(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 981 205**

(51) Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2018 PCT/US2018/050991**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.03.2019 WO19055731**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2018 E 18779963 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2024 EP 3681929**

(54) Título: **Proceso de fabricación de polioles**

(30) Prioridad:

14.09.2017 US 201762558422 P
14.09.2017 US 201762558409 P
27.02.2018 US 201862635631 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2024

(73) Titular/es:

NORTHWESTERN UNIVERSITY (50.0%)
633 Clark Street
Evanston, IL 60208, US y
DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (50.0%)

(72) Inventor/es:

RAGHURAMAN, ARJUN;
HEATH, WILLIAM H.;
MUKHOPADHYAY, SUKRIT;
SPINNEY, HEATHER A.;
WILSON, DAVID R.;
NOTESTEIN, JUSTIN M. y
NGUYEN, SONBINH T.

(74) Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

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 de fabricación de polioles

Campo

Algunas realizaciones se refieren a métodos para fabricar polioles usando al menos un catalizador ácido de Lewis, polioles preparados usando al menos el catalizador ácido de Lewis y/o productos de poliuretano preparados usando los polioles preparados usando al menos el catalizador ácido de Lewis.

Introducción

Los polioles de poliéter se producen polimerizando un óxido de alquileno en presencia de un compuesto iniciador y un catalizador. El compuesto iniciador tiene uno o más grupos funcionales con los que puede reaccionar el óxido de alquileno para comenzar a formar cadenas poliméricas. El compuesto iniciador puede influir en el peso molecular y establecer la cantidad de grupos hidroxilo que tendrá el poliol de poliéter resultante.

Con respecto al catalizador para formar polioles de poliéter, la fabricación evoluciona cada vez más hacia el uso de un catalizador de tipo cianuro de doble metal (DMC) en lugar de un catalizador de metal alcalino (tal como un catalizador a base de KOH). Una desventaja de los catalizadores DMC es que pueden activarse lentamente, como se enseña en la patente US-9.040.657. En particular, la preparación de polioles de poliéter usando el catalizador DMC puede comenzar con una etapa de la reacción conocida como período de inducción del catalizador. Durante esta etapa de la reacción, se cree que el catalizador DMC se convierte in situ de una forma inactiva en una forma altamente activa que polimeriza rápidamente el óxido de alquileno siempre que el catalizador permanezca activo. Este periodo de inducción del catalizador es típicamente un periodo de tiempo indeterminado después de la primera introducción de óxido de alquileno en el reactor. Es común introducir una pequeña cantidad de óxido de alquileno al inicio del proceso de polimerización y luego esperar hasta que el catalizador se haya activado (como se indica, por ejemplo, por una caída en la presión del reactor debido al consumo del óxido de alquileno inicial que se había cargado en el reactor) antes de continuar con la alimentación de óxido de alquileno. Se produce muy poca o no se produce polimerización hasta que el catalizador se ha activado, de modo que los tiempos de activación largos tienen un impacto negativo directo en la productividad del proceso. A veces se da el caso de que el catalizador no se activa en absoluto. Tal fallo del catalizador a la hora de activarse puede hacer que se abandone el intento y el proceso se inicia de nuevo desde el principio. Como tal, el proceso de activación da como resultado una cierta pérdida de productividad en las mejores circunstancias y, en las peores circunstancias, puede provocar una pérdida de todo el lote de mezcla de partida. Por lo tanto, la reducción o eliminación del período de inducción al inicio de la reacción de alcoxilación se considera altamente deseable.

Las desventajas del uso de ácidos de Lewis convencionales, tales como el trifluoruro de boro, para polimerizar epóxidos son bien conocidas, por ejemplo, como se enseña en la patente US-6.624.321. Por ejemplo, el uso de dichos ácidos de Lewis convencionales como catalizadores puede conducir a la formación de éteres cíclicos volátiles de bajo peso molecular, puede requerir altos niveles de carga del catalizador (lo que en última instancia requiere la necesidad de una etapa posterior del proceso para eliminar el catalizador del producto resultante) y puede conducir a la descomposición del catalizador durante la cual puede producirse la liberación de un subproducto de HF altamente corrosivo y la incorporación de átomos de flúor en la cadena principal del producto de polimerización. Además, el trifluoruro de boro se considera un material peligroso que también es sensible a la humedad y difícil de manipular.

El uso del catalizador de tris(pentafluorofenil)borano durante la polimerización por apertura de anillo de un óxido de alquileno se enseña, por ejemplo, en la patente US-6.531.566. El catalizador de tris(pentafluorofenil)borano proporciona varias ventajas sobre los ácidos de Lewis convencionales, tales como el trifluoruro de boro. Por ejemplo, el catalizador de tris(pentafluorofenil)borano no es corrosivo, es fácil de manejar y es apreciablemente más activo. Sin embargo, el catalizador de tris(pentafluorofenil)borano produce una reacción secundaria indeseable que conduce a la formación de enlaces aldehídos y acetales en la cadena principal del poliol.

El uso de un paquete de doble catalizador para producir un poliol que tiene un alto contenido de grupos hidroxilo primarios, incluidos un catalizador DMC y un catalizador ácido de Lewis, tal como el tris(pentafluorofenil)borano, se describe, por ejemplo, en la solicitud internacional con n.º de publicación WO 2016/064698. El catalizador DMC permite la producción de segmentos de alto peso molecular de manera eficiente y el catalizador ácido de Lewis permite la formación de grupos terminales hidroxilo primarios. Este método puede minimizar el tiempo de residencia de la etapa de ácido de Lewis y, por lo tanto, la cantidad de subproducto.

Se enseña un método para usar una combinación de catalizadores de DMC y KOH para producir polioles de poliéter protegidos con EO, por ejemplo, en la publicación de patente US-2011/0230581. En este proceso, el catalizador DMC se utiliza para polimerizar el óxido de propileno (PO) y el catalizador KOH se utiliza para promover la protección con óxido de etileno (EO). Esta tecnología presenta todos los inconvenientes de la tecnología de KOH convencional, tales como una cinética lenta y la necesidad de eliminar el catalizador o terminar las etapas en los polioles de poliéter resultantes.

Un método para usar una combinación de catalizadores de tris(pentafluorofenil)borano (ácido de Lewis) y KOH para producir polioles de poliéter con protección EO se describe, por ejemplo, en la patente US-9.388.271. En este proceso, el catalizador de tris(pentafluorofenil)borano se utiliza para polimerizar PO en una primera etapa. Durante la primera etapa, la fase de vapor en el autoclave se hace circular a través de una columna de reacción y una columna de destilación y se devuelve al reactor del autoclave para minimizar la formación de productos secundarios. En una segunda etapa, el catalizador de KOH se utiliza para polimerizar EO en los extremos de la cadena de PO. Este proceso es complicado y puede requerir una o varias etapas finales para eliminar los residuos del catalizador de KOH.

El documento EP1340780 describe un catalizador metálico que comprende un ligando y un átomo metálico, en el que la relación entre el ligando y el ion metálico se define mediante ángulos entre ellos. Se describen diversos catalizadores, incluido el tris(3-metil-tetrafluorofenil)borano.

El documento WO02/057209 describe un proceso para la alcoxilación con un catalizador que contiene boro de fórmula $B(ø)_3$ o $HB(ø)_4$, en donde ø es un resto fenilo que tiene sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en de 1 a 5 átomos de flúor, de 1 a 5 restos CF_3, de 1 a 5 restos OCF_3 o SCF_3 u OR.

Por lo tanto, se buscan mejoras con respecto a la producción de polioles a base de EO (tales como los polioles protegidos con EO) de manera eficiente de tal manera que no se requiera una etapa de eliminación del catalizador y/o para modificar la selectividad del propio catalizador ácido de Lewis, por ejemplo, para mejorar el rendimiento del producto de poliol de poliéter a base de óxido de etileno deseado (tal como el poliol de poliéter protegido con EO que tiene un peso molecular en número de al menos 224 g/mol y la protección con EO de al menos 1 % en peso basado en el peso total del poliol de poliéter resultante). En consecuencia, se buscan mejoras con respecto a la mejora del rendimiento de los productos deseados y/o la producción de polioles que no sean de acabado (es decir, polioles que no requieran un acabado adicional).

Resumen

Algunas realizaciones pueden realizarse proporcionando un método para producir un poliol de poliéter que incluye hacer reaccionar un iniciador de bajo peso molecular con óxido de etileno en presencia de un catalizador de polimerización, teniendo el iniciador de bajo peso molecular una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 2 y un peso molecular promedio en número de menos de 1000 g/mol, y siendo el catalizador de polimerización un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$. Considerando que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, R^1, R^2 y R^3 incluyen cada uno un mismo grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo, y R^4 incluye un grupo funcional o grupo polimérico funcional, siendo dicho grupo funcional o grupo polimérico funcional una molécula que contiene al menos uno de los siguientes: agua, un alcohol, un alcoxi, una cetona, un éster, un organosiloxano, una amina, una fosfina, una oxima y análogos sustituidos de los mismos, o un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 o 1}$, mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, y cada uno de R^1, R^2 y R^3 incluye un mismo grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo y cada uno de R^1, R^2 y R^3 es un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y un grupo fluoro o cloro, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y dos fluoro, dos cloro o un fluoro y un grupo cloro, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y tres fluoro, tres cloro o una combinación de tres grupos fluoro y cloro, o un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y cuatro fluoro, cuatro cloro o una combinación de cuatro grupos fluoro y cloro. El método incluye además la formación de un poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número superior al peso molecular promedio en número del iniciador de bajo peso molecular en presencia del catalizador ácido de Lewis.

Descripción detallada

El óxido de etileno (EO) es un monómero importante y ampliamente utilizado en la producción de polioles de poliéter. La polimerización de EO ofrece la oportunidad de aumentar significativamente la reactividad del poliol con los poliisocianatos en relación con los polioles de PO en virtud de los grupos terminales hidroxilo primarios resultantes. Los homopolímeros de EO, tales como determinados polietilenglicoles, pueden encontrar un uso limitado en los poliuretanos, ya que pueden cristalizar fácilmente y/o tener una alta afinidad por el agua. La alta afinidad de los polietilenglicoles por el agua puede influir negativamente en las propiedades de los productos de poliuretanos resultantes, por ejemplo, ya que los productos pueden ser sensibles a la humedad del ambiente. El uso de estructuras de bloques formadas por la adición de segmentos cortos de EO (lo que se denomina protección de EO) a los polioles de PO y/o BO se ha propuesto como un compromiso entre aumentar la reactividad con los isocianatos y minimizar las dificultades asociadas con la capacidad de procesamiento y la afinidad por el agua. Otro enfoque es copolimerizar EO y PO y/o BO (por ejemplo, polioles de alimentación mixtos) para formar polioles que se componen de mezclas estadísticas de EO y PO y/o BO. Desde el punto de vista de la reactividad, el mayor contenido de hidroxilo primario y, por lo tanto, la reactividad se pueden lograr utilizando el enfoque de protección.

Actualmente, los polioles protegidos con EO a escala industrial se producen típicamente utilizando la tecnología de polimerización catalizada por KOH. Además, muchos han descubierto que los catalizadores DMC típicamente no permiten polimerizar eficazmente el EO a escala comercial. No se prefiere el uso de ácidos de Lewis convencionales para polimerizar el EO debido a las reacciones secundarias. Por ejemplo, estas reacciones secundarias pueden dar como resultado productos secundarios volátiles tales como pequeños éteres cíclicos y acetaldehído. Como resultado, el rendimiento de la reacción puede disminuir considerablemente. Además, pueden ser necesarias etapas de purificación adicionales para obtener un producto de calidad suficientemente alta. Por rendimiento se entiende en el presente documento el porcentaje de rendimiento, que es bien conocido, determinado de acuerdo con la siguiente ecuación:

% de rendimiento = (rendimiento real)/(rendimiento teórico) × 100

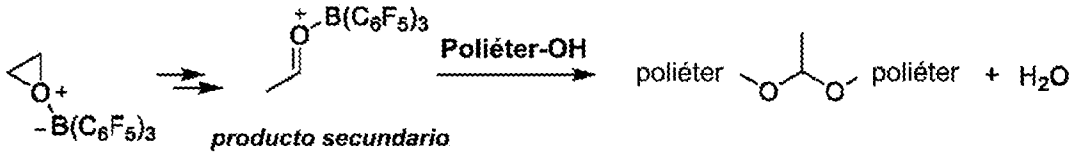
Como es bien sabido, el rendimiento real y el rendimiento teórico pueden basarse en el porcentaje en peso o en el porcentaje en moles. El % de rendimiento real es un número adimensional.

Como se indica en el documento de solicitud internacional con n.º de publicación WO 2012/091968, determinados ácidos de Lewis que pueden esencialmente no requerir tiempo de activación se han evaluado como catalizadores de polimerización. Sin embargo, algunos ácidos de Lewis pueden desactivarse rápidamente y pueden no ser capaces de producir polímeros de alto peso molecular o de obtener altas conversiones de óxidos de alquileno en polímero. Además, altas cantidades de catalizadores alcalinos, tales como hidróxido de sodio, pueden requerir tratamiento tal como filtración y/o acabado/neutralización con ácido (por ejemplo, como se indica en la patente US-5.468.839) para reducir el contenido de base del producto resultante. El uso de una cantidad suficientemente baja de catalizadores de ácido de Lewis y opcionalmente un catalizador DMC permite eliminar la necesidad de dicho tratamiento, mientras que también proporciona control y/o selectividad. Sin embargo, determinados ácidos de Lewis pueden promover reacciones secundarias indeseables. La presencia de determinados productos secundarios en un producto de poliol puede requerir la realización de una etapa de acabado adicional en el producto resultante.

Algunas realizaciones se refieren a determinados catalizadores ácidos de Lewis y a procesos que utilizan dichos catalizadores ácidos de Lewis, que pueden proporcionar ventajas con respecto a la minimización de las reacciones secundarias, tales como las que producen productos secundarios no deseados, y a aumentar el rendimiento de los productos deseados, al tiempo que permiten un control preciso de la reacción de polimerización. Por ácido de Lewis se entiende una sustancia que puede aceptar un par de electrones. En otras palabras, un ácido de Lewis en un aceptor de pares de electrones.

Algunas realizaciones pueden referirse al suministro de polímeros de poliol que tienen un alto rendimiento deseable, por ejemplo, de polioles de poliéter protegidos con EO y/o polioles preparados usando una alimentación mixta de EO y otro óxido de alquileno. Por polioles protegidos con EO se entienden cadenas de polioles de poliéter que tienen la adición de óxido de etileno (por ejemplo, solo óxido de etileno y excluyendo esencialmente la adición prevista de cualquier otro óxido de alquileno, tal como óxido de propileno y óxido de butileno) en al menos un extremo de dicha cadena. La protección con EO se puede realizar en un poliol de poliéter (por ejemplo, derivado de óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno). La protección con EO puede dar como resultado un poliol con un alto contenido de hidroxilo primario (por ejemplo, al menos el 30 %, al menos el 40 %, al menos el 50 %, al menos el 60 %, al menos el 70 %, al menos el 80 %, etc.) Para un proceso de alimentación mixto, la copolimerización de EO y otro óxido de alquileno, tal como óxido de propileno y/u óxido de butileno, se puede realizar en un compuesto iniciador y puede dar como resultado un poliol con un contenido de hidroxilo primario más alto que el preparado con una alimentación de óxido de propileno u óxido de butileno solo.

Durante el proceso de polimerización para formar un poliol de poliéter, algunos catalizadores de ácido de Lewis, tales como el catalizador de tris(pentafluorofenil)borano, pueden tener la desventaja de que determinadas reacciones secundarias pueden producirse a niveles indeseables (dependiendo del resultado deseado). Un ejemplo de tales reacciones secundarias es la formación de acetaldehído asistida por un catalizador de tris(pentafluorofenil)borano, tal como se muestra a continuación en el esquema 1, que puede producirse en presencia de alcoholes y puede dar lugar a la falta de quimioselectividad deseada para el poliol de poliéter resultante. Además, una alta cantidad de formación de acetaldehído u otros subproductos volátiles puede dar como resultado un bajo rendimiento.



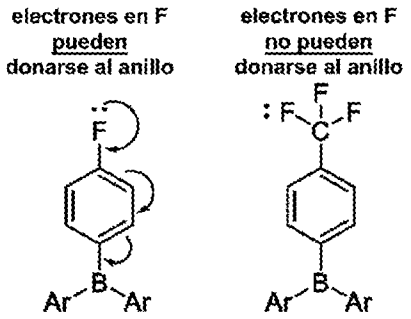
Esquema 1

Además, una posterior reacción de acoplamiento acetaldehído-alcohol para formar un enlace acetal puede dar como resultado especies de mayor peso molecular en comparación con las obtenidas cuando el acoplamiento no está presente y/o puede dificultar el control del peso molecular, especialmente a escala comercial. Además, el subproducto de agua que resulta de la reacción de acoplamiento podría consumir potencialmente monómero y provocar la formación de dioles y/o alterar la actividad catalítica del catalizador de tris(pentafluorofenil)borano. Además, cuando el producto resultante se usa para formar un polímero de poliuretano, se pueden encontrar enlaces acetal a niveles indeseables, que podrían degradarse potencialmente durante la vida útil del producto a base de polímero de poliuretano dependiendo de la aplicación.

En consecuencia, en realizaciones ilustrativas, en un sistema de reacción para formar un poliol de poliéter (tal como un poliol a base de óxido de etileno) se usa un catalizador ácido de Lewis (por ejemplo, en una cantidad baja de modo que no se requieren filtración y acabado/neutralización con ácido para el poliol de poliéter resultante) que minimiza las reacciones secundarias y, opcionalmente, se puede combinar con un catalizador DMC. Por ejemplo, se propone usar catalizadores de triarilborano que tienen grupos fenilo sustituidos con fluoroalquilo, lo que puede permitir mejoras con respecto a la

minimización selectiva de las reacciones secundarias para mejorar el rendimiento de los productos a base de EO deseados y/o para un control preciso de la reacción de polimerización (tal como una reacción de protección con EO).

En particular, se ha descubierto que los catalizadores de triarilborano que contienen sustituyentes fluoroalquílicos pueden disminuir significativamente las reacciones secundarias que conducen a enlaces acetales inferiores en la cadena principal. Se cree que los grupos fluoroalquilo pueden conferir propiedades únicas al centro activo del metal (tal como el boro). Por ejemplo, la constante de Hammett (σ) para un grupo flúor en posición para σ_p es = 0,06 mientras que para un grupo CF_3 en posición para es 0,54. Como tal, un grupo CF_3 puede actuar como un grupo único de extracción de electrones, lo que está en parte relacionado con la incapacidad de los átomos de F para donar al anillo.



Algunas realizaciones se refieren a la formación de un poliol de poliéter (por ejemplo, un poliol a base de óxido de etileno) con un alto rendimiento. El poliol de poliéter puede tener un peso molecular promedio en número relativamente alto (es decir, mayor que 500 g/mol, mayor que 1000 g/mol, mayor que 2500 g/mol, tal como de 2600 g/mol a 12000 g/mol, 3000 g/mol a 6000 g/mol, etc.) El poliol de poliéter puede tener un contenido de grupo hidroxilo primario especificado (por ejemplo, de 30 % a 95 %, basado en un número total de grupos hidroxilo). Por ejemplo, el catalizador ácido de Lewis se puede usar para permitir una cantidad deseada de protección terminal de óxido de etileno para el poliol de poliéter resultante como un medio para lograr un contenido de grupo hidroxilo primario deseado. Se pueden buscar determinados valores de contenido de hidroxilo primario para aplicaciones específicas de uso final de poliuretanos, en función de una velocidad de reactividad deseada. Por ejemplo, algunas aplicaciones finales pueden buscar una velocidad de reactividad rápida, para la cual puede buscarse un contenido de grupo hidroxilo primario relativamente más alto. Otras aplicaciones de uso final pueden buscar una velocidad de reactividad relativamente lenta, para lo cual se puede buscar un menor contenido de grupos hidroxilo primarios.

De acuerdo con realizaciones ilustrativas, un componente catalítico para formar el poliol de poliéter puede utilizar el catalizador de ácido de Lewis y opcionalmente el catalizador de DCM. Por ejemplo, el catalizador de ácido de Lewis puede usarse sin el catalizador de DCM, o el catalizador de DCM y el catalizador de ácido de Lewis pueden usarse de manera simultánea o añadirse de forma secuencial. Por ejemplo, en un sistema de doble catalizador de DMC-ácido de Lewis, el método de polimerización puede incluir añadir inicialmente un catalizador de DCM y añadir posteriormente 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 añadió el catalizador de DCM. El catalizador ácido de Lewis puede ser activo en un intervalo de temperatura más bajo (por ejemplo, de 60 °C a 115 °C) que un intervalo de temperatura en el que el catalizador DMC puede ser activo (por ejemplo, de 125 °C a 160 °C).

Los polioles de poliéter incluyen polioles que tienen múltiples enlaces éter. Los polioles de poliéter ilustrativos incluyen polioles híbridos de poliéter (tales como polioles de carbonato de poliéter y polioles de éster de poliéter). Los polioles de poliéter se producen polimerizando un componente de óxido de alquileno que incluye al menos un óxido de alquileno y un componente iniciador que incluye al menos un compuesto iniciador. El compuesto iniciador tiene uno o más grupos funcionales en los que el óxido de alquileno puede reaccionar para comenzar a formar las cadenas poliméricas. Las funciones principales del compuesto iniciador son proporcionar control de peso molecular y establecer el número de grupos hidroxilo que tendrá el producto de monol o poliol. El carbonato de poliéter puede producirse polimerizando dióxido de carbono, al menos un óxido de alquileno y un compuesto iniciador. El éster de poliéter puede producirse polimerizando al menos un óxido de alquileno con un iniciador de ácido carboxílico.

Catalizador ácido de Lewis

De acuerdo con realizaciones ilustrativas, el catalizador ácido de Lewis tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$, mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, R^1, R^2 y R^3 incluyen cada uno un mismo grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo, y R^4 incluye un grupo funcional o grupo polimérico funcional, siendo dicho grupo funcional o grupo polimérico funcional una molécula que contiene al menos uno de los siguientes: agua, un alcohol, un alcoxi, una cetona, un éster, un organosiloxano, una amina, una fosfina, una oxima y análogos sustituidos de los mismos, o un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 o 1}$, mientras que M es boro, y cada uno de R^1, R^2 y R^3 incluye un mismo grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo y cada uno de R^1, R^2 y R^3 es un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y un grupo fluoro o cloro, un grupo fenilo sustituido con al menos un

grupo fluoroalquilo y dos fluoro, dos cloro o un fluoro y un grupo cloro, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y tres fluoro, tres cloro o una combinación de tres grupos fluoro y cloro, o un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y cuatro fluoro, cuatro cloro o una combinación de cuatro grupos fluoro y cloro.

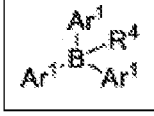
R^1, R^2 y R^3 pueden incluir el grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo o pueden consistir esencialmente en el grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo. Similarmente, R^4 puede incluir el grupo funcional o grupo funcional polimérico, o consistir esencialmente en R^4 que es el grupo funcional o grupo funcional polimérico.

Con respecto a R^1, R^2 y R^3, por grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo se entiende un grupo fenilo que incluye al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un grupo fluoroalquilo, que es un grupo alquilo con al menos un átomo de hidrógeno sustituido con un átomo de flúor. Por ejemplo, el grupo fