

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 811 040**

51 Int. Cl.:

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/US2017/037075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18005055**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2017 E 17731759 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3478746**

54 Título: **Procedimiento para preparar poliéteres con cantidades reducidas de monoalcoholes insaturados**

30 Prioridad:

30.06.2016 US 201662356827 P

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

10.03.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TÜRÜNÇ, OGUZ;
ADAMS, AN;
MEINL, CAROLA;
MASY, JEAN-PAUL;
VERMAIRE, SONET;
SCHAEFER, MATTHIAS y
CLAUSSENS, SVEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 811 040 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar poliéteres con cantidades reducidas de monoalcoholes insaturados

Esta invención se refiere a métodos para preparar poliéteres y para reducir la cantidad de monoalcoholes insaturados en poliéteres.

5 Los poliéteres se preparan industrialmente mediante la polimerización de óxidos de alquileo. Los procedimientos de más alto volumen de producción globalmente realizan una polimerización aniónica usando bases fuertes como el hidróxido de potasio como catalizador de polimerización. En condiciones básicas, los óxidos de alquileo se pueden isomerizar para formar alcoholes insaturados. Los alcoholes insaturados actúan como iniciadores monofuncionales, y se alcoxilan durante el procedimiento de polimerización para formar polietermonoalcoholes insaturados. Los polietermonoalcoholes insaturados tienen un grupo hidroxilo en un extremo de la cadena de poliéter e insaturación alílica o propenítica en el otro extremo.

10 La presencia de los polietermonoalcoholes insaturados puede ser un problema significativo. Los usos de más alto volumen de poliéteres son como materias primas para fabricar poliuretanos y otros polímeros de reacción. Los poliéteres usados en estas aplicaciones deben ser polifuncionales (es decir, tener dos o más grupos hidroxilo) para producir la red de polímero reticulado de alto peso molecular necesaria cuando se cura. Los polietermonoalcoholes insaturados actúan como terminadores de cadena durante la reacción de curado. Rebajan el peso molecular y la densidad de reticulación en el producto final. Esto afecta a las propiedades físicas y otras propiedades de una manera que a menudo es indeseable.

15 Por esta razón, se hacen esfuerzos para reducir la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados en polieterpolialcoholes.

20 Algunos métodos para hacerlo se centran en evitar que el óxido de alquileo se isomerice durante el procedimiento de polimerización. Por ejemplo, se puede usar un complejo de cianuro de doble metal (DMC) como catalizador de polimerización, en lugar de una base fuerte. Los complejos de DMC no promueven fuertemente la reacción de isomerización del óxido de alquileo, de modo que solo se forman pequeñas cantidades de polietermonoalcoholes. Desafortunadamente, los catalizadores de DMC no son apropiados para la producción de muchos tipos de productos de poliéter, son caros en relación con el hidróxido de potasio y, a menudo, no funcionan de manera óptima en equipos de producción de tipo discontinuo o semidiscontinuo existentes que se usan en polimerizaciones aniónicas industriales.

25 La formación de polietermonoalcohol insaturado se puede reducir incluso en un procedimiento de polimerización aniónica realizando la polimerización a temperaturas relativamente bajas, tales como de 80 a 120°C. Se observan tasas de polimerización más bajas a estas temperaturas más bajas, que a su vez alargan el tiempo del ciclo, disminuyen las tasas de uso del equipo e incrementan los costes de producción.

30 Otros métodos implican el tratamiento posterior del poliéter para convertir los polieterpolialcoholes insaturados en dialcoholes. El grupo insaturado es un sitio reactivo que se puede, por ejemplo, hidrolizar en presencia de un ácido fuerte para producir un grupo hidroxilo terminal, convirtiendo de este modo el polietermonoalcohol en un dialcohol. Sin embargo, las conversiones son típicamente bajas y quedan grandes cantidades de polietermonoalcoholes en el producto. Usualmente se necesita una neutralización cuidadosa y la retirada de los subproductos de reacción. El documento JP H04 209628 describe un procedimiento para convertir un polietermonoalcohol de polioxipropileno insaturado en un polialcohol, en el que el polietermonoalcohol insaturado tiene una cadena de poliéter terminada en un extremo con un grupo hidroxilo y en el otro extremo con un grupo alílico o propenítico, que comprende hacer reaccionar el polietermonoalcohol insaturado con 2-mercaptopetanol.

