catalizador de ácido de Lewis

El catalizador de ácido de Lewis de base metálica tiene la fórmula general M (R⁵)₁(R⁶)₁(R⁷)₁(R⁸)_a, en la que a es 0 o 1, mientras M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, R⁵ y R⁶ incluye cada uno de forma independiente un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor, R⁷ incluye un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor o un grupo funcional o un grupo polimérico funcional, R⁸ opcional es un grupo funcional o grupo polimérico funcional. Por grupo fenilo sustituido con flúor se entiende un grupo fenilo que incluye al menos un átomo de hidrógeno reemplazado por un átomo de flúor. Por grupo metilo sustituido con flúor se entiende un grupo metilo que incluye al menos un átomo de hidrógeno reemplazado por un átomo de flúor. R⁵, R⁶ y R⁷ pueden incluir el grupo fenilo sustituido con flúor o pueden consistir esencialmente en el grupo fenilo sustituido con flúor. R⁵, R⁶ y R⁷ pueden incluir el grupo metilo sustituido con flúor, por ejemplo, en forma de un grupo metilo sustituido con flúor unido con un sulfuróxido (por ejemplo, sulfóxido, sulfonilo, sulfona y similares). La M en la fórmula general puede existir como un ion de sal metálica o como una parte de la fórmula unida de manera integral.

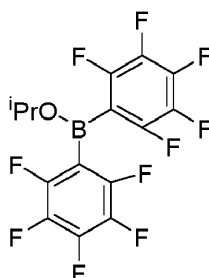
El grupo funcional o el grupo polimérico funcional puede ser una base de Lewis que forma un complejo con el catalizador de ácido de Lewis (por ejemplo, un catalizador de ácido de Lewis basado en boro o un catalizador de triflato metálico). Por grupo funcional o grupo polimérico funcional se entiende una molécula que contiene al menos uno de los siguientes: un alcohol, un alquilarilo, un alquilo lineal o ramificado que tiene 1-12 átomos de carbono, un cicloalquilo, un propilo, un óxido de propilo, un mercaptano, un organosilano, un organosiloxano, una oxima, un grupo alquileo capaz de funcionar como un puente covalente con otro átomo de boro, un grupo organosiloxano divalente capaz de funcionar como un puente covalente con otro átomo de boro y sus análogos sustituidos. Por ejemplo, el grupo funcional o el grupo polimérico funcional puede tener la fórmula (OYH)_n, mientras que O es O oxígeno, H es hidrógeno e Y es H o un grupo alquilo. No obstante, se pueden usar otros grupos poliméricos funcionales conocidos que se pueden combinar con un catalizador de ácido de Lewis, tales como un catalizador de ácido de Lewis basado en boro o triflato metálico.

Según algunas realizaciones, el catalizador de ácido de Lewis es un catalizador de ácido de Lewis basado en boro que tiene la fórmula general B(R⁵)₁(R⁶)₁(R⁷)₁(R⁸)_{0 o 1}, mientras que R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente el grupo fenilo sustituido con flúor, R⁷ es el grupo fenilo sustituido con flúor o el grupo funcional o el grupo polimérico funcional, opcionalmente R⁸ es el grupo funcional o grupo polimérico funcional.

En algunas realizaciones, el ácido de Lewis basado en boro es tris(pentafluorofenil)borano.



Un complejo de pentafluorofenilborano puede tener la siguiente estructura.



- 5 El catalizador de ácido de Lewis puede ser un triflato metálico. Por ejemplo, el triflato metálico tiene la fórmula general $M(R^5)_1(R^6)_1(R^7)_1(R^8)_a$, en la que a es 0 o 1, mientras que M es aluminio, indio, bismuto o erbio, y R^5 , R^6 y R^7 son cada uno CF_3SO_3 . El catalizador de ácido de Lewis puede ser activo en un rango de temperatura más baja (por ejemplo, de 60 °C a 110 °C). Las referencias a modo de ejemplo incluyen la patente de EE.UU. N.º 4687755; Williams, D. B. G.; Lawton, M. Aluminium triflate: a remarkable Lewis acid catalyst for the ring opening of epoxides by alcohols. *Org. Biomol. Chem* 2005, 3, 3269-3272; Khodaei, M. M.; Khosropour, A. R.; Ghazati, K. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 3525-3529; Dalpozzo, R.; Nardi, M.; Oliverio, M.; Paonessa, R.; Procopio, A. Erbyum(III) triflate is a highly efficient catalyst for the synthesis of β -alkoxy alcohols, 1,2-diols and β -hydroxy sulfides by ring opening of epoxides. *Síntesis* 2009, 3433-3438.

- 15 El catalizador de ácido de Lewis utilizado en diversas realizaciones puede ser un catalizador de mezcla que incluye uno o más catalizadores ácido de Lewis (por ejemplo, cada uno con la fórmula general $B(R^5)_1(R^6)_1(R^7)_1(R^8)_0 \text{ o } 1$, mientras que R^5 y R^6 son cada uno independientemente un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor, R^7 es un grupo fenilo o metilo sustituido con flúor o un grupo funcional o grupo polimérico funcional, R^8 opcional es el grupo funcional o grupo polimérico funcional). El catalizador de mezcla puede incluir opcionalmente otros catalizadores, en el que los catalizadores de ácido de Lewis que tienen la fórmula general representan al menos un 75 % en peso del peso total del catalizador de mezcla. El catalizador de mezcla añadido puede excluir cualesquiera catalizadores basados en DMC. Se pueden incluir otros ácidos de Lewis basados en metal que sean activos a temperaturas bajas como parte del método secuencial, el método directo y/o el catalizador de mezcla. Los ácidos de Lewis basados en metal se basan en uno de aluminio, boro, cobre, hierro, silicio, estaño, titanio, zinc y circonio.

Compuesto iniciador

- 25 El compuesto iniciador en sí, tanto en el método secuencial como en el método directo, se forma usando un óxido de alquileo como PO o BO. El compuesto iniciador puede ser un diol o triol. Por ejemplo, el compuesto iniciador es un diol o triol basado en PO que tiene un peso equivalente basado en la funcionalidad hidroxilo menor que 500 g/mol de equivalencia. Además, se usa un compuesto iniciador que contiene hidroxilo con el óxido de alquileo para formar el compuesto iniciador. El compuesto iniciador que contiene hidroxilo es cualquier compuesto orgánico que se vaya a alcoxilar en la reacción de polimerización. Contiene 1 o más grupos hidroxilo. Puede contener hasta 12 o más grupos hidroxilo. Se pueden usar mezclas de compuestos iniciadores. El compuesto iniciador tendrá un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de poliéter (por ejemplo, puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500). Los compuestos iniciadores incluyen, sin limitación, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butano diol, 1,6-hexano diol, 1,8-octano-diol, ciclohexano dimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, así como alcoxilatos (especialmente etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de estos, que tengan un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de polimerización (por ejemplo, de hasta 500 g/mol de equivalencia).

Uso del método secuencial:

- 40 En las realizaciones que utilizan el método secuencial, los compuestos iniciadores, descritos en la presente memoria, no transcurren directamente del compuesto iniciador a una composición de poliéter-poliol terminada que incluye un poliol de poliéter-acetal. Por ejemplo, la elevada concentración de grupos hidroxilo en el compuesto iniciador durante las primeras etapas de la polimerización inhibe la activación inicial del catalizador, lo que puede provocar un fallo de

inducción del catalizador o la desactivación prematura del catalizador en una etapa temprana del proceso de alcoxilación. Reducir la aparición de ello implica la activación del catalizador a una primera temperatura y la adición lenta de al menos uno de PO y BO a una mezcla que incluye el compuesto de partida y el catalizador DMC durante un período de 30 minutos o menos. A continuación, se deja transcurrir la reacción con el catalizador DMC. Esto permite que se produzca un intermedio alcoxilado usando el catalizador DMC (por ejemplo, y sin usar ningún ácido de Lewis basado en metal, de modo que solo se use el catalizador DMC para formar el intermedio alcoxilado). Posteriormente, se lleva a cabo el resto de la polimerización usando el intermedio en presencia del catalizador de ácido de Lewis con activación a una segunda temperatura que es diferente de la primera temperatura y mediante la adición suplementaria de al menos uno de PO y BO a la mezcla de reacción. No obstante, la presente divulgación no es tan limitada. Es decir, se puede utilizar un método directo, detallado en la presente memoria, sin emplear el catalizador DMC para formar el intermedio alcoxilado.

En el método secuencial, cuando el catalizador de ácido de Lewis se añade a la mezcla de reacción que ya ha experimentado un proceso de alcoxilación en presencia del catalizador DMC, la temperatura del reactor se puede reducir al menos 20 °C en comparación con el caso en el que se añade el catalizador DMC. De acuerdo con una o más realizaciones, la primera temperatura del reactor (en un proceso discontinuo o continuo) puede ser de 125 °C a 160 °C cuando se activa el catalizador DMC (por ejemplo, durante un tiempo en el que se añade gradual/lentamente una alimentación de PO al reactor y después del tiempo en el que el compuesto iniciador se mezcla con el catalizador DMC). La temperatura del reactor puede reducirse inicialmente durante el tiempo en que se deja transcurrir la formación del intermedio, sin la adición de ninguna alimentación de óxido de alquileo y antes de la adición del ácido de Lewis. La temperatura del reactor puede estar a la segunda temperatura de 25 °C a 115 °C y/o de 60 °C a 115 °C cuando se introduce el ácido de Lewis. En una o más realizaciones, el control de la contribución relativa de una mezcla que contiene un catalizador DMC activo y un ácido de Lewis activo puede permitir que el ácido de Lewis domine la adición de oxirano en los extremos de cadena.

En una o más realizaciones, cuando el poli(poliol de éter) procede de un compuesto iniciador basado en PO (por ejemplo, un compuesto iniciador de polioxialquileo), a la primera temperatura se añade PO a la mezcla y a la segunda temperatura se añade PO o BO a la mezcla de reacción.

El poli(poliol de éter) se puede preparar usando el método secuencial en un proceso de dos etapas y un recipiente que usa un catalizador DMC y tris (pentafluorofenil)borano de tal manera que la cadena de polioliol pueda construirse rápidamente usando el catalizador DMC, y se puedan generar grupos hidroxilo primarios en los extremos de cadena por medio de la adición de etapa posterior de tris(pentafluorofenil)borano.

Uso del método directo:

En realizaciones que utilizan el método directo, los compuestos iniciadores transcurren directamente del compuesto iniciador a una composición de poli(poliol de éter) terminada que incluye un polioliol de poliéter-acetal sin emplear catalizador DMC para formar el intermedio alcoxilado.

Es decir, la polimerización se realiza usando los compuestos iniciadores en presencia del catalizador de ácido de Lewis. En particular, en algunas realizaciones, la activación a una segunda temperatura asociada con la adición del catalizador de ácido de Lewis es diferente de una primera temperatura asociada con la formación de una mezcla de reacción que incluye los compuestos iniciadores sin el catalizador de ácido de Lewis.

En el método directo, cuando se añade el catalizador de ácido de Lewis a una mezcla de reacción que incluye un poli(poliol de éter) formado a partir de PO (es decir, epoxipropano) o BO (es decir, 1,2-epoxibutano) y un óxido de alquileo seleccionado del grupo que consiste en epoxipropano, 1,2-epoxibutano y una combinación de los mismos, la temperatura del reactor se puede reducir al menos 20 °C en comparación con el caso cuando se preparó la mezcla de reacción. Es decir, en el método directo, la mezcla de reacción no incluye un catalizador DMC. De acuerdo con una o más realizaciones, la primera temperatura del reactor (en un proceso discontinuo o continuo) puede ser de 120 °C a 160 °C cuando se prepara la mezcla de reacción (por ejemplo, durante un tiempo en el que se introduce gradual/lentamente una alimentación de PO al reactor). La temperatura del reactor puede estar a la segunda temperatura de 25 °C a 115 °C y/o de 60 °C a 115 °C cuando se introduce el ácido de Lewis. El poli(poliol de éter) se puede preparar usando el método directo en un proceso de dos etapas y un recipiente que usa una mezcla de reacción y la posterior adición de catalizador de ácido de Lewis de tal manera que la cadena de polioliol pueda construirse rápidamente usando el catalizador de ácido de Lewis.

En el método directo o secuencial, la reacción de polimerización se puede llevar a cabo en cualquier tipo de recipiente que sea adecuado para las presiones y temperaturas presentes. En un proceso continuo o semicontinuo, el recipiente puede tener una o más entradas a través de las cuales se puede introducir el óxido de alquileo y el(los) compuesto(s) iniciador(es) durante la reacción. En un proceso continuo que emplea el método secuencial, el recipiente del reactor debe contener al menos una salida a través de la cual se pueda extraer una parte de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada. Un reactor tubular que tiene puntos únicos o múltiples para inyectar los materiales de partida, un reactor de bucle y un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) son todos tipos de recipientes adecuados para operaciones continuas o semicontinuas. Un proceso a modo de ejemplo se comenta en la publicación de patente de EE.UU. N.º 2011/0105802.

El producto de poli(poliol de éter) resultante obtenido en cualquiera de los métodos directos o secuenciales anteriores se puede tratar adicionalmente, por ejemplo, en un proceso de evaporación instantánea y/o proceso de separación. Por ejemplo, el poli(poliol de éter) se puede tratar para reducir los residuos de catalizador, aunque el residuo de catalizador pueda quedar retenido en el producto. La humedad se puede eliminar separando el poliol. El poli(poliol de oxialquileno), de acuerdo con las realizaciones, puede tener una concentración de catalizador DMC (en ppm en el poli(poliol de oxialquileno) de 15 ppm a 100 ppm (por ejemplo, de 35 ppm a 100 ppm, de 50 ppm a 75 ppm, etc.). El poli(poliol de oxialquileno), de acuerdo con las realizaciones, puede tener una concentración de catalizador de ácido de Lewis (en ppm en el poli(poliol de oxialquileno) final) de 100-500 ppm (por ejemplo, de 100 ppm a 250 ppm).

La reacción de polimerización se puede caracterizar por la "relación de formación", que se define como la relación de Mn del producto de poliéter con respecto al compuesto iniciador. Esta relación de formación puede ser tan alta como 160, pero está más comúnmente dentro del intervalo de 2,5 a aproximadamente 65 y aún más comúnmente dentro del intervalo de 2,5 a aproximadamente 50. La relación de formación está típicamente dentro del rango de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 15, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 11 cuando el producto de poliéter tiene un peso equivalente de hidroxilo de 85 a 400.

