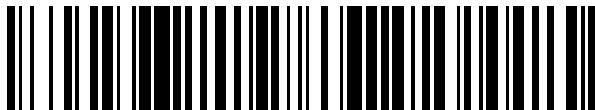


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 927 335**

(51) Int. Cl.:  
**C08G 65/26**  
(2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2016 PCT/US2016/037526**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2016 WO16209677**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2016 E 16732849 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2022 EP 3310846**

---

(54) Título: **Proceso continuo para fabricar poliéster polioles que tienen un alto contenido de óxido de etileno polimerizado usando un complejo de catalizador de cianuro metálico doble y un compuesto de magnesio, metal del grupo 3-grupo 15 o metal de la serie de lantánidos**

(30) Prioridad:

**20.06.2015 US 201562182462 P**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.11.2022**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**BABB, DAVID, A.;  
MASY, JEAN-PAUL;  
SCHAEFER, MATTIAS;  
KOONCE, WILLIAM, A. y  
CAMERON, DONALD**

(74) Agente/Representante:

**DEL VALLE VALIENTE, Sonia**

ES 2 927 335 T3

---

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

## DESCRIPCIÓN

Proceso continuo para fabricar poliéter polioles que tienen un alto contenido de óxido de etileno polimerizado usando un complejo de catalizador de cianuro metálico doble y un compuesto de magnesio, metal del grupo 3-grupo 15 o metal de la serie de lantánidos

La presente invención se refiere a un proceso para copolimerizar continuamente una mezcla de óxido de alquíleno que contiene predominantemente óxido de etileno en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro metálico doble (DMC).

Los complejos de DMC son catalizadores eficaces para polimerizar óxido de propileno para formar polioles de poli(óxido de propileno). (Documentos WO2013/095976 y WO2012/091968)

Los polioles de poli(óxido de propileno) son útiles como materia prima para fabricar poliuretanos.

También se han polimerizado mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno usando catalizadores de DMC. En general, estas mezclas han contenido mayoritariamente óxido de propileno y una pequeña cantidad de óxido de etileno. En algunos casos, se han descrito catalizadores de DMC para polimerizar mezclas que contienen predominantemente óxido de etileno. Sin embargo, estas polimerizaciones se han limitado principalmente a la protección terminal de un poli(óxido de propileno) en un intento de introducir grupos hidroxilo primarios. Por ejemplo, la Patente de EE. UU. N.º 6.884.826 describe un proceso en el que se polimeriza óxido de propileno usando un catalizador de DMC. A medida que avanza la polimerización, se suministra óxido de etileno junto con el óxido de propileno, en proporciones que aumentan gradualmente. Durante el último 15 % aproximadamente de la polimerización, la concentración de óxido de etileno en la mezcla monomérica que se suministra a la reacción aumenta por encima del 50 % en peso.

El proceso de la Patente de US-6.884.826 tiene deficiencias significativas. Este es inherentemente un proceso discontinuo o semicontinuo y no es adaptable a la producción continua de polioles. De forma adicional, aunque el catalizador de DMC permanece activo durante los períodos relativamente cortos durante los que el óxido de etileno es el monómero predominante presente, este se desactiva, no obstante, después de solo un período de tiempo corto. De nuevo, esto restringe el proceso de la patente de US-6.884.826 a la operación discontinua o semicontinua.

Un copolímero aleatorio predominantemente de óxido de etileno y una pequeña cantidad de óxido de propileno resulta útil en algunas aplicaciones de poliuretano. Estos polioles han encontrado uso, por ejemplo, en la fabricación de espuma viscoelástica. Estos también resultan útiles como abridores de celdas en la espuma de poliuretano flexible. Estos polioles se pueden fabricar en procesos discontinuos o semicontinuos usando hidróxido de potasio u otros catalizadores básicos, pero no se ha encontrado ningún método comercialmente aceptable para fabricar estos polioles usando un catalizador de DMC, debido al problema de la desactivación del catalizador en presencia de altas concentraciones de óxido de etileno en la alimentación de monómero. Debido a las ventajas potenciales que ofrece la catálisis de DMC, sería deseable proporcionar un proceso continuo para fabricar estos copolímeros aleatorios.

La presente invención es un proceso continuo para producir un producto de poliéter mediante la polimerización de una mezcla de óxido de alquíleno que contiene del 55 al 75 % en peso de óxido de etileno y, correspondientemente, del 25 al 45 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de óxido de alquíleno, que comprende:

a) formar en un reactor continuo una mezcla de un catalizador de cianuro metálico doble, la mezcla de óxido de alquíleno, al menos un compuesto iniciador, un compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos no presente durante la preparación del catalizador de cianuro metálico doble y un polimerizado que consiste en especies alcoxiladas que tienen pesos moleculares mayores que el compuesto iniciador y hasta e incluyendo el peso molecular del producto de poliéter, y

b) añadir continuamente más cantidad de catalizador, más cantidad de compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos, más cantidad de mezcla de óxido de alquíleno y más cantidad de compuesto iniciador al reactor continuo en condiciones de polimerización y retirar continuamente una corriente de producto que contiene el producto de poliéter del reactor continuo,

en donde el compuesto de magnesio, de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos incluye un magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos unido a al menos un anión de alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, éster de tiofosfato, amida, silíxido, hidruro, carbamato o hidrocarburo y el compuesto de metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos está desprovisto de aniones de haluro.

Sorprendentemente, la presencia del compuesto de metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos reduce la tendencia del catalizador de DMC a desactivarse en presencia de una mezcla monomérica con alto contenido de óxido de etileno, lo que permite que la polimerización avance a pesos moleculares elevados, si se desea, y permite, además, una operación continua mantenida.

- La mezcla de óxido de alquíleno polimerizada en la presente invención contiene al menos el 60 % en peso de óxido de etileno y puede contener hasta el 95 %, hasta el 90 %, hasta el 80 % o hasta el 75 % de óxido de etileno, en peso en cada caso. La mezcla de óxido de alquíleno contiene hasta el 40 %, hasta el 25 %, hasta el 20 %, hasta el 10 % o hasta el 5 % en peso de óxido de 1,2-propileno. La mezcla de óxido de alquíleno puede contener una pequeña cantidad, tal como hasta el 25 % en peso, hasta el 10 % en peso o hasta el 5 % en peso, de uno o más óxidos de alquíleno, pero tales otros óxidos de alquíleno se pueden omitir.
- El compuesto iniciador es un compuesto orgánico que se va a alcoxilar en la reacción de polimerización. Preferiblemente, este contiene 1 o más grupos hidroxilo, preferiblemente, 2 o más grupos hidroxilo. Este puede contener 12 o más grupos hidroxilo. Los iniciadores preferidos contienen de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. En algunas realizaciones, el compuesto iniciador contiene de 2 a 4 o de 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula. El compuesto iniciador puede tener al menos dos grupos hidroxilo que estén en las posiciones 1,2 o 1,3 entre sí (tomando el átomo de carbono al que está unido uno de los grupos hidroxilo como la posición "1"). Se pueden usar mezclas de compuestos iniciadores.
- El compuesto iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de poliéter. Este puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500 o más. En algunas realizaciones, el compuesto iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 125, especialmente de 30 a 100.
- Los iniciadores adecuados incluyen, pero sin limitación, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, ciclohexano dimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa, fenol e iniciadores polifenólicos, tales como bisfenol A o 1,1,1-tris(hidroxifenil)etano y similares, así como alcoxilatos (especialmente etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de estos que tengan un peso molecular menor que el del producto de la polimerización.
- El iniciador se puede neutralizar con o contener una pequeña cantidad de un ácido, particularmente si el iniciador se produce en presencia de una base (como es frecuentemente el caso cuando el iniciador es glicerina). Si está presente un ácido, este puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 10 a 100 ppm, con respecto al peso del iniciador, como se describe en el documento USP 6.077.978. Como alternativa, el ácido se puede usar en cantidades algo mayores, tales como de 100 a 1.000 ppm, de nuevo con respecto al peso del iniciador, como se describe en la Solicitud de Patente Publicada de EE. UU. N.º 2005-0209438.
- Los catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) adecuados incluyen los descritos, por ejemplo, en las Patentes US-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 adecuados se pueden representar mediante la fórmula
- $$M_b[M^1(CN)_r(X)]_c[M^2(X)_t]_d \cdot nM^{3-x}A_y$$
- en donde M y M<sup>3</sup> son cada uno metales; M<sup>1</sup> es un metal de transición diferente a M, cada X representa un grupo diferente al cianuro que se coordina con el ion de M<sup>1</sup>; M<sup>2</sup> es un metal de transición; A representa un anión; b, c y d son números que reflejan un complejo electroestáticamente neutro; r es de 4 a 6; t es de 0 a 2; x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal metálica M<sup>3</sup><sub>x</sub>A<sub>y</sub>, y n es cero o un número entero positivo. La fórmula anterior no refleja la presencia de agentes complejantes neutros, tales como t-butanol que frecuentemente están presentes en el complejo de catalizador de DMC.
- M y M<sup>3</sup> son cada uno preferiblemente un ion metálico seleccionado independientemente del grupo que consiste en Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>+2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mo<sup>4+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Al<sup>+3+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, W<sup>4+</sup>, W<sup>6+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup> y Cr<sup>3+</sup>, prefiriéndose Zn<sup>2+</sup>.
- M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup> son preferiblemente Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Rh<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> y Pt<sup>2+</sup>. Entre los anteriores, los que están en el estado de oxidación más tres son más preferidos como el metal M<sup>1</sup> y M<sup>2</sup>. Co<sup>+3</sup> y Fe<sup>+3</sup> son incluso más preferidos y Co<sup>+3</sup> es el más preferido.
- Los aniones A adecuados incluyen, pero sin limitación, haluros, tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato, tal como metanosulfonato, un arilensulfonato, tal como p-toluenosulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato C<sub>1-4</sub>. Se prefiere especialmente el ion de cloruro.
- r es preferiblemente 4, 5 o 6, preferiblemente 4 o 6 y con máxima preferencia 6; t es preferiblemente 0 o 1, con máxima preferencia 0. En la mayoría de los casos, r + t será igual a seis.
- Un tipo adecuado de complejo de catalizador de DMC es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc, como se describe, por ejemplo, en cualquiera de las Patentes US-3.278.457, 3.278.458, 3.278.459, 3.404.109, 3.427.256, 3.427.334, 3.427.335 y 5.470.813. Un tipo especialmente preferido de catalizador de DMC es el complejado con t-butanol.
- La concentración de complejo de catalizador de DMC en el proceso puede ser de 1 a 5.000 ppm con respecto al peso del producto de poliéter. La concentración del complejo de catalizador de DMC puede ser de al menos 2 ppm, al menos

5 ppm, al menos 10 ppm, al menos 25 ppm o hasta 200 ppm o hasta 100 ppm, con respecto al peso del producto de poliéter.

5 El compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos (“compuesto MG3-15LA”) es un ingrediente añadido por separado, que no está presente durante la preparación del catalizador de DMC. La preparación del catalizador de DMC incluye una etapa de precipitación en la que los compuestos de partida se mezclan en solución y el catalizador de DMC se forma y precipita. El compuesto MG3-15LA no está presente durante esta etapa de formación de catalizador y, preferiblemente, no está presente durante ninguna etapa o etapas posteriores en las que el catalizador de DMC se compleja con uno o más agentes complejantes.

10 10 El compuesto MG3-15LA contiene un ion de magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos unido al menos a un anión de alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, éster de tiofosfato, amida, silíxido, hidruro, carbamato o hidrocarburo. El compuesto MG3-15LA está desprovisto de aniones de haluro. El compuesto MG3-15LA está preferiblemente desprovisto de iones de sulfato, sulfito, persulfato, nitrato, nitrito, clorato, perclorato, hipoclorito, carbonato, cromato, silicato, hexafluorosilicato, borato, tetrafluoroborato, nitrato, ortoarsenato, selenato, aurato, tetracloroaurato, palatinato, hexafluorofosfato sulfonato de tetracloroplatinato (tal como sulfonato de trifluorometilo y sulfonato de metilo) e hidróxido. Para los fines de la presente invención, se considera que el compuesto MG3-15LA está “desprovisto” de un material si contiene menos del 0,25 % en peso del mismo. El compuesto MG3-15LA contiene preferiblemente no más del 0,1 % en peso del mismo.

15 20 El metal del Grupo 3-Grupo 15 es uno que se encuentra dentro de cualquiera de los grupos 3 a 15, inclusive, de la tabla periódica de elementos de la IUPAC de 2010. El metal puede ser, por ejemplo, escandio, itrio, lantano, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno, manganeso, renio, hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro, cinc, cadmio, mercurio, aluminio, galio, indio, telurio, germanio, estaño, plomo, antimonio, bismuto y los metales de la serie de lantánidos, que incluyen los que tienen números atómicos de 58 (cerio) a 71 (lutecio), inclusive.

25 30 Los metales preferidos incluyen los de los Grupos 3, 4, 5, 12, 13 y 14. Entre estos, son más preferidos el escandio, itrio, hafnio, titanio, circonio, niobio, vanadio, cinc, aluminio, galio, indio y estaño, ya que estos metales tienden a proporcionar velocidades de polimerización rápidas y/o permiten que estén presentes cantidades muy pequeñas del catalizador de DMC. Se prefieren especialmente el aluminio, cinc, hafnio, galio, indio, estaño, titanio y circonio.

35 40 El “ion de alcóxido” es una especie que tiene la forma  $\text{O}-\text{R}$ , donde R es un grupo alquilo o un grupo alquilo sustituido. El ion de alcóxido es la base conjugada, después de la retirada de un hidrógeno de hidroxilo, de un compuesto de alcohol que tiene la forma  $\text{HO}-\text{R}$ . Estos alcoholes típicamente tienen valores de  $\text{pKa}$  en el intervalo de 13 a 25 o más. El ion de alcóxido, en algunas realizaciones, puede contener de uno a 20, preferiblemente de uno a 6 y más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. El grupo alquilo o grupo alquilo sustituido puede ser lineal, ramificado y/o cíclico. Los ejemplos de sustituyentes adecuados incluyen, por ejemplo, grupos hidroxilo adicionales (que pueden estar en forma de alcóxido), grupos éter, grupos carbonilo, grupos éster, grupos uretano, grupos carbonato, grupos sililo, grupos aromáticos, tales como fenilo y fenilo sustituido con alquilo, halógeno y similares. Los ejemplos de tales iones de alcóxido incluyen metóxido, etóxido, isopropóxido, n-propóxido, n-butóxido, sec-butóxido, t-butóxido, benciloxi y similares. En otras realizaciones, el grupo R puede contener uno o más grupos hidroxilo y/o puede contener uno o más enlaces tipo éter. Un ion de alcóxido puede corresponder al residuo (después de la retirada de uno o más hidrógenos de hidroxilo) de un compuesto iniciador que está presente en la polimerización, tal como los compuestos iniciadores que se describen a continuación. El ion de alcóxido puede ser un alcóxido formado retirando uno o más hidrógenos de hidroxilo de un poliéter monol o poliéter poliol; tal alcóxido, en algunas realizaciones, corresponde a un residuo, después de la retirada de uno o más átomos de hidrógeno de hidroxilo, del producto de poliéter monol o poliéter poliol que se obtiene a partir de la reacción de alcoxilación, o de un poliéter que tiene un peso molecular intermedio al del compuesto iniciador y el producto de la reacción de alcoxilación.

45 50 55 El “anión de ariloxi” es una especie que tiene la forma  $\text{O}-\text{Ar}$ , donde Ar es un grupo aromático o un grupo sustituido que corresponde, después de la retirada de un hidrógeno de hidroxilo, a un compuesto fenólico que tiene la forma  $\text{HO}-\text{Ar}$ . Estos compuestos fenólicos pueden tener una  $\text{pKa}$  de, por ejemplo, aproximadamente 9 a aproximadamente 12 a 25 °C. Los ejemplos de tales aniones de ariloxi incluyen fenóxido y compuestos de fenóxido sustituidos en el anillo, en donde el uno o más sustituyentes del anillo incluyen, por ejemplo, uno o más de alquilo,  $\text{CF}_3$ , ciano,  $\text{COCH}_3$ , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares. El uno o más sustituyentes del anillo, si están presentes, pueden estar en una o más de las posiciones orto, para y/o meta con respecto a la posición del oxígeno fenólico. Los aniones de fenóxido también incluyen las bases conjugadas de compuestos polifenólicos, tales como bisfenol A, bisfenol F y diversos otros bisfenoles, 1,1,1-tris(hidroxifenil)etano y compuestos aromáticos de anillo fundido, tales como 1-naftol y similares.

60 65 El anión de carboxilato contiene preferiblemente de uno a 24, más preferiblemente de 2 a 18 y aún con mayor preferencia de 2 a 12 átomos de carbono. Este puede ser alifático o aromático. Un ácido carboxílico alifático puede contener uno o más grupos sustituyentes, tales como grupos hidroxilo (que pueden estar en forma de alcóxido),

- grupos éter, grupos carbonilo, grupos éster, grupos uretano, grupos carbonato, grupos sililo, grupos aromáticos, tales como fenilo y fenilo sustituido con alquilo, halógeno y similares. Los ejemplos de aniones de carboxilato alifáticos incluyen formiato, acetato, propionato, butirato, 2-ethylhexanoato, n-octoato, decanoato, laurato y otros alcanoatos y alcanoatos sustituidos con halógeno, tales como 2,2,2-trifluoroacetato, 2-fluoroacetato, 2,2-difluoroacetato, 2-cloroacetato, 2,2,2-tricloroacetato y similares. Los carboxilatos aromáticos incluyen benzoato, benzoato sustituido con alquilo, benzoato sustituido con halo, 4-cianobenzoato, 4-trifluorometilbenzoato, salicilato, 3,5-di-t-butilsalicilato, subsalicilato y similares. En algunas realizaciones, tal ion de carboxilato puede ser la base conjugada de un ácido carboxílico que tiene una pKa de 1 a 6, preferiblemente de 3 a 5 a 25 °C.
- 5 10 El “anión de acilo” es una base conjugada de un compuesto que contiene un grupo carbonilo que incluye, por ejemplo, un aldehído, una cetona, un carbonato, un éster o un compuesto similar que tiene forma de enol. Entre estos, se encuentran bases conjugadas de compuestos de β-diceto, tales como acetoacetonato, butilacetoacetonato y similares.
- 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 Los aniones de éster de fosfato incluyen aquellos que tienen la fórmula  $\text{O-P(O)(OR}^1\text{)}_2$ , en donde R es alquilo, alquilo sustituido, fenilo o fenilo sustituido. Los ésteres de tiofosfato tienen la estructura correspondiente en la que uno o más de los oxígenos se reemplazan por azufre.
- Un “anión de amida” es un ion en el que un átomo de nitrógeno tiene una carga negativa. El ion de amida generalmente adopta la forma  $-\text{N}(\text{R}^2)_2$ , en donde los grupos  $\text{R}^2$  son independientemente hidrógeno, alquilo, arilo, trialquilsililo, triarilsililo y similares. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Cualquiera de estos grupos puede contener sustituyentes, tales como éter o hidroxilo. Los dos grupos  $\text{R}^2$  pueden formar juntos una estructura anular, estructura anular que puede estar insaturada y/o contener uno o más heteroátomos (además del nitrógeno de la amida) en el anillo.
- Los aniones de hidrocarbilo incluyen aniones alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, en donde la carga negativa reside en un átomo de carbono. Los aniones de hidrocarbilo son bases conjugadas de hidrocarburos que de forma típica tienen valores de pKa superiores a 30. Los aniones de hidrocarbilo también pueden contener sustituyentes inertes. De los aniones de hidrocarbilo aromáticos, se prefieren los grupos fenilo y los grupos fenilo sustituidos. Los aniones de hidrocarbilo alifáticos son preferiblemente grupos alquilo, que contienen más preferiblemente de 1 a 12, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Todos los aniones de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ciclopentadienilo y t-butilo son útiles, por ejemplo.
- Entre los compuestos MG3-15LA adecuados se encuentran los correspondientes a cualquiera de las fórmulas  $\text{M}^4\text{A}^1_z$  y  $\text{M}^4(\text{O})\text{A}^1_z$ , en donde M<sup>4</sup> es el metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos y cada A<sup>1</sup> es independientemente un anión como se ha descrito anteriormente y z es un número de al menos uno que refleja un compuesto electroestáticamente neutro, siempre que dos cualesquier o más grupos A<sup>1</sup> puedan formar juntos un grupo polivalente. Cada A<sup>1</sup> es preferiblemente independientemente un anión de alcóxido, anión de ariloxi, anión de amida o anión de hidrocarbilo que es la base conjugada de un compuesto que tiene una pKa de al menos 9, más preferiblemente al menos 12 y aún con mayor preferencia al menos 13. Como anteriormente, cualquier A<sup>1</sup> puede ser un anión de alcóxido que es la base conjugada de un compuesto iniciador o un poliéter monol o poliéter poliol, que incluye el producto de poliéter monol o poliéter poliol que se obtiene de la reacción de alcoxilación o un poliéter que tiene un peso molecular intermedio al del compuesto iniciador y el producto de la reacción de alcoxilación.
- Los compuestos MG3-15LA adecuados incluyen alquilos de uno o más de Mg, Hf, Ti, Zr, Zn, Al, Ga e In, en los que los aniones de alquilo pueden ser, por ejemplo, etilo, propilo, butilo, etilbutilo, bencilo y similares.
- Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen alcóxidos de uno o más de Mg, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, V, Zn, Al, Ga, In y Sc. El grupo alcóxido puede ser, por ejemplo, uno o más de metóxido, etóxido, isopropóxido, t-butóxido, sec-butóxido, un poliéter alcohol o poliéter poliol y similares.
- Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen arilóxidos de uno o más de Mg, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, V, Zn, Al, Ga, In y Sc. El grupo arilóxido puede ser, por ejemplo, un fenóxido o un fenóxido sustituido en el que el grupo fenóxido está sustituido en el anillo con uno o más de alquilo, CF<sub>3</sub>, ciano, COCH<sub>3</sub>, halógeno, hidroxilo o alcoxilo.
- Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen carboxilatos de uno o más de Mg, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, V, Zn, Al, Ga, In y Sn. El grupo carboxilato puede ser, por ejemplo, formiato, acetato propionato, 2-ethylhexanoato, benzoato o un benzoato sustituido en el que el grupo benzoato está sustituido en el anillo con uno o más de alquilo, CF<sub>3</sub>, ciano, COCH<sub>3</sub>, halógeno, hidroxilo y alcoxilo.
- Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen amidas de uno o más de Mg, Y, Hf, Ti, Zr, An, Al y Ga, en las que el uno o más grupos amida pueden ser, por ejemplo, uno o más de una dialquilamida, tal como dimetilamida y dietilamida, difenilamina, bis(trimetilsilil)amida y similares.
- Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen acetilacetonatos y t-butilacetilacetonatos de uno o más de Mg, Sc, Y, Hf, Ti, Zr, V, Zn, Ga, Al, In y Sn.

- Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen alcóxidos de alquilaluminio y alcóxidos de alquilgalio, tales como etóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, isopropóxido de dietilaluminio, isopropóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietigalio, etóxido de dimetilgalio, isopropóxido de dietigalio e isopropóxido de dimetilgalio.
- 5      Otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen metilaluminoxano y tetraetildialuminoxano.
- 10     Otros compuestos MG3-15LA adecuados más incluyen fosfato estannoso y pirofosfato estannoso.
- 15     Además de lo anterior, otros compuestos MG3-15LA adecuados incluyen alcóxidos de metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos, en donde uno o más de los grupos alcóxido son la base conjugada, después de la retirada de uno o más átomos de hidrógeno de hidroxilo, de (1) un compuesto iniciador como se ha descrito anteriormente, que incluye el compuesto iniciador presente en la reacción de polimerización, (2) un producto de poliéter monol o poliéter poliol de la reacción de polimerización o (3) un poliéter que tiene un peso molecular intermedio con respecto al iniciador y el producto de poliéter monol o poliéter poliol de la polimerización.
- 20     Si se desea, se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos MG3-15LA anteriores.
- 25     En la presente invención, la mezcla de óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno se polimeriza en presencia del complejo de catalizador de DMC y el compuesto MG3-15LA. En algunas realizaciones, está presente suficiente compuesto MG3-15LA para proporcionar al menos 0,0005 moles del magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo de catalizador de DMC. Una cantidad preferida es suficiente para proporcionar al menos 0,0025 o al menos 0,005 moles del magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo de catalizador de DMC. Generalmente, no es necesario proporcionar más de 10 moles de compuesto de magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo del complejo de catalizador de DMC. Un límite superior preferido es suficiente para proporcionar hasta 1 mol, hasta 0,5 moles o hasta 0,25 moles de magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos por gramo de complejo de catalizador de DMC. Las cantidades anteriores no incluyen ninguna cantidad de metales que estén incluidos en el complejo de catalizador de DMC.
- 30     El complejo de catalizador de DMC y el compuesto MG3-15LA se pueden introducir, tanto durante la fase de inicio de la reacción hasta que se alcanzan las condiciones de estado estable como a continuación durante las condiciones de estado estable, individualmente o como una mezcla de catalizador.
- 35     Si el complejo de catalizador de DMC y el compuesto MG3-15LA se introducen como una mezcla de catalizador, tal mezcla de catalizador también contiene preferiblemente al menos un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo. El compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo, en algunas realizaciones, incluye un compuesto iniciador como se describe en la presente descripción. Tal compuesto iniciador es preferiblemente el mismo iniciador que está presente durante la reacción de polimerización. El compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo, en algunas realizaciones, es un poliéter monol o poliéter poliol correspondiente al producto de la polimerización. En algunas realizaciones, el compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo es un poliéter de peso molecular intermedio entre el del iniciador presente en la polimerización y el producto de la reacción. En otras realizaciones adicionales, el compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo es una mezcla de dos o más de los anteriores. En los casos donde la mezcla de catalizador no contenga un iniciador, es necesario añadir un compuesto iniciador a la mezcla de reacción, además del compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo. El compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo (y cualquier compuesto iniciador añadido) se puede neutralizar o contener una pequeña cantidad (tal como de 10 a 1.000 ppm) de un ácido, como se describe en el documento USP 6.077.978 y la Solicitud de Patente Publicada en EE. UU. N.º 2005 -0209438.
- 40     Una mezcla de catalizador, como se ha descrito anteriormente, se puede calentar hasta una temperatura de 80 a 220 °C, preferiblemente de 120 a 180 °C, a presión atmosférica o subatmosférica (siendo el residuo nitrógeno u otra atmósfera inerte) durante un período de 10 minutos o más antes de realizar la polimerización. Esta etapa de calentamiento preliminar se realiza preferiblemente en presencia de un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo (como se describe en el párrafo anterior) y en ausencia de un óxido de alquieno. Esta etapa de calentamiento preliminar puede hacer que se forme *in situ* un alcoholato del magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos y el compuesto iniciador y/o poliéter monol o poliol, según sea el caso. Se cree que esta reacción genera el ácido conjugado de algunos o todos los aniones originalmente presentes en el compuesto MG3-15LA de partida. Tal ácido conjugado preferiblemente es más volátil que el compuesto iniciador o poliéter monol o poliéter poliol y, en tal caso, se cree que se volatiliza en las condiciones de la etapa de calentamiento para formar un gas que se retira de la mezcla durante o después de la etapa de calentamiento preliminar. La etapa de calentamiento preliminar se prefiere particularmente cuando el compuesto MG3-15LA incluye aniones de amida. Una mezcla de catalizador de catalizador de DMC, compuesto MG3-15LA e iniciador que se añade durante condiciones de estado estable también se puede someter a tal etapa de calentamiento preliminar antes de introducir tal mezcla en el reactor.
- 45     La polimerización se realiza de forma continua. Tal proceso continuo incluye una etapa de inicio a) en la que primero se activa el catalizador y se establecen las concentraciones iniciales de los materiales en el reactor. Preferiblemente,

- la etapa a) incluye, además, establecer flujos de estado estable dentro y fuera del reactor. Más preferiblemente, las condiciones de polimerización de estado estable se establecen durante la etapa a). Las condiciones de estado estable incluyen, por ejemplo, caudales de materiales que entran y salen del reactor, temperatura y presión, concentraciones de iniciador, mezcla de óxido de alquíleno, catalizador, compuesto MG3-15LA y polimerizado, todos los cuales son constantes dentro de la capacidad del equipo. El término "polimerizado" se refiere a poliéteres formados en la alcoxilación del compuesto iniciador, que incluye todos los poliéteres que tienen pesos moleculares mayores que el compuesto iniciador y hasta e incluyendo el del producto.
- 5
- El catalizador, el compuesto MG3-15LA, la mezcla de óxido de alquíleno y el iniciador se suministran continuamente al reactor continuo en condiciones de polimerización. El catalizador, el compuesto MG3-15LA y el iniciador se pueden suministrar por separado o como una mezcla de dos o más de los mismos. Una mezcla del catalizador, el compuesto MG3-15LA y el iniciador se puede someter a una etapa de calentamiento preliminar, como se ha descrito anteriormente, y, a continuación, suministrarse continuamente al reactor. Una corriente de producto se retira continuamente del reactor continuo. Las velocidades de alimentación de la una o más alimentaciones y las velocidades de extracción de la corriente de producto se seleccionan juntas para mantener las condiciones de estado estable en el reactor (dentro de las capacidades del equipo) y para producir un producto que tenga un peso molecular deseado.
- 10
- 15
- Los óxidos de alquíleno se pueden suministrar al reactor a demanda presurizando continuamente el reactor con la mezcla de óxido de alquíleno hasta una presión interna predeterminada del reactor. Una vez establecida la operación en estado estable, la concentración de óxido de alquíleno sin reaccionar se mantiene preferiblemente a un nivel del 0,01 % al 10 %, más preferiblemente del 0,1 % al 5 % en peso, con máxima preferencia del 1 al 3 % en peso, con respecto al peso del contenido del reactor.
- 20
- 25
- 30
- De forma típica, la temperatura de polimerización es de al menos 80 °C, preferiblemente de al menos 120 °C y con máxima preferencia de al menos 140 °C. La temperatura de reacción puede ser de 200 °C o superior, pero se prefiere que la temperatura no supere 190 °C, más preferiblemente 180 °C, para mantener las presiones del reactor viables y evitar la formación de una cantidad significativa de impurezas volátiles u otros subproductos, y mantener una actividad catalítica adecuada sin desactivar o descomponer el catalizador de DMC. La reacción de polimerización normalmente se realiza a presiones superatmosféricas, pero se puede realizar a presión atmosférica, o incluso a presiones subatmosféricas.
- 35
- 40
- La reacción de polimerización se puede realizar en cualquier tipo de recipiente que sea adecuado para las presiones y temperaturas encontradas. El recipiente debe tener una o más entradas a través de las que se puedan introducir las diversas alimentaciones durante la reacción y al menos una salida a través de la que se pueda extraer una corriente de producto. Un reactor tubular que tiene múltiples puntos para inyectar los materiales de partida, un reactor de bucle y un reactor de tanque agitado continuo (CTSR) son tipos de recipientes adecuados para operaciones continuas o semicontinuas. El reactor debe estar equipado con medios para proporcionar o retirar calor, de manera que la temperatura de la mezcla de reacción se pueda mantener dentro del intervalo requerido. Los medios adecuados incluyen diversos tipos de camisas para fluidos térmicos, diversos tipos de calentadores internos o externos y similares. Una etapa de reducción realizada en el producto extraído continuamente se realiza convenientemente en un reactor que evita que se produzca un retrómezclado significativo. La operación de flujo de tapón en un tubo o reactor tubular es una manera preferida de realizar tal etapa de reducción.
- 45
- 50
- 55
- El producto de poliéter puede contener hasta el 0,5 % en peso, con respecto al peso total, de óxido de alquíleno sin reaccionar; pequeñas cantidades del compuesto iniciador y alcoxilatos del mismo que tienen pesos moleculares más bajos que el del producto; y pequeñas cantidades de otras impurezas orgánicas y agua. Las impurezas volátiles se deben evaporar o extraer del poliéter. De forma típica, el producto contiene residuos de catalizador y residuos del compuesto MG-15LA. Es típico dejar estos residuos en el producto, pero estos se pueden retirar si se desea. La humedad y los productos volátiles se pueden retirar extrayendo el poliol.
- 60
- 65
- El proceso de la invención es útil para preparar productos de poliéter que puedan tener pesos equivalentes de hidroxilo de un mínimo de aproximadamente 85 a un máximo de aproximadamente 5.000 o más. El peso equivalente de hidroxilo puede ser, por ejemplo, de 200 a 3.000, de 300 a 2.000, de 300 a 1.500, de 300 a 1.000 o de 300 a 500. En general, el peso equivalente se determinará según los requisitos del uso previsto del poliéter. Todos los pesos moleculares y equivalentes mencionados en la presente descripción son pesos promedio en número, salvo que se indique lo contrario.
- La reacción de polimerización se puede caracterizar por la "relación de construcción", que se define como la relación entre el peso molecular promedio en número del producto de poliéter y el del compuesto iniciador. Esta relación de construcción puede ser tan alta como 160, pero está más comúnmente en el intervalo de 2,5 a aproximadamente 65 y aún más comúnmente en el intervalo de 2,5 a aproximadamente 50. La relación de construcción, en algunas realizaciones, en el intervalo de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 15 o de aproximadamente 7 a aproximadamente 11.
- Los poliéteres fabricados según la presente invención son útiles como materiales de partida para fabricar poliuretanos. Debido a que estos contienen una gran proporción de óxido de etileno polimerizado, los poliéteres frecuentemente son algo hidrófilos y tienen altas proporciones de grupos hidroxilo primarios. Estos poliéteres son particularmente útiles como

materiales de partida para fabricar espuma de poliuretano viscoelástica y como abridores de celdas para fabricar espuma de poliuretano convencional y/o de alta resiliencia flexible en bloques y moldeada. Estos también son útiles como tensioactivos y en aplicaciones absorbentes para el agua, tales como esponjas, pañales y productos para la incontinencia y similares.

- 5 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario. Todos los pesos moleculares son en promedio en número mediante la cromatografía de permeación en gel, salvo que se indique lo contrario.
- 10 Análisis comparativo A
- Se realiza una polimerización continua en un reactor de tanque agitado continuo Autoclave Engineers de 500 ml equipado con un circuito de recirculación externo calentado y un serpentín de refrigeración interno. El circuito de recirculación se acciona por una bomba de engranajes para recircular el contenido del reactor. El reactor está equipado, además, con una cubeta de lectura del analizador de infrarrojo cercano y puertos de inyección para el iniciador, la suspensión de catalizador y los óxidos de alquíleno.
- 15 El reactor tiene un puerto de salida para permitir que el contenido del reactor fluya fuera del reactor a través de una línea de salida calentada hacia un sistema de recogida de muestras. La presión del reactor está controlada por una válvula de control de presión en la línea de salida.
- 20 Se mezcla un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc con un polímero de propileno)triol de 450 de peso molecular para formar una suspensión de catalizador que contiene el 1 % en peso del complejo de catalizador.
- 25 El reactor se carga con 205 g de un polímero de propileno)triol iniciado con glicerina de 450 de peso molecular que contiene 335 ppm de catalizador DMC y se acidifica con 25 ppm de ácido fosfórico. La mezcla se calienta hasta 130 °C durante 90 minutos con un rociado de nitrógeno y agitación continua para secar el contenido del reactor. A continuación, el reactor se calienta hasta 160 °C, el rociado se detiene y el reactor se sella. Se suministran 141 g de óxido de 1,2-propileno (PO) y 275 g de óxido de etileno (EO) a la mezcla de reacción para activar el catalizador y alcoxilar el triol de partida a un peso molecular de aproximadamente 1.000. Una vez que el catalizador se ha activado, se inician las alimentaciones de óxido de etileno, óxido de propileno, la suspensión de catalizador de DMC y glicerina acidificada con 75 ppm de ácido fosfórico. La relación en peso de óxido de etileno/óxido de propileno es de 66/34 en peso. Una vez que el reactor alcanza su punto de llenado de líquido, se extrae una corriente de producto. Los caudales de entrada y salida del reactor se ajustan para crear una concentración de estado estable de catalizador de DMC de 150 ppm y un tiempo de residencia de 12 horas.
- 30 La concentración de óxidos de alquíleno sin reaccionar en el reactor se monitoriza como indicador de la actividad del catalizador. Al comienzo de la alimentación de glicerina, la concentración de óxidos sin reaccionar es de aproximadamente el 2 %, según lo medido en tiempo real por el analizador de infrarrojo cercano. Posteriormente, la concentración de óxidos sin reaccionar aumenta continuamente durante 10 horas hasta el 6 % debido a la desactivación del catalizador. El reactor se apaga automáticamente cuando la concentración de óxidos sin reaccionar alcanza el 6 %, como medida de seguridad. Las 10 horas de funcionamiento corresponden a menos de un volumen de reactor del producto que se está formando. El producto final del reactor contiene 142 ppm del catalizador de DMC.
- 35
- 40
- 45 Ejemplo 1
- 50 Se mezcla un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc con un polímero de propileno)triol de 450 de peso molecular para formar una suspensión de catalizador que contiene el 1 % en peso del complejo de catalizador.
- 55 Se prepara tri(sec-butóxido) de aluminio como una solución al 10 % en dipropilenglicol n-butil éter (DPnB).
- 60 En el sistema de reactor descrito con respecto al Análisis comparativo A, se cargan 221 g del triol de 450 de peso molecular, 0,124 g del complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc y 0,46 g de tri(sec-butóxido) de aluminio. El reactor se calienta hasta 130 °C durante 90 minutos con agitación y rociado de nitrógeno para secar el contenido del reactor. A continuación, la mezcla de reacción se calienta hasta 160 °C, el reactor se cierra y se añaden 273 g de PO para iniciar el catalizador y alcoxilar el triol de partida a un peso molecular de aproximadamente 1.000. A medida que se completa la alimentación inicial de PO, la velocidad de alimentación del PO se ajusta a 1,5 gramos por minuto, se inicia una alimentación de la suspensión de catalizador a una velocidad de 14 microlitros por minuto, se inicia una alimentación de la solución de sec-butóxido de aluminio a una velocidad de 15 microlitros por minuto y se inicia una alimentación de la glicerina (no acidificada en este caso) a una velocidad de 0,145 gramos por minuto. Estas velocidades de alimentación corresponden a un tiempo de residencia de 5 horas, con una concentración de catalizador de DMC de 100 ppm y una concentración de aluminio de 70 ppm. Una vez que el reactor alcanza su punto de llenado de líquido, se extrae una corriente de producto. Estas condiciones producen un homopolímero de polímero de propileno de 1.000 de peso molecular que contiene el 91 % de óxido de propileno
- 65

polimerizado y el 9 % del residuo del iniciador de glicerina. La concentración de óxido de alquíleno sin reaccionar en el reactor es del 1-2 %.

- 5 Una hora después de comenzar las alimentaciones de catalizador, sec-butóxido de aluminio y glicerina, se ajusta el caudal de PO a 1,17 g/minuto y se inicia una alimentación de 0,33 g/minuto de EO. Estas condiciones producen un copolímero de polí(óxido de etileno/óxido de propileno) de 1.000 de peso molecular que contiene el 20 % de EO polimerizado, el 71 % de PO polimerizado y el 9 % de residuos de glicerina. La concentración de óxido de alquíleno sin reaccionar permanece en el 1-2 %.
- 10 Después de una hora más de funcionamiento continuo, el caudal de PO se ajusta a 0,838 g por minuto y el caudal de EO se ajusta a 0,659 g por minuto. Estas condiciones se mantienen durante una hora. La concentración de óxido de alquíleno sin reaccionar permanece sin cambios. El producto producido en esta etapa es un copolímero de 1.000 de peso molecular del 51 % de óxido de propileno polimerizado, el 40 % de óxido de etileno polimerizado y el 9 % de residuos de glicerina.
- 15 A continuación, los flujos de óxido de alquíleno se ajustan de nuevo a un caudal de PO de 0,57 g por minuto y un caudal de EO de 0,907 g por minuto. Estas condiciones crean una concentración de estado estable de catalizador de DMC de 150 ppm y un tiempo de residencia de 5 horas y producen un copolímero de 1.000 de peso molecular que contiene el 36 % de óxido de propileno polimerizado, el 55 % de óxido de etileno polimerizado y el 9 % de residuos de glicerina. Estas condiciones de reacción se mantienen durante 23 horas, lo que corresponde a tiempos de residencia de 4,6. La concentración de óxido de alquíleno sin reaccionar se mantiene constante en el 1-2 %.
- 20 A continuación, los caudales se ajustan de nuevo a una velocidad de adición de PO de 0,658 g por minuto, una velocidad de adición de EO de 1,01 g por minuto, una velocidad de adición de glicerina de 0,158 g por minuto, una velocidad de adición de suspensión de catalizador de DMC de 17 microlitros por minuto y una velocidad de adición de solución de sec-butóxido de aluminio de 14 microlitros por minuto. Estos caudales establecen una concentración de catalizador de DMC de 95 ppm, una concentración de aluminio de 70 ppm y un tiempo de residencia de 4,5 horas. El producto es una vez más un copolímero de 1.000 de peso molecular del 55 % de óxido de etileno polimerizado, el 36 % de óxido de propileno polimerizado y el 9 % de residuos de glicerina. El proceso se mantiene en estas condiciones durante 26 horas, lo que corresponde a tiempos de residencia de más de 5,7, tiempo durante el que el contenido de óxido sin reaccionar se mantiene a entre el 1 y el 1,5 %.
- 25 En este punto, se detiene la alimentación de sec-butóxido de aluminio, mientras que por lo demás se mantienen constantes las condiciones (incluidos otros caudales). La concentración de aluminio cae a 14 ppm durante 9 horas, mientras que la concentración de óxido sin reaccionar aumenta a más del 4 % debido a la desactivación del catalizador. A continuación, se reinicia la adición de sec-butóxido de aluminio con una inyección de 3,5 ml de solución de sec-butóxido de aluminio al 10 %, seguido de una adición continua a una velocidad de 14 microlitros por minuto. La concentración de óxido sin reaccionar desciende inmediatamente y se observa un aumento exotérmico de la temperatura. Dentro de los 40 minutos de la reanudación de la adición de sec-butóxido de aluminio, la concentración de óxido sin reaccionar desciende de nuevo al 1,5 % y permanece así durante 18 horas más, o tiempos de residencia de 4, de funcionamiento continuo.
- 30 A continuación, los caudales se ajustan de nuevo a una velocidad de adición de PO de 0,658 g por minuto, una velocidad de adición de EO de 1,01 g por minuto, una velocidad de adición de glicerina de 0,158 g por minuto, una velocidad de adición de suspensión de catalizador de DMC de 17 microlitros por minuto y una velocidad de adición de solución de sec-butóxido de aluminio de 14 microlitros por minuto. Estos caudales establecen una concentración de catalizador de DMC de 95 ppm, una concentración de aluminio de 70 ppm y un tiempo de residencia de 4,5 horas. El producto es una vez más un copolímero de 1.000 de peso molecular del 55 % de óxido de etileno polimerizado, el 36 % de óxido de propileno polimerizado y el 9 % de residuos de glicerina. El proceso se mantiene en estas condiciones durante 26 horas, lo que corresponde a tiempos de residencia de más de 5,7, tiempo durante el que el contenido de óxido sin reaccionar se mantiene a entre el 1 y el 1,5 %.
- 35 En este punto, se detiene la alimentación de sec-butóxido de aluminio, mientras que por lo demás se mantienen constantes las condiciones (incluidos otros caudales). La concentración de aluminio cae a 14 ppm durante 9 horas, mientras que la concentración de óxido sin reaccionar aumenta a más del 4 % debido a la desactivación del catalizador. A continuación, se reinicia la adición de sec-butóxido de aluminio con una inyección de 3,5 ml de solución de sec-butóxido de aluminio al 10 %, seguido de una adición continua a una velocidad de 14 microlitros por minuto. La concentración de óxido sin reaccionar desciende inmediatamente y se observa un aumento exotérmico de la temperatura. Dentro de los 45 minutos de la reanudación de la adición de sec-butóxido de aluminio, la concentración de óxido sin reaccionar desciende de nuevo al 1,5 % y permanece así durante 18 horas más, o tiempos de residencia de 4, de funcionamiento continuo.
- 40 El producto tiene un peso molecular de 1.009 y una polidispersidad de 1,13. Este contiene 95 ppm del catalizador de DMC y 60-70 ppm de aluminio, según lo medido por análisis de fluorescencia de rayos X. El producto contiene EO polimerizado al 55 % en peso.
- 45 Ejemplo 2
- 50 Se mezcla un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc con dipropilenglicol mono-n-butil éter (DPnB) para formar una suspensión al 2 % del catalizador.
- 55 Se disuelve por separado n-butóxido de hafnio en DPnB para formar una solución al 10 % en peso.
- 60 Un recipiente de reactor continuo, como se describe en el Análisis comparativo A, se carga con:
- 65 350 partes de un poliéter triol de un peso molecular de 1.000 fabricado polimerizando una mezcla del 66 % en peso de óxido de etileno y el 34 % en peso de óxido de 1,2-propileno sobre glicerina;
- 70 28 partes de una glicerina propoxilada de 260 de peso molecular promedio en número;
- 75 0,0458 partes del catalizador de DMC;
- 80 0,015 partes de una solución al 0,15 % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en agua; y
- 85 1,45 partes de n-butóxido de hafnio.

El contenido del reactor se calienta hasta 130 °C y se seca purgando con nitrógeno durante 90 minutos mientras se agita continuamente. A continuación, el reactor se calienta hasta 160 °C, la purga de nitrógeno se detiene y el reactor se sella. Se suministra lentamente al reactor una mezcla de óxido de propileno al 34 % y óxido de etileno al 66 %. Despues de haber suministrado aproximadamente 80 g de la mezcla de óxido de alquileno, se inician las alimentaciones de suspensión

- 5 de catalizador, solución de n-butóxido de hafnio e iniciador de glicerina. Una vez que el reactor alcanza su punto de llenado de líquido, se extrae una corriente de producto. Los diversos caudales se ajustan para establecer un tiempo de residencia en el reactor de 8 horas con una concentración de catalizador de estado estable de 100 ppm y una concentración de hafnio de 600 ppm. El proceso se mantiene en estas condiciones durante un total de 30 horas. El reactor alcanza una concentración de estado estable de óxido sin reaccionar del 1,5 %. A continuación, la velocidad de 10 alimentación de la suspensión de catalizador se reduce a una velocidad que proporcione una concentración de estado estable de 85 ppm de catalizador de DMC. El proceso se hace funcionar en estas condiciones durante 22 horas más, tiempo durante el que el reactor alcanza una concentración de estado estable de óxido sin reaccionar del 2,0 %. El producto tiene un peso molecular promedio en número de 1.000, una polidispersidad de 1,24 y contiene 85 ppm del catalizador de DMC.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para producir un producto de poliéter mediante la polimerización de una mezcla de óxido de alquíleno que contiene del 55 al 75 % en peso de óxido de etileno y correspondientemente del 25 al 45 % en peso, con respecto al peso de la mezcla de óxido de alquíleno, que comprende:
- 5                   a) formar en un reactor continuo una mezcla de un catalizador de cianuro metálico doble, la mezcla de óxido de alquíleno, al menos un compuesto iniciador, un compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos no presente durante la preparación del catalizador de cianuro metálico doble y un polimerizado que consiste en especies alcoxiladas que tienen pesos moleculares mayores que el del compuesto iniciador y hasta e incluyendo el peso molecular del producto de poliéter, y
- 10                  b) añadir continuamente más cantidad de catalizador, más cantidad de compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos, más cantidad de mezcla de óxido de óxido de alquíleno y más cantidad de compuesto iniciador al reactor continuo en condiciones de polimerización y retirar continuamente una corriente de producto que contiene el producto de poliéter del reactor continuo,
- 15                  en donde el compuesto de magnesio, de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos incluye un magnesio, metal del Grupo 3-Grupo 15 o metal de la serie de lantánidos unido a al menos un anión de alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, éster de tiofosfato, amida, silíxido, hidruro, carbamato o hidrocarburo, y el compuesto de metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos está desprovisto de aniones de haluro.
- 20                  2. El proceso continuo de la reivindicación 1, en donde antes de la etapa b), las concentraciones en estado estable del catalizador de cianuro metálico doble, la mezcla de óxido de alquíleno, el compuesto iniciador, el compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos y el polimerizado se establecen en el reactor continuo en condiciones de polimerización, y tales concentraciones en estado estable se mantienen durante la etapa b).
- 25                  3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el compuesto iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 100 medido según el método relevante descrito en la descripción.
- 30                  4. El método de la reivindicación 3 en donde el compuesto iniciador es uno o más de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeeritritol, sacarosa o sorbitol, o un alcoxilato de cualquiera de los mismos que tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta 100 medido según el método relevante descrito en la descripción.
- 35                  5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el producto de poliéter tiene un peso equivalente de hidroxilo de 85 a 5.000 medido según el método relevante descrito en la descripción.
- 40                  6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación de construcción es de 2,5 a 65 medida según el método relevante descrito en la descripción.
- 45                  7. El proceso de la reivindicación 6, en donde el producto de poliéter tiene un peso equivalente de hidroxilo de 85 a 500 y la relación de construcción es de 2,5 a 15 medidos según el método relevante descrito en la descripción.
- 50                  8. El método de la reivindicación 7, en donde el producto de poliéter tiene un peso equivalente de hidroxilo de hasta aproximadamente 400 medido según el método relevante descrito en la descripción.
- 55                  9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos es un compuesto de un metal seleccionado de magnesio, escandio, litio, hafnio, titanio, circonio, niobio, vanadio, cinc, aluminio, galio, indio o estaño.
- 60                  10. El método de la reivindicación 9, en donde el compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos es un compuesto de un metal seleccionado de aluminio, galio, cinc, hafnio, estaño, titanio y circonio.
- 65                  11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos es un compuesto de alcóxido, ariloxi, carboxilato, amida, arilo metálico o alquilo.
- 66                  12. El método de la reivindicación 11, en donde el compuesto de metal del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos es un compuesto de alcoxi, ariloxi o alquilo.
- 67                  13. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos está presente en una cantidad suficiente para proporcionar al menos 0,005 moles del metal del Grupo 3-Grupo 15 por gramo del complejo de catalizador de cianuro metálico doble.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto de metal de magnesio, del Grupo 3-Grupo 15 o de la serie de lantánidos está presente en una cantidad suficiente para proporcionar hasta 0,5 moles del metal del Grupo 3-Grupo 15 por gramo del complejo de catalizador de cianuro metálico doble.