35 Se desea un procedimiento más eficiente para la producción de poliéteres con bajos niveles de polietermonoalcoholes insaturados.

Esta invención es un procedimiento para preparar un poliéter, que comprende

45 a) polimerizar uno o más óxidos de alquileo a una temperatura de 80 a 200°C en presencia de por lo menos un compuesto iniciador polihidroxilado y un catalizador de polimerización de óxido de alquileo para producir una mezcla de poliéter que contiene moléculas de polieterpolialcohol y polietermonoalcoholes insaturados que tienen un grupo hidroxilo en un extremo de una cadena de poliéter; y

50 b) hacer reaccionar la mezcla de poliéter con un compuesto de tiol que tiene por lo menos 2 grupos tiol, para convertir por lo menos una porción de los polietermonoalcoholes insaturados acoplados a poliéteres unidos por un residuo, después de la retirada de los hidrógenos del tiol, del compuesto de tiol.

Este procedimiento es un método caro y eficiente para reducir la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados en un producto de poliéter. A diferencia de los métodos hidrolíticos para retirar la insaturación terminal, el compuesto de tiol reacciona fácil y rápidamente en condiciones suaves, permitiendo que una alta proporción de los grupos insaturados se retire fácilmente. No se forman subproductos de reacción que deban ser retirados del producto en la

reacción con el compuesto de tiol.

Debido a que la reacción del compuesto de tiol con el polietermonoalcohol insaturado se lleva a cabo de manera tan eficiente, no es necesario controlar rigurosamente las condiciones de polimerización en la primera etapa del procedimiento para minimizar la producción de polietermonoalcoholes insaturados.

5 De este modo, por ejemplo, la mezcla de poliéter producida en la etapa a) del procedimiento puede contener, por ejemplo, tanto como 0.5 o más miliequivalentes de polietermonoalcoholes insaturados por gramo de la mezcla. Esto tiene implicaciones importantes y altamente beneficiosas, ya que permite, por ejemplo, que la etapa a) del procedimiento se realice a temperaturas de polimerización algo altas y/o en presencia de catalizadores de base fuerte. La capacidad de usar altas temperaturas de polimerización y/o catalizadores de base fuerte y económicos permite tiempos de ciclo y/o costes de catalizador reducidos, mientras que todavía produce productos casi desprovistos de polietermonoalcoholes insaturados no deseados. No obstante, el procedimiento se puede usar para retirar polietermonoalcoholes insaturados de una mezcla de poliéter que contiene cantidades muy bajas, por ejemplo, tan poco como 0.002 miliequivalentes por gramo de los polietermonoalcoholes insaturados.

15 Los productos de este procedimiento son útiles para preparar poliuretanos por reacción con un poliisocianato. En los casos en los que el grupo funcional proporcionado por el compuesto de tiol es reactivo con isocianato, y/o en los que los polietermonoalcoholes insaturados se acoplan, los polietermonoalcoholes insaturados se convierten en especies que reaccionan polifuncionalmente con poliisocianatos. Esto evita el problema de la terminación de la cadena causada por la presencia de polietermonoalcoholes insaturados en una mezcla de poliéter.

20 La etapa de polimerizar el (los) óxido(s) de alquileo se realiza combinando el (los) óxido (s) de alquileo con por lo menos un compuesto iniciador polihidroxilado y un catalizador de polimerización de óxido de alquileo, y sometiendo la mezcla a condiciones de polimerización que incluyen una temperatura de 80 a 200°C. La polimerización se lleva a cabo generalmente bajo presión superatmosférica para mantener el (los) óxido (s) de alquileo en forma condensada.

25 El óxido de alquileo puede ser, por ejemplo, uno o más de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno, óxido de 1,2-hexileno, tetrahidrofurano u otro éter cíclico. Si se polimerizan dos o más óxidos de alquileo diferentes, se pueden polimerizar como una mezcla para formar un copolímero aleatorio o pseudoaleatorio, y/o polimerizar secuencialmente para formar un copolímero de bloques.