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

Las composiciones de poliol que incluyen los polioles de poliéter-acetal producidos de acuerdo con los métodos secuenciales o directos en la presente memoria pueden ser útiles para preparar formulaciones de poliuretano, que cuando se curan, pueden formar poliuretanos tales como los utilizados en la fabricación de productos de poliuretano elastoméricos o semi-elastoméricos, que incluyen elastómeros no celulares o microcelulares, revestimientos, adhesivos, sellantes y espumas de poliuretano flexibles, rígidas y viscoelásticas. Las espumas de poliuretano flexibles se pueden fabricar en un proceso de bloqueo o moldeo. En una o más realizaciones, se forma un poliuretano por medio de curado de cualquiera de las formulaciones de poliuretano que incluye una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal.

En diversas realizaciones, el poliol de poliéter-acetales de un 1 por ciento a un 97,9 por ciento del peso total del poliuretano (es decir, del poliuretano resultante). Se incluyen todos los valores individuales y subintervalos de un 1 % en peso a un 97,9 % en peso del peso total del poliuretano; por ejemplo, el porcentaje del poliol de poliéter-acetal puede tener desde un límite inferior de un 1 % en peso, un 10 % en peso, un 23 % en peso o un 37 % en peso hasta un límite superior de un 97,9 % en peso, un 75 % en peso, un 37 % en peso, o un 29 % en peso del peso total del poliol de poliéter-acetal.

En una o más realizaciones, el poliuretano formado es un poliuretano de alto módulo que tiene un módulo mayor de 700 libras por pulgada cuadrada (psi) (4,83 MPa) medido de acuerdo con ASTM D1708. Por ejemplo, el poliuretano puede ser un poliuretano de alto módulo formado a partir de una composición de poliuretano que incluye un prolongador de cadena tal como 1,4-butanodiol, entre otros prolongadores de cadena adecuados. En una o más realizaciones, el poliuretano puede ser un poliuretano de alto módulo que tiene un módulo mayor de 800 libras por pulgada cuadrada (psi) (5,51 MPa) medido de acuerdo con ASTM D1708. En algunas realizaciones, el poliuretano es un poliuretano de alto módulo que tiene un módulo mayor de 1000 libras por pulgada cuadrada (psi) (6,89 MPa) medido de acuerdo con ASTM D1708.

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

Ejemplos

Métodos analíticos:

Cromatografía de permeabilidad de gel (GPC): el análisis GPC para la determinación del peso molecular promedio expresado en número (Mn) y el contenido de acetal (es decir, la parte de poliol de poliéter-acetal que está funcionalizada con el al menos un grupo funcional acetal) se lleva a cabo a un caudal de 1,0 mililitro/minuto usando cuatro columnas GPC orgánicas PLgel conectadas en serie (3 µm, Agilent Inc.) y tetrahidrofurano como eluyente. La temperatura de la columna es de 40 °C. Se usan VORANOL™ CP 6001, VORANOL™ 210, 230-660 y 230-056N como patrones internos. El sistema GPC consiste en un módulo de bomba binaria (Waters Inc. 1525), un dispositivo automatizado de toma de muestra (Waters Inc. 2707) y un detector de índice de refracción (Waters Inc. 2414).

Análisis de RMN-¹³C: Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente un 10 % en peso de disolvente deuterado tal como dimetilsulfóxido (DMSO) o acetona (en el caso de polioles BO). Los datos se recogieron utilizando un espectrómetro Bruker 400 Megahertz equipado con una sonda criogénica de alta temperatura Bruker Dual DUL. Los datos se obtuvieron utilizando 64 transiciones por archivo de datos, un retardo de relajación de 30 segundos,

ángulos de giro de 90 grados y desacoplamiento inverso a temperatura ambiente. Todas las mediciones se realizaron en muestras no giradas en modo cerrado. La adquisición se realizó utilizando un ancho espectral de 25000 hercios y un tamaño de archivo de 65K puntos de datos.

El contenido de acetal de las composiciones de polioli que incluyen un polioli-polioli de acetal y poliuretanos formados a partir de las mismas es por medio de una combinación de análisis GPC y RMN ¹³C. Por ejemplo, el contenido de acetal se determina por medio de la relación de área bajo los picos de GPC que corresponde a la fracción de peso molecular elevado con respecto al área total bajo la curva de GPC. La presencia de enlaces de acetal en la fracción de peso molecular elevado se confirmó por medio de análisis GPC del producto acabado con ácido, como se describe en la presente memoria. Además, la funcionalidad de acetal se verificó por medio de análisis de RMN ¹³C y apareció en el espectro de 95-110 ppm. A diferencia de otros enfoques, los enlaces de acetal del polioli-polioli de acetal, como se describe en la presente memoria, se forman en concurrencia con la formación del poli(polioli de éter) que comprende las composiciones de polioli que incluyen el polioli-polioli de acetal, de modo que las composiciones de polioli que incluyen el polioli-polioli de acetal son comparativamente más tolerantes a los cambios en el pH, entre otras ventajas.

Determinación de grupos hidroxilo primario y secundario (selectividad): La selectividad de la apertura del anillo se determina por medio de trifluoroacetilación seguida de análisis de RMN-F¹⁹. La preparación de la muestra se lleva a cabo utilizando el procedimiento descrito en ASTM D 4273-94. Como se indica en el método ASTM, la derivatización requiere el conocimiento del número de OH o el peso molecular (MW) y la funcionalidad del polioli, ya que decide la cantidad de anhídrido trifluoroacético (TFAA) utilizado para la derivatización del polioli. Es necesario añadir una cantidad suficiente de TFAA para garantizar la finalización de la reacción de derivatización.

El número de OH se puede calcular como = 33 x % de OH, con % de OH = 1700/peso equivalente de hidroxilo del polioli.

Peso equivalente de hidroxilo del polioli = MW del polioli/funcionalidad. El método ASTM proporciona la siguiente sugerencia para la cantidad de TFAA a añadir a la reacción basado en el número de hidroxilo.

número de hidroxilo	volumen de TFAA
de 24 a 75	1 mililitro
de 76 a 150	2 mililitros
de 151 a 225	3 mililitros
de 226 hasta 300	4 mililitros

Análisis de RMN ¹⁹F: Los espectros de RMN-¹⁹F se adquieren utilizando un espectrómetro Bruker Avance III de 400 megahercios. Los datos se obtienen utilizando 64 barridos transitorios por archivo de datos, un retardo de repetición de pulso de 3 segundos, un ancho espectral de 93.750 hercios y un tamaño de archivo de 13.000 puntos de datos. Se verifica que el retardo de relajación es adecuado usando un experimento de recuperación de saturación. Los espectros se adquieren usando α,α,α-trifluoro-tolueno como patrón interno de cambio químico a un 0,1 % en peso en cloroformo-d (CDCl₃).

Determinación de propiedades mecánicas: se determinan las propiedades mecánicas que incluyen resistencia a la tracción (%), estiramiento (%) y módulo (libras por pulgada cuadrada) de acuerdo con ASTM D1708 para los poliuretanos formados al curar formulaciones de poliuretano que incluyen un poliisocianato (por ejemplo, formulaciones de poliuretano que tienen un índice de isocianato dentro del intervalo de 70 a 500) y los respectivos polioles de los Ejemplos de Trabajo 1-5 y los Ejemplos Comparativos 1-D.

Acabado con ácido: La eliminación de los enlaces de acetal se llevó a cabo para efectuar una diferencia entre los valores medidos de GPC de los polioles antes y después del acabado con ácido de los polioles. El acabado con ácido se llevó a cabo usando el siguiente método: se equipó un matraz de 3 bocas de 1,0 litro (l) con un condensador de reflujo y un termopar y se colocó bajo una atmósfera de nitrógeno inerte. El matraz se cargó con el poli(diol de oxalquileno) preparado en el Ejemplo de Trabajo 6 (100 g) y ácido (300 ml de metanol como Dowex 50wx4 (0,5 g)) para formar una mezcla de los mismos. La mezcla se agitó mecánicamente y se calentó a 65 °C durante aproximadamente 3 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C, la mezcla de reacción se filtró y se concentró a vacío. El acabado con ácido eliminó todos los enlaces de acetal de las muestras, incluido el polioli de poliéter-acetal, según lo confirmado por GPC y las lecturas de espectroscopía RMN-C¹³ de las muestras después del acabado con ácido.

Análisis de viscosidad: se calculó la viscosidad como viscosidad dinámica utilizando un viscosímetro Brookfield DV-II + Pro EXTRA a aproximadamente 38 °C controlado por un dispositivo de control de temperatura Thermosel de acuerdo con el ensayo de viscosidad Brookfield y ASTM D2196. Por ejemplo, un polioli (50 gramos (g) de un polioli), un isocianato (PAPI 94, un difenil diisocianato de metileno polimérico con un peso equivalente de isocianato de aproximadamente 131) y un catalizador (Dabco ® 33-LV, disolución de un 33 % en peso de trietilendiamina en

dipropilenglicol disponible de Sigma-Aldrich®)) formaron una mezcla. La cantidad de catalizador en la mezcla se varió de 10 microlitros (ul) a 20 ul para cada Ejemplo en función de la duración prevista de la reacción. Las duraciones de reacción previstas típicas son de 15 minutos hasta 120 minutos, pero no se limitan a este intervalo. Se varió la velocidad de husillo de un husillo cónico Wells/Brookfield (CPE-51) para mantener la tasa de cizalladura dentro del intervalo recomendado del método de viscosidad Brookfield y ASTM D2196. Se añadió a la mezcla una cantidad de isocianato (es decir, PAPI 94) (calculada usando la Ecuación 1) para lograr un índice deseado de 1,05 y la mezcla se homogeneizó durante 30 segundos a aproximadamente 1250 rotaciones por minuto. Se recogieron datos de viscosidad cada 10 segundos después de 2 minutos de estabilización. Las medidas de viscosidad se presentan en unidades de centipoise (cP).

10 Ecuación 1:

Volumen de PAPI 94 (ml) = (peso de poliol x peso equivalente de PAPI 94 x índice deseado)/(5600 x 1.213)

Se utilizan principalmente los siguientes materiales:

Compuesto Iniciador 1	Un poli(triol de oxipropileno) que tiene un Mn de aproximadamente 700 g/mol (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ 270) formado a partir de epoxipropano.
Compuesto Iniciador 2	Un poli(dioli de oxialquilenol) que tiene un Mn de aproximadamente 2000 g/mol (disponible de The Dow Chemical Company como VORAPEL™ D3201) formado a partir de óxido de propileno y óxido de butileno.
Compuesto Iniciador 3	Un poli(triol de ioxialquilenol) que tiene un Mn de aproximadamente 3500 g/mol (disponible de The Dow Chemical Company como VORANOL™ 3512A) formado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno.
Catalizador DMC	Un complejo catalizador de hexacianocobaltato de zinc (disponible en Bayer Material Science, Inc. con el nombre de Catalizador Arcol 3®).
FAB	Tris(pentafluorofenil)borano (disponible de Boulder Scientific).
Aditivo	Un agente acidificante que incluye ácido fosfórico.

Se preparan los Ejemplos de Trabajo 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos A a E usando los materiales anteriores de acuerdo con las condiciones descritas en la Tabla 1 siguiente. En referencia a la Tabla 1, Mn se determina mediante cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), como se ha comentado con anterioridad. En referencia de nuevo a la Tabla 1, las cantidades de DMC y FAB se enumeran como partes por millón (ppm) en peso de un poli(poliol de oxialquilenol) final (PO triol o PO diol) que ha sido separado de la humedad. En referencia a la Tabla 2, el % de contenido de acetal viene determinado por GPC, como se ha comentado con anterioridad. En referencia de nuevo a la Tabla 2, las propiedades mecánicas que incluyen la resistencia a la tracción, estiramiento y módulo se determinan de acuerdo con ASTM D1708, mientras que el contenido del grupo hidroxilo primario (es decir, OH primario) se determina por medio de derivación usando anhídrido trifluoroacético seguido de RMN-¹⁹F, como se ha comentado con anterioridad.

Tabla 1

	Poliol de poliéter-acetal	Óxido de alquilenol	DMC (ppm)	Primera temperatura (° C)	FAB (ppm)	Segunda temperatura (° C)
<i>Triol de 4500 MW</i>						
Ej. 1 (secuencial)	Triol	PO	75	130	250	110
Ej. 2 (secuencial)	Triol	PO	75	130	250	60
EC. A	Triol	PO	75	130	--	--
<i>Triol de 1650 MW</i>						
Ej. 3 (FAB directo)		Triol	PO	--	---	250 110
Ej. 4 (FAB directo)		Triol	PO	--	---	250 60
EC. B		Triol	PO	75	130	-- --

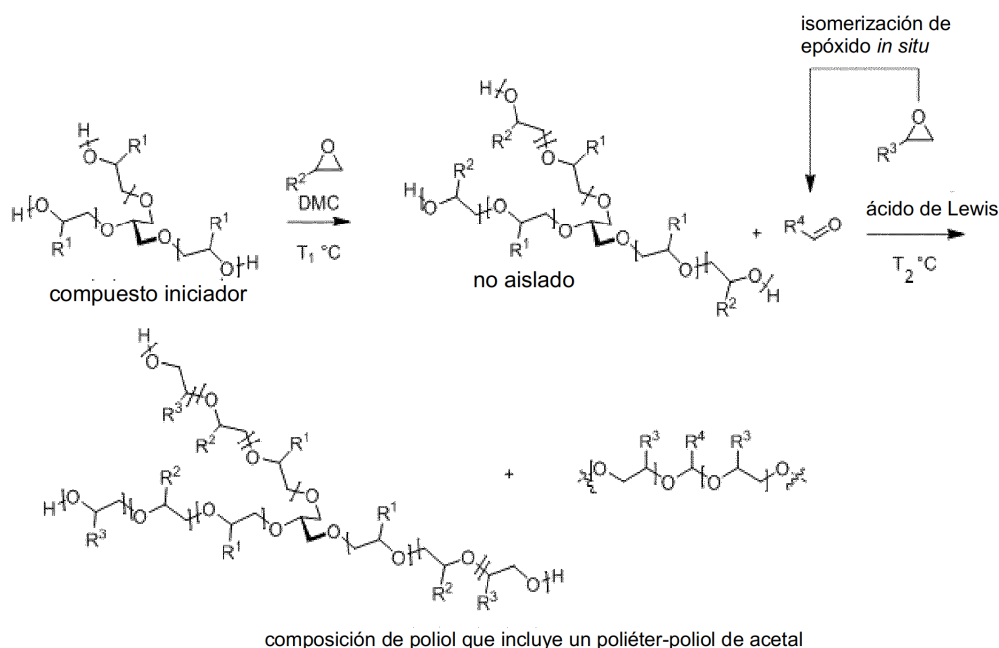
<i>Diol de 2200 MW</i>						
Ej. 5 (FAB directo)	Diol	BO	--	---	258	110
EC C	Diol	BO	--	--	---	--
EC D	Diol	BO	--	---	250	110

Tabla 2

	Mn	Contenido de acetal (%)	OH primario (%)	Resistencia a la tracción (psi) (MPa)	Estiramiento (%)	Módulo (psi) (MPa)
Ej. 1 (secuencial)	4600	37 +/- 1	67 +/-1	509 (3,51) +/- 30 (0,2)	135 +/- 13	769 (5,30) +/- 31 (0,21)
Ej. 2 (secuencial)	5302	29 +/- 1	68 +/-1	435 (3,0) +/- 29 (0,2)	148 +/- 12	779 (5,37) +/- 17 (0,12)
EC A	4494	--	9 +/- 1	475 (3,27) +/- 21 (0,14)	187 +/- 7	663 (4,57) +/- 18 (0,12)
Ej. 3 (directo)	1693	23 +/- 1	71 +/-1	913 (6,29) +/- 66 (0,45)	219 +/- 12	888 (6,12) +/- 11 (0,08)
Ej. 4 (directo)	1791	30 +/- 1	68 +/-1	629 (4,34) +/- 73 (0,50)	173 +/- 20	807 (5,56) +/- 58 (0,40)
Ej. B	2050	--	9 +/-1	611 (4,21) +/- 25 (0,17)	162 +/-8	823 (5,67) +/- 33 (0,23)
Ej. 5 (FAB directo)	2008	6 +/-1	57 +/-1	1230 (8,48) +/- 38 (0,26)	608 +/- 36	1042 (7,18) +/- 12 (0,08)
EC. C	2280	---	5 +/- 1	633 (4,36) +/- 14 (0,10)	524 +/- 42	659 (4,54) +/- 63 (0,43)
EC. D	2148	--	57 +/-1	1009 (6,95) +/- 70 (0,48)	539 +/- 54	854 (5,89) +/- 30 (0,21)

- Ejemplo de Trabajo 1** es una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal preparado usando el Compuesto Iniciador 1 (es decir, un triol propoxilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 700 g/mol) y el proceso secuencial de catalizador dual, en el que la segunda temperatura para adición de FAB es 20 grados menor que la primera temperatura para adición del catalizador DMC. En particular, el Ejemplo de Trabajo 1 se prepara usando el siguiente método: un reactor a presión de 500 mililitros (ml) se carga con el Compuesto Iniciador 1 (50 g), el aditivo (1,3 µl de una disolución 0,15 M) y el catalizador DMC (0,024 g). La mezcla se seca calentando el reactor a 130 °C durante 2 horas bajo purga de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la purga, se añade lentamente PO al reactor en forma de alimentación de PO. El catalizador DMC se activa en aproximadamente 20-30 minutos, durante los cuales la alimentación de PO se incrementa gradualmente hasta 2,0-2,5 ml/minuto. Tras la adición de aproximadamente 240 ml de PO adicional utilizando la alimentación de PO, se bloquea la alimentación y se deja que la reacción continúe durante 15 minutos y se enfríe a 60 °C. Posteriormente, se agrega FAB (0,080 g) como una parte y se calienta el reactor a 110 °C. La alimentación de PO se reanuda a una tasa de aproximadamente 0,3-0,6 ml/minuto. Tras la adición de aproximadamente 91 ml de PO, se permite la digestión de la reacción durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 45 minutos. Se recoge la composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal (306 g, 95 %) del Ejemplo de Trabajo 1 después de enfriar la reacción a temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. La composición de poliol que incluye el poliol de poliéter-acetal tiene un Mn de 4145 según lo confirmado por GPC y un contenido de hidroxilo primario de un 69 % según lo confirmado por RMN-F (es decir, derivatización usando anhídrido trifluoroacético seguido de RMN-¹⁹F de un 69 %).

Por ejemplo, con respecto al Ejemplo de Trabajo 1 y al Ejemplo de Trabajo 2, como se detalla en la presente memoria, se puede llevar a cabo la siguiente reacción en la que R1, R2, R3 y R4 = Me (metilo):



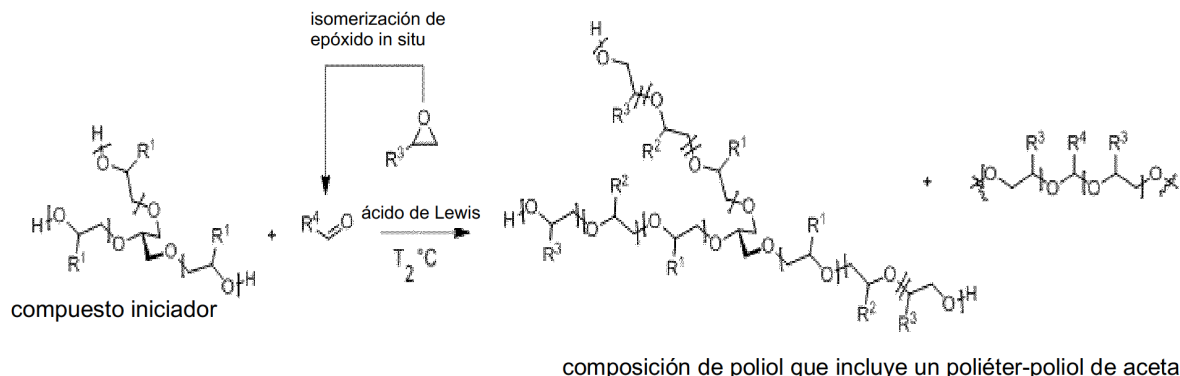
Ejemplo de Trabajo 2 es una composición de polioli que incluye un polioli de poliéter-acetal preparado usando el Compuesto Iniciador 1 y el proceso secuencial de catalizador dual, en el que la segunda temperatura para adición de FAB es 70 grados menor que la primera temperatura para adición del catalizador DMC. En particular, el Ejemplo de Trabajo 2 se prepara usando el mismo método que se comentó anteriormente con respecto al Ejemplo de Trabajo 1, exceptuando que después de agregar FAB, el reactor se mantiene a 60 °C. La composición de polioli que incluye un polioli de poliéter-acetal del Ejemplo de Trabajo 2 (314 g, 98 %) se recoge después de que la reacción se enfría a temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. La composición de polioli que incluye un polioli de poliéter-acetal tiene un Mn de 4494 según se confirma por medio de GPC y un contenido de hidroxilo primario de un 68 % según se confirma por medio de RMN-F.

Ejemplo Comparativo A (es decir, EC. A) es un poli(triol de oxipropileno) preparado usando el Compuesto Iniciador 1 (es decir, un triol propoxilado que tiene un peso molecular de aproximadamente 700 g/mol) y un catalizador DMC sin emplear FAB durante la formación del poli(triol de oxipropileno) y no produce una composición de polioli que incluye polioli de poliéter-acetal. En particular, el Ejemplo Comparativo A se prepara usando el siguiente método: se carga un reactor a presión de 500 ml con el Compuesto Iniciador 1 (50 g), el aditivo (1,3 µL de una disolución de 0,15 M) y el catalizador DMC (0,024 g). Se seca la mezcla calentando el reactor a 130 °C durante 2 horas bajo purga de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la purga, se añadió PO lentamente al reactor a medida que se alimentaba PO hasta que la presión alcanzó 20 psi (0,14 MPa). A continuación, se interrumpe la alimentación de PO y se deja que la reacción continúe durante 11 minutos, de forma que la presión alcanza 8,9 psi (0,06 MPa). En ese instante, se considera que el catalizador está "activado" y se reanuda la alimentación de PO, aumentando gradualmente hasta 2,0-2,5 ml/minuto. Tras la adición de aproximadamente 330 ml de PO adicional utilizando la alimentación de PO, la alimentación se bloquea, se deja que la reacción continúe durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 30 minutos adicionales a 130 °C. El poli(triol de oxipropileno) se considera formado cuando han transcurrido los 30 minutos. Después de la formación del poli(triol de oxipropileno), el reactor se enfría a 70 °C y se agrega FAB (0,080 g) de una vez y el reactor se agita durante 30 minutos para homogeneizar el catalizador. El poli(triol de oxipropileno) tiene un Mn de 4661 según se confirma por medio de GPC.

Ejemplo de Trabajo 3 es una composición de polioli que incluye un polioli de poliéter-acetal preparado usando el Compuesto Iniciador 1 y el método directo. Se carga un reactor a presión de 500 ml con el Compuesto Iniciador 1 (50 g), aditivo (1,3 µl de una disolución de 0,15 M) y el catalizador DMC (0,024 g). Se seca la mezcla calentando el reactor a 130 °C durante 2 horas bajo purga de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la purga, se añade PO lentamente al reactor. El catalizador DMC se activa en aproximadamente 20 a 30 minutos después de lo cual la alimentación de PO se incrementa gradualmente hasta 2,0-2,5 ml/minuto. Tras la adición de aproximadamente 239 ml de PO, se bloquean las corrientes de alimentación y se deja que la reacción continúe durante 15 minutos. A continuación, se enfría el reactor se enfría a 60 °C y se añade FAB (0,080 g) de una vez y se calienta el reactor se calienta a 110 °C. La alimentación de PO se reanuda a una tasa de 0,3-0,6 ml/minuto. Tras la adición de aproximadamente 91 ml de PO adicional, se deja transcurrir la reacción durante 30 minutos y se purga con nitrógeno durante 45 minutos. La composición de polioli que incluye un polioli de poliéter-acetal del Ejemplo de Trabajo 3 (306 g, 95 %) se recoge después de que la reacción se enfría a una temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. La composición de polioli que incluye polioli de poliéter-acetal tiene un Mn de 4145 según se confirma por medio de GPC y un contenido de hidroxilo primario de un 69 % según se confirma por medio de RMN-F.

Ejemplo de Trabajo 4 es una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal preparado usando el Compuesto Iniciador 1 y el método directo. En particular, el Ejemplo de Trabajo 4 se prepara usando un método similar al comentado anteriormente, con respecto al Ejemplo de Trabajo 3, exceptuando que después de añadir el FAB el reactor permanece a 60 °C durante la adición de PO. La composición de poliol que incluye poliol de poliéter-acetal del Ejemplo de Trabajo 4 (314 g, 98 %) se recoge después de que la reacción se a temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. La composición de poliol que incluye poliol de poliéter-acetal tiene un Mn de 4494 según se confirma por medio de GPC y un contenido de hidroxilo primario de un 68 % según se confirma por medio de RMN-F.

Por ejemplo, con respecto a los Ejemplos de Trabajo 3, 4 y 5, se puede llevar a cabo la siguiente reacción:



Ejemplo Comparativo B es un poli(triol de oxipropileno) preparado usando el Compuesto Iniciador 1 y un proceso de catalizador DMC, pero sin emplear FAB durante la formación del poli(triol de oxipropileno) y no produce una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal. Se carga un reactor de presión de 1 l con Compuesto Iniciador 1 (320 g), Aditivo (1,5 µl de una disolución de 0,15 M) y el catalizador DMC (0,056 g). La mezcla se seca calentando el reactor a 140 °C durante 2 horas bajo purga de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la purga, se añadió PO lentamente al reactor a 130 °C. El catalizador DMC se activó en aproximadamente 33 minutos después de lo cual la alimentación de PO se incrementó gradualmente a aproximadamente 1,5-2,0 ml/minutos. Tras la adición de aproximadamente 523 ml de PO, se bloquearon las corrientes de alimentación y la reacción se dejó digerir durante 30 minutos. El reactor se purgó al depurador purgado con nitrógeno mientras el contenido se enfriaba a temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. El poli(triol de oxipropileno) tenía un Mn de 1693 según lo confirmado por GPC. Después de la formación del poli(triol de oxipropileno), el reactor se enfrió a 70 °C, se añadió FAB (0,080 g) de una vez y el reactor se agitó durante 30 minutos para homogeneizar el catalizador. El poli(triol de oxipropileno) tenía un Mn de 4661 según se confirma por medio de GPC.

Ejemplo de Trabajo 5 es una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal preparado usando el Compuesto Iniciador 2 (es decir, un diol butoxilado) y el método directo. En particular, el Ejemplo de Trabajo 5 se prepara usando el siguiente método: se cargó un reactor a presión de 1,0 l con el Compuesto Iniciador 2 (500 g) en presencia de una purga de nitrógeno. El reactor se calentó a 110 °C durante 3 horas. Se añadió una carga adicional de 100 g de Compuesto Iniciador 2 seco que contenía FAB (0,19 g) al reactor usando un cilindro de presión. La carga adicional se preparó añadiendo FAB (0,19 g) a un matraz de fondo redondo que contenía 105 g de Compuesto Iniciador 2 seco y calentando el matraz a 100 °C durante 30 minutos bajo un vacío de 85 milibares (mb) y purga de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno y cerrar la purga al reactor de presión, se añadió lentamente BO al reactor como una alimentación de BO a 110 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,4 ml/minuto. La presión en el reactor aumentó lentamente hasta 26,7 libras por pulgada cuadrada (psig) (0,18 MPa) en el transcurso de la adición de aproximadamente 209 ml de BO. Tras bloquear las alimentaciones, la reacción se dejó digerir durante aproximadamente 30 minutos. El reactor se purgó a un lavador y se purgó con nitrógeno durante aproximadamente 45 minutos. La composición de poliol que incluye poliol de poliéter-acetal del Ejemplo de Trabajo 5 (719 g, 93 %) se recogió después de que la reacción se enfriara a temperatura ambiente de aproximadamente 23 °C. La composición de poliol que incluye poliol de poliéter-acetal tenía un Mn de 2208 según se confirma por medio de GPC y un contenido de hidroxilo primario de 57 % según se confirma por medio de RMN-F.

Ejemplo Comparativo C es el poli(dioli de oxialquileno) que está disponible comercialmente como VORAPEL™ D3201 de The Dow Chemical Company. El poli(dioli de oxipropileno) tenía un Mn de 2080 según se confirma por medio de GPC.

Ejemplo Comparativo D es un poli(dioli de oxialquileno) preparado usando el Compuesto Iniciador 2, el Catalizador DMC y FAB durante la formación del poli(dioli de oxialquileno) y no produce una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal. En particular, el producto de poli(dioli de oxialquileno) tiene un acabado con ácido, como se describe en la presente memoria, y no contiene enlaces acetal. En particular, el Ejemplo Comparativo D se prepara usando el siguiente método: se cargó un reactor a presión de 1,0 l con el Compuesto Iniciador 2 (400 g) en presencia de una purga de nitrógeno. Se calentó el reactor se calentó a 110 °C durante 3 horas. Se añadió una carga adicional

de aproximadamente 202 g de Compuesto Iniciador 2 seco que contenía FAB (0,19 g) al reactor usando un cilindro de presión. Esta carga adicional se preparó añadiendo FAB (0,19 g) a un matraz de fondo redondo que contenía 205 g de Vorapel D3201TM seco y se calentó el matraz a 100 °C durante 30 minutos bajo un vacío de 85 mb y una purga lenta de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno al reactor de presión y cerrar la purga, se añadió lentamente BO al reactor a 110 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,4 ml/minuto. La presión en el reactor tendió lentamente hasta 26,7 psig (0,18 MPa) durante el transcurso de la adición de aproximadamente 209 ml de BO. Tras bloquear las alimentaciones, la reacción se dejó digerir durante 30 minutos. El reactor se purgó al lavador purgado con nitrógeno durante 45 minutos. El producto de esta reacción se terminó con ácido, como se describe en el presente documento. El poli(di-ol de oxialquileno) acabado con ácido resultante tuvo un Mn de 2148 según se confirmó por medio de GPC.

Ejemplo de Trabajo 6 es una composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal preparado usando el Compuesto Iniciador 3 y el catalizador FAB. En particular, el Ejemplo de Trabajo 6 se prepara usando el siguiente método: se cargó un reactor a presión de 8,0 l con el Compuesto Iniciador 3 (1800 g) en presencia de una purga de nitrógeno. Se calentó el reactor se calentó a 110 °C durante 5 horas. Se añadió una carga adicional de aproximadamente 200 g de Compuesto Iniciador 3 seco que contenía FAB (3,35 g) al reactor usando un cilindro de presión. Esta carga adicional se preparó añadiendo FAB a un matraz de fondo redondo que contenía aproximadamente 205 g de Compuesto Iniciador 3 seco y calentando el matraz a 100 °C durante aproximadamente 30 minutos bajo un vacío de 85 mb y purga de nitrógeno. Tras bloquear el flujo de nitrógeno al reactor a presión y cerrar la purga, se añadió PO lentamente al reactor a 110 °C y una tasa de alimentación constante de aproximadamente 2,0 ml/minuto. La presión en el reactor tendió lentamente hasta 15,4 psig durante el transcurso de la adición de aproximadamente 1016 ml de PO. Tras bloquear las alimentaciones, la reacción se dejó digerir durante 30 minutos. El reactor se purgó a un lavado y se purgó con nitrógeno durante 45 minutos. La composición de poliol que incluye un poliol de poliéter-acetal tuvo un 38 % de contenido de acetal medido por GPC y un 69 % de contenido de hidroxilo primario medido por análisis RMN-F.

Ejemplo Comparativo E es un poli(triol de oxialquileno) preparado usando el Compuesto Iniciador 3 y el catalizador FAB preparado usando el método del Ejemplo de Trabajo 6 con la adición de acabado con ácido, como se detalla en la presente memoria, para eliminar todo el contenido de acetal del diol preparado. El producto acabado con ácido era un poli(triol de oxialquileno) que tenía un contenido de acetal de un 0,0 % medido por GPC y un contenido de hidroxilo primario de un 68 % medido por medio de análisis RMN-F.

La Figura 1 ilustra trazas de Cromatografía de Permeabilidad de gel (GPC) de acuerdo con la divulgación. Como se muestra en la Figura 1, la intensidad relativa del Ejemplo de Trabajo 6 que tiene un contenido de acetal de un 38,0 % es mayor (es decir, alcanza un pico más rápidamente) que la intensidad relativa del Ejemplo Comparativo E que tiene un contenido de acetal de un 0,0 %. Como se usa en la presente memoria, la intensidad relativa es una relación de un valor medido de intensidad (como se presenta en unidades de índice de refracción) con respecto a un valor máximo teórico para el medio particular de interés. En particular, el contenido de hidroxilo primario del Ejemplo Comparativo E y el Ejemplo de Trabajo 6 son equivalentes y, de este modo, la intensidad relativa mejorada del Ejemplo de Trabajo 6 se atribuye a su contenido de acetal.

La Figura 2 ilustra los gráficos de viscosidad Brookfield de las trazas de GPC de la Figura 1. Como se muestra en la Figura 2, la viscosidad del Ejemplo de Trabajo 6 que tiene un contenido de acetal de un 38 % es mayor (es decir, aumenta más rápido y hasta un valor final más elevado) que la viscosidad de Ejemplo Comparativo E que tiene un contenido de acetal de un 0,0 %. Dicho de otro modo, el Ejemplo de Trabajo 6 logra un tiempo de gelificación significativamente más rápido debido a su contenido de acetal.

Como se ilustra en los Ejemplos de Trabajo 1-5, los polioles de poliéter-acetal con un contenido de acetal (es decir, la parte de poliol de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional acetal) conducen a un aumento deseado de módulo de los poliuretanos formados a partir de los mismos, en comparación con los poliuretanos formados a partir de los poli(polioles de éter) sin ningún contenido de acetal (Ejemplos Comparativos A-D). Es decir, mientras que el peso molecular relativo de un poliol puede influir en el módulo resultante de un poliuretano formado a partir del mismo, los polioles de poliéter-acetal con un contenido de acetal facilitan un módulo mejorado (es decir, mayor) en comparación con los poli(polioles de éter) sin ningún contenido de acetal del mismo peso molecular.

Por ejemplo, los poliuretanos formados a partir de las composiciones de poliol que incluyen los trioles de poliéter-acetal de los Ejemplos de Trabajo 1 y 2 tienen un módulo mejorado (769 +/- 31 (5,30 +/- 0,21 MPa) y 779 +/- 17 psi (5,37 +/- 0,12 MPa), respectivamente) en comparación con los valores del módulo (663 +/- 18 psi (4,57 +/- 0,12 MPa)) del poliuretano formado a partir del poli(triol de éter) sin ningún contenido de acetal del Ejemplo Comparativo A. El poliuretano formado a partir de las composiciones de poliol que incluyen el triol de poliéter-acetal de los Ejemplos de Trabajo 3 tiene valores de módulo mejorados (888 +/- 11 psi (6,12 +/- 0,08 MPa)) en comparación con el valor del módulo (823 +/- 33 psi (5,67 +/- 0,16 MPa)) del poliuretano formado a partir del poli(triol de éter) sin ningún contenido de acetal del Ejemplo Comparativo B. De manera similar, el poliuretano formado a partir de la composición de poliol que incluye el diol de poliéter-acetal del Ejemplo de Trabajo 5 tiene valores de módulo mejorados (1042 +/- 12 psi (7,18 +/- 0,08 MPa)) en comparación con el valor de módulo (659 +/- 63 (4,54 +/- 0,43 MPa) y 854 +/- 30 psi (5,89 +/- 0,21 MPa)) de los poliuretanos formados a partir de los poli(dioles de éter) sin ningún contenido de acetal de los Ejemplos Comparativos C y D, respectivamente. En particular, dichos aumentos de módulo se constataron

manteniendo valores similares de propiedades mecánicas tales como resistencia a la tracción y estiramiento, tanto en los poliuretanos preparados usando composiciones de poliol que incluyen los polioles de poliéter-acetal como aquellos preparados usando los poli(polioles de éter) sin ningún contenido de acetal.

5 Además, los Ejemplos de Trabajo formados usando el método directo a temperaturas bajas (es decir, Ejemplo 4 a 60 °C) sorprendentemente experimentaron un aumento del contenido de acetal en comparación con los Ejemplos de Trabajo formados usando el método FAB a temperaturas elevadas (Ejemplo de Trabajo 3 a 110 °C). Un experto habitual en la técnica esperaría que una disminución de temperatura asociada a la introducción de FAB se tradujera en una disminución del contenido de acetal, como se muestra en los Ejemplos de Trabajo 1 y 2, donde una disminución de la segunda temperatura de 110 °C a 60 °C se traduce en una disminución del contenido de acetal de un 37 % a un 29 %, respectivamente. Ventajosamente, la disminución de temperatura y el uso del método directo pueden conducir de manera deseable e inesperada a un aumento del contenido de acetal del poliol de poliéter-acetal. Como se detalla con respecto al Ejemplo de Trabajo 6 y Ejemplo Comparativo E, un poliol de poliéter-acetal puede tener de manera deseable una mayor intensidad relativa y/o un tiempo de gelificación más rápido en comparación con un poli(poliol de éter) sin contenido de acetal.

15

REIVINDICACIONES

1.- Un método de formación de una formulación de poliuretano, que comprende:

preparar una mezcla de reacción que incluye:

un poli(poliol de éter) formado a partir de epoxipropano o 1,2-epoxibutano; y

- 5 un óxido de alquileo seleccionado del grupo que consiste en epoxipropano, 1,2-epoxibutano y una combinación de los mismos;

añadir un catalizador de ácido de Lewis a la mezcla de reacción, presentando el catalizador de ácido de Lewis una fórmula general $M(R^5)_1(R^6)_1(R^7)_1(R^8)_a$, donde M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, a es 0 o 1, R^5 y R^6 están seleccionados cada uno de manera independiente entre el grupo que consiste en un fenilo sustituido con flúor o un grupo metilo, R^7 está seleccionado entre el grupo que consiste en un fenilo sustituido con flúor, un grupo metilo, un grupo funcional y un grupo polimérico funcional, y cuando a es 1, R^8 está seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional o un grupo polimérico funcional;

10

añadir una cantidad adicional de epoxipropano o 1,2-epoxibutano a la mezcla de reacción que incluye el catalizador de ácido de Lewis para formar una composición de polioli que incluye un polioli de poliéter-acetal funcionalizado con al menos un grupo funcional acetal, donde la composición de polioli tiene una funcionalidad promedio hidroxilo de 2 a 8 y un peso equivalente de hidroxilo de 150 a 4000, donde la parte de polioli de poliéter-acetal que se funcionaliza con al menos un grupo funcional acetal es de un 1 por ciento a un 40 por ciento del peso total de polioli de poliéter-acetal, donde el polioli de poliéter-acetal tiene un contenido de grupo hidroxilo primario de al menos un 55 por ciento; y

15

combinar la composición de polioli con un poliisocianato para formar una formulación de poliuretano, donde la formulación de poliuretano tiene un índice de isocianato dentro del intervalo de 70 a 500.

20

2.- El método de la reivindicación 1, donde el catalizador de ácido de Lewis que tiene la fórmula general $M(R^5)_1(R^6)_1(R^7)_1(R^8)_a$, M es boro y R^5 y R^6 son cada uno de manera independiente el grupo fenilo sustituido con flúor.

3.- El método de la reivindicación 2, donde el catalizador de ácido de Lewis es tris (pentafluorofenil)borano o un complejo catalítico basado en pentafluorofenilborano con el grupo funcional o grupo polimérico funcional.

25

4.- El método de la reivindicación 1, donde la mezcla de reacción incluye un catalizador de cianuro metálico doble (DMC) añadido y utilizado como catalizador de polimerización antes de la adición de cualquier catalizador de ácido de Lewis a la mezcla de reacción de tal manera que el catalizador DMC y el catalizador de ácido de Lewis se añaden por separado.

30

5.- El método de la reivindicación 1, donde la mezcla de reacción no incluye un catalizador de cianuro metálico doble (DMC).

6.- El método de la reivindicación 5, que incluye cambiar la temperatura de un reactor que alberga la mezcla de reacción desde una primera temperatura asociada a la preparación de la mezcla de reacción hasta una segunda temperatura cuando se añade el catalizador de ácido de Lewis a la mezcla de reacción, donde la primera temperatura es de 120 °C a 160 °C y la segunda temperatura es de 60 °C a 115 °C.

35

7.- Una preparación de poliuretano que se puede preparar por medio de un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

8.- Un poliuretano formado por medio de curado de cualquiera de las formulaciones de poliuretano de la reivindicación 7, donde el polioli de poliéter-acetal es de un 1 por ciento a un 97,9 por ciento del peso total de poliuretano.

40

9.- El poliuretano de la reivindicación 8, donde el poliuretano es un poliuretano de alto módulo que tiene un módulo mayor de 5.51581 MPa (800 libras por pulgada cuadrada) según se mide de acuerdo con ASTM D1708.

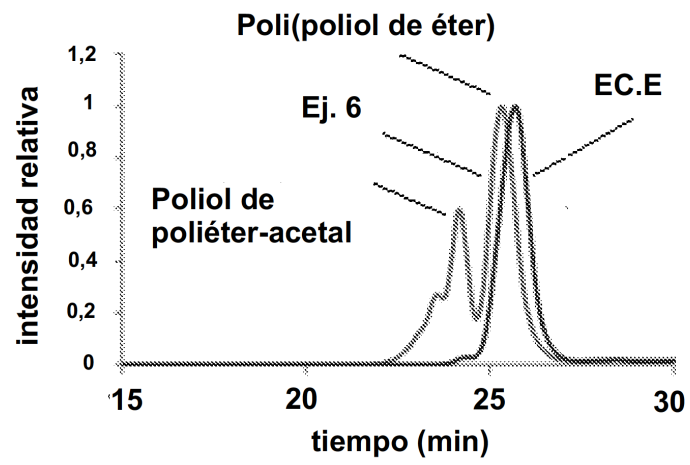


Fig. 1

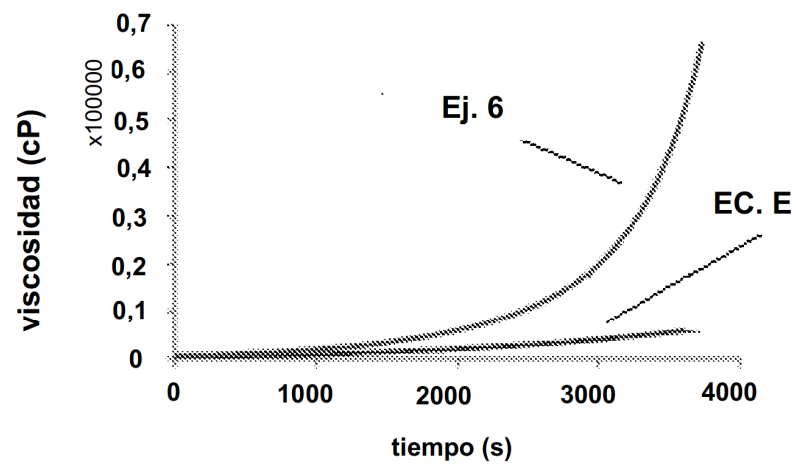


Fig. 2