La etapa de polimerizar los óxidos de alquileo se puede realizar en dos o más etapas en las que la composición del (de los) óxido (s) de alquileo polimerizado (s) se cambia en cada etapa sucesiva.

30 La invención es de particular interés cuando el óxido de alquileo es o incluye óxido de 1,2-propileno, ya que el óxido de 1,2-propileno es especialmente susceptible a la isomerización a alcohol alílico o propenílico. La polimerización de los mismos tiende a producir mayores cantidades de polietermonoalcoholes insaturados que la polimerización de otros óxidos de alquileo. Por lo tanto, el óxido de alquileo en algunas realizaciones incluye por lo menos 50% o por lo menos 70% en peso de óxido de propileno, y puede incluir hasta 100% en óxido de 1,2-propileno.

35 En una realización particular, el óxido de alquileo es óxido de 1,2-propileno por sí solo. En otra realización particular, el óxido de alquileo es una mezcla de 90 a 99.5% en peso de óxido de 1,2-propileno en peso y correspondientemente de 0.5 a 10% en peso de óxido de etileno. En otra realización particular, la polimerización del (de los) óxido (s) de alquileo se realiza en etapas, en la que en la primera etapa 100% en peso de óxido de propileno o una mezcla de 90 a 99.5% en peso de óxido de propileno y correspondientemente de 0.5 a 10 de óxido de etileno se polimeriza y en una etapa subsecuente 100% en peso de óxido de etileno o una mezcla de 75 a 100% en peso y de 0 a 25% en peso de óxido de propileno se polimeriza, para formar un copolímero de bloques.

45 El iniciador es un compuesto que tiene dos o más átomos de hidrógeno oxalquilables y un peso molecular de hasta 750. El peso molecular del compuesto iniciador es en algunas realizaciones por lo menos 18, por lo menos 50 o por lo menos 75, y hasta 500, hasta 250, hasta 150 o hasta 100. El iniciador en algunas realizaciones tiene hasta 8, hasta 6, hasta 4 o hasta 3 átomos de hidrógeno oxalquilables. Los átomos de hidrógeno oxalquilables pueden ser, por ejemplo, hidrógenos de hidroxilo o hidrógenos de amina. Los iniciadores apropiados incluyen polialcoholes, compuestos de amina primaria, compuestos de amina secundaria que tienen por lo menos dos grupos amino secundarios o por lo menos un grupo amino secundario y por lo menos un grupo amino primario, y aminoalcoholes.

50 Los ejemplos específicos de iniciadores apropiados incluyen, por ejemplo, agua, etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, N-metildietanolamina, N-metildipropanolamina, N-(2-hidroxietyl)-N-metil-1,3-propanodiamina, 3,3'-diamino-N-metildipropilamina, 3,3'-diamino-N-etildipropilamina y 2,2'-diamino-N-metildietilamina y N-(2-hidroxietyl)-N-metil-1,2-etano diamina, o derivados alcoxilados de cualquiera de los anteriores

55 que tienen pesos moleculares como se describió anteriormente. Se puede usar una mezcla de dos o más compuestos iniciadores.

Se polimeriza suficiente óxido de alquileo para producir una mezcla de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número de, por ejemplo, de 200 a 20000 por cromatografía de permeación de gel. En algunas

realizaciones, la mezcla de poliéter tiene un peso molecular promedio en número de por lo menos 500, por lo menos 1000, por lo menos 1500, por lo menos 2000, por lo menos 3000 o por lo menos 4500. El peso molecular promedio en número puede ser hasta 10000, hasta 8000 o hasta 6000. La isomerización del óxido de alquileo a alcoholes insaturados tiende a aumentar con los tiempos de polimerización más largos necesarios para producir poliéteres de mayor peso equivalente. Por lo tanto, la invención es de particular interés cuando la mezcla de poliéter producida en la etapa (a) del procedimiento tiene un peso molecular promedio en número de por lo menos 1500, especialmente por lo menos 2000.

El catalizador de polimerización en algunas realizaciones es un complejo catalizador de cianuro de doble metal. Los catalizadores de cianuro de doble metal apropiados incluyen los descritos, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. Nos. 3,278,457, 3,278,458, 3,278,459, 3,404,109, 3,427,256, 3,427,334, 3,427,335 y 5,470,813. Algunos catalizadores de DMC apropiados pueden estar representados por la fórmula



en la que M y M³ son cada uno metales; M¹ es un metal de transición diferente de M, cada X representa un grupo 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 M³xAy, 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 catalizador de DMC.

Un tipo especialmente preferido de catalizador de DMC es un hexacianocolbaltato de zinc complejoado con t-butanol.

Las bases fuertes, tales como compuestos de amina cuaternaria, hidróxidos de metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos y alcóxidos alcalinotérreos, también son catalizadores de polimerización de óxido de alquileo útiles para usar en la invención. Entre estos, el hidróxido de potasio y los alcóxidos de potasio, especialmente el hidróxido de potasio, son de particular interés en esta invención, ya que estos catalizadores se usan ampliamente, son baratos, proporcionan tasas de polimerización razonablemente rápidas y tienden a promover la isomerización de los óxidos de alquileo más que muchos otros catalizadores de polimerización de óxido de alquileo.

La mezcla de poliéter producida en la etapa a) del procedimiento contiene polietermonoalcoholes insaturados. La cantidad de estos polietermonoalcoholes insaturados en una mezcla de poliéter se determina generalmente midiendo la cantidad de grupos insaturados en la muestra y dividiendo entre el peso de la muestra. Como cada molécula de polietermonoalcohol insaturado contiene exactamente un grupo insaturado, el número de equivalentes de grupos insaturados representa la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados. La insaturación medida y, por consiguiente, la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados en la mezcla de poliéter producida en la etapa a) del procedimiento puede ser por lo menos 0.002 miliequivalentes por gramo de muestra (meq/g), por lo menos 0.01 meq/g, por lo menos 0.05 meq/g o por lo menos 0.1 meq/g, y puede ser tanto como 0.5 meq/g o tanto como 0.25 meq/g.

En realizaciones de particular interés, la mezcla de poliéter producida en la etapa a) tiene un peso molecular promedio numérico de por lo menos 2000, especialmente por lo menos 3000, y por lo menos 0.05, especialmente por lo menos 0.1 meq/g de polietermonoalcoholes insaturados. El compuesto de tiol puede contener cualquier número mayor de grupos funcionales, pero preferentemente contiene hasta 10, hasta 5, hasta 3 o hasta 2 de tales grupos funcionales. Por "grupo funcional" se entiende la insaturación carbono-carbono alifático, un grupo aromático o un grupo no aromático que contiene heteroátomos distintos de un grupo tiol. El grupo funcional es menos reactivo con el grupo insaturado del polietermonoalcohol insaturado (en las condiciones usadas en la etapa b) del procedimiento) que el grupo tiol, de modo que el grupo tiol reacciona preferentemente con tal grupo insaturado.

Los grupos funcionales pueden ser, por ejemplo, uno o más de hidroxilo, amino primario, amino secundario, amino terciario, amonio, fosfonio, fosfato, fosfonato, halo (tal como flúor, cloro, bromo o yodo), carboxilo, carboxilato, nitro, nitroso, alilo, propenilo, etilenilo, sililo, siloxilo, fenilo u otros grupos arilo. Los grupos hidroxilo son especialmente preferidos.

El peso molecular del compuesto de tiol en algunas realizaciones es de hasta 500, hasta 300, hasta 200 o hasta 100.

El compuesto de tiol tiene dos o más grupos tiol. El compuesto de tiol además puede o no tener uno o más grupos funcionales como se describe anteriormente. Cuando el compuesto de tiol tiene dos o más grupos tiol, cada uno de ellos puede reaccionar con una molécula del polietermonoalcohol insaturado para formar moléculas acopladas que generalmente serán polialcoholes. El número de grupos hidroxilo en tales moléculas acopladas es generalmente igual al número de grupos tiol en el compuesto de tiol, más el número de grupos hidroxilo (si los hay) en el compuesto de tiol.

En la etapa b) de la reacción, la cantidad de compuesto de tiol proporcionada puede ser suficiente para proporcionar de 0.1 a 5 equivalentes del compuesto de tiol por equivalente de polietermonoalcohol insaturado presente en la mezcla de poliéter formada en la etapa a). Se pueden proporcionar por lo menos 0.5, por lo menos 0.75 o por lo

menos 0.9 equivalentes de compuesto de tiol por equivalente de polietermonoalcohol insaturado. En general, no es necesario proporcionar más que un pequeño exceso del compuesto de tiol, de modo que una cantidad preferida es de hasta 1.5, hasta 1.1 o hasta 1.05 equivalentes de compuesto de tiol por equivalente de polietermonoalcohol insaturado. Si se desea convertir menos de todos los polietermonoalcoholes insaturados, se puede usar menos de 1

5

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

Los catalizadores apropiados 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 por lo menos 5, preferentemente por lo menos 10. Los ejemplos de estos incluyen compuestos inorgánicos tales como sales de una base fuerte y un ácido débil, de los cuales son ejemplos carbonato de potasio y carboxilatos de potasio, varios compuestos de amina y varias fosfinas.

10

Los catalizadores de amina apropiados incluyen varios compuestos de amina terciaria, compuestos de amidina cíclica tales como 1,8-diazabicyclo-5.4.0-undeceno-7, compuestos de aminofenol terciario, compuestos de amina terciaria bencílica, 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 bencílica son compuestos que tienen un átomo de nitrógeno terciario, en el que por lo 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 bencílico útil es N,N-dimetilbencilamina.

15

20

Los compuestos de imidazol contienen uno o más grupos imidazol. Los ejemplos de compuestos de imidazol incluyen, por ejemplo, imidazol, 2-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2-undecilimidazol, 2-heptadecilimidazol, 2-fenilimidazol, 2-fenil-4-metilimidazol, 1-bencil-2-metilimidazol, 2-etilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-fenil-4-bencilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 1-cianoetil-2-etil-4-metilimidazol, 1-cianoetil-2-undecilimidazol, 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'-undecilimidazolil-(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 anteriores compuestos de imidazol o condensándolos con formaldehído.

25

30

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

35

Una cantidad apropiada de un catalizador básico es típicamente de alrededor de 0.01 a alrededor de 10 moles de catalizador por equivalente de grupos tiol.

Los iniciadores de radicales libres apropiados incluyen iniciadores de radicales libres descomponibles térmicamente 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 semivida de 10 minutos a temperatura de 50 a 120°C. Tales iniciadores de radicales libres incluyen, por ejemplo, varios compuestos peroxi tales como peróxidos, perésteres y percarbonatos, y varios compuestos azo.

40

La reacción también se puede realizar exponiendo la mezcla de reacción a condiciones que generen radicales libres. Los radicales libres se pueden proporcionar, 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. La fuente de luz ultravioleta puede proporcionar radiación UV a una intensidad de, por ejemplo, 10 mW/cm² hasta 10 W/cm². En otras realizaciones, los radicales libres se proporcionan exponiendo la mezcla de reacción a un plasma.

45

Las condiciones de reacción usadas dependen algo del método de catálisis. Cuando se usa catalizador básico, las condiciones preferidas incluyen una temperatura elevada, tal como de 50 a 120°C, especialmente de 70 a 100°C, durante un período de 10 minutos a cinco horas, preferentemente de 30 a 150 minutos. Cuando se usa 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 bases. Las reacciones fotoiniciadas y/o inducidas por plasma se pueden realizar a temperaturas de 10°C o incluso más bajas, hasta 100°C, preferentemente de 20°C a 40°C, con tiempos de reacción que son como para las reacciones inducidas por bases o radicales libres.

50

55

El progreso de la reacción y la formación del producto de reacción del compuesto de tiol y el polietermonoalcohol insaturado se puede seguir por ¹³C RMN, siendo indicado el progreso de la reacción mediante la desaparición de las

resonancias correspondientes a los carbonos alílicos y/o propenílicos, según corresponda.

La reacción del compuesto de tiol con el grupo insaturado del polietermonoalcohol insaturado es una reacción de adición. Por esa razón, la reacción no forma subproductos que necesiten ser retirados del producto obtenido en la etapa b) del procedimiento. Usualmente es deseable retirar los volátiles y otras impurezas de la mezcla de poliéter formada en la etapa a) del procedimiento. Esto se puede hacer usando varios procedimientos de desvolatilización y/o retroextracción, y se puede hacer antes o después de realizar la etapa b).

El producto obtenido en el procedimiento es una composición de polialcohol que incluye una mezcla de polieterpolialcoholes formada en la etapa a) del procedimiento con poliéteres acoplados unidos por un residuo, después de la retirada de los hidrógenos de tiol, del compuesto de tiol.

En la etapa b), la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados en la mezcla de polieterpolialcoholes se puede reducir en por lo menos 25%, por lo menos 50%, por lo menos 75%, por lo menos 90%, por lo menos 95% o por lo menos 98%, hasta un 100%. El producto resultante de la etapa b) puede contener, por ejemplo, hasta 0.05 meq/g, hasta 0.01 meq/g, hasta 0.005 meq/g, hasta 0.002 meq/g o hasta 0.001 meq/g de polietermonoalcoholes insaturados.

La mezcla de polialcohol es útil para preparar polímeros de reacción por reacción con uno o más compuestos de poliisocianato. Estos polímeros de reacción se conocen en la técnica generalmente como "poliuretanos" e incluyen polímeros que tienen grupos uretano formados en la reacción de los grupos hidroxilo de la mezcla de polialcohol con grupos isocianato, y pueden 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 se puede reforzar con fibras u otros refuerzos.

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

Ejemplos 1-5 y muestras comparativas A y B

Un compuesto de poli(óxido de etileno) (Poliéter A) iniciado con alcohol alílico de peso molecular 200 se usa como compuesto modelo. En C^{13} RMN, este material (muestra comparativa A) exhibe resonancias correspondientes a los carbonos alílicos, a alrededor de 116 y 135 ppm con respecto al tetrametilsilano.

Para producir el Ejemplo 1, el Poliéter A se combina con un número aproximadamente igual de equivalentes de 1-tioglicerol y alrededor de 5% en peso, basado en el peso de 1-tioglicerol, de peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo (Trigonox® 121 de Akzo Nobel Industrial Chemicals). La mezcla se calienta en nitrógeno a 90°C durante 2 horas, y a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente. La ^{13}C RMN indica la desaparición completa de los carbonos alílicos, lo que indica que todo el material de partida se había convertido en un trialcohol, en el que dos de los tres grupos hidroxilo han sido suministrados por el 1-tioglicerol.

El ejemplo 2 se prepara de la misma manera general, sustituyendo el 1-tioglicerol por 2-mercaptoetanol. La ^{13}C RMN nuevamente indica la desaparición completa de los carbonos alílicos. El producto es un dialcohol.

Para producir el Ejemplo 3, el Poliéter A se combina con un número aproximadamente igual de equivalentes de 1-tioglicerol. Se añade 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona como un iniciador de radicales fotoactivado, en alrededor de 5-6% en peso, basado en el peso de 1-tioglicerol. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 2 horas bajo una intensidad de luz UV de 6W (Philips TL 6W08). La desaparición completa de los carbonos alílicos se ve en ^{13}C RMN que indica la formación de un trialcohol.

El Ejemplo 4 se prepara de la misma manera general que el Ejemplo 1, excepto que el catalizador es Trigonox 121 (alrededor de 5%, basado en el compuesto de tiol), y las condiciones de reacción son 65°C durante 5 horas. La desaparición completa de los carbonos alílicos se ve en ^{13}C RMN que indica la formación de un trialcohol.

Una cantidad de muestra comparativa A se calienta a 150°C en presencia de un catalizador de paladio/carbono para isomerizar una porción de los grupos alilo a grupos propenilo (muestra comparativa B). La ^{13}C RMN indica la presencia de resonancias de carbono alílico a alrededor de 116 y 136 ppm, y además la presencia de resonancias de hidrógeno propenílico a alrededor de 10 y 146 ppm.

El ejemplo 5 se prepara haciendo reaccionar aproximadamente cantidades estequiométricas de la muestra comparativa B y 2-mercaptoetanol en presencia de Trigonox 121 durante 3 días a 90°C. La pérdida completa de las señales de carbono alílico se ve en ^{13}C RMN, que indica la formación de un trialcohol. Los ejemplos 1-5 son comparativos.

Ejemplos 5 y 6 y muestras comparativas C y D

5 La muestra comparativa C es un poli(óxido de propileno) iniciado con glicerina de aproximadamente 6000 pesos moleculares terminado con óxido de etileno. La muestra comparativa C tiene 0.025 meq/g de insaturación de propenilo y 0.048 meq/g de insaturación alílica, para un contenido total de polietermonoalcohol insaturado de 0.073 meq/g. Su número de hidroxilo es 27.4.

10 Una cantidad de muestra comparativa C se trata con 2-mercaptoetanol de la misma manera general que se describe en el ejemplo 2. La ¹³C RMN del producto tratado (Ejemplo 5) muestra una desaparición completa de las resonancias de carbono alílico. El número de hidroxilo del Ejemplo 5 se incrementa a 31.8 meq/g. El ejemplo 5 es una mezcla de un polietertrialcohol con alrededor de 0.07 meq/g de polieterdialcoholes correspondientes al producto de reacción del mercaptoetanol y polietermonoalcoholes insaturados en la muestra comparativa C.

15 La muestra comparativa D es un poli(óxido de propileno) iniciado con glicerina de aproximadamente 6000 de peso molecular terminado en óxido de etileno. La muestra comparativa C tiene 0.002 meq/g de insaturación de propenilo y 0.153 meq/g de insaturación alílica, para un contenido total de polietermonoalcohol insaturado de 0.155 meq/g. Su número de hidroxilo es 32.4. El ejemplo 6 se prepara de la muestra comparativa D, de la misma manera general que se describe para el ejemplo 5. La ¹³C RMN del Ejemplo 6 muestra la desaparición completa de las resonancias de carbono alílico. El número de hidroxilo del Ejemplo 6 se incrementa a 38.3. El ejemplo 6 es una mezcla de un polietertrialcohol con alrededor de 0.13 meq/g de polieterdialcoholes correspondientes al producto de reacción del mercaptoetanol y polietermonoalcoholes insaturados en la muestra comparativa D.

20 Las muestras comparativas C y D y los ejemplos 5 y 6 se evalúan cada uno en un modelo de sistema de espuma de poliuretano. El tiempo libre de pegajosidad se mide en cada caso aplicando una espátula a la superficie de la mezcla de reacción periódicamente cuando se eleva y cura, hasta el momento en que la mezcla de reacción ya no se adhiera a la espátula (el tiempo libre de pegajosidad). El tiempo libre de pegajosidad para la espuma preparada con la Muestra comparativa C es de 48 segundos. Esa para el Ejemplo 5 es de 45 segundos, lo que es consistente con una funcionalidad hidroxilo promedio más alta debido a la conversión de monoalcoholes a dialcoholes por medio del tratamiento con mercaptoetanol. El tiempo libre de pegajosidad de la espuma preparada con la Muestra Comparativa D es de 47 segundos, y el del Ejemplo 6 es solo de 45 segundos, de nuevo consistente con la retirada de los monoalcoholes del material.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un poliéter, que comprende
 - a) polimerizar uno o más óxidos de alquileo a una temperatura de 80 a 200°C en presencia de por lo menos un compuesto iniciador polihidroxiado y un catalizador de polimerización de óxido de alquileo para producir una mezcla de poliéter que contiene moléculas de polieterpolialcohol y polietermonoalcoholes insaturados que tienen un grupo hidroxilo en un extremo de una cadena de poliéter; y
 - b) hacer reaccionar la mezcla de poliéter con un compuesto de tiol que tiene por lo menos 2 grupos tiol, para convertir por lo menos una porción de los polietermonoalcoholes insaturados en poliéteres acoplados unidos por un residuo, después de la retirada de los hidrógenos del tiol, del compuesto de tiol.
- 5 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla de poliéter producida en la etapa a) contiene por lo menos 0.05 meq de polietermonoalcoholes insaturados por gramo de la mezcla de poliéter medidos como se indica en la descripción.
- 10 3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el uno o más óxidos de alquileo es óxido de 1,2-propileno por sí solo o una mezcla de 90 a 99.5% en peso de óxido de 1,2-propileno y correspondientemente de 0.5 a 10% en peso de óxido de etileno.
- 15 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa b) la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados se reduce por lo menos en un 75%, en comparación con la cantidad de polietermonoalcoholes insaturados en la mezcla de poliéter producida en la etapa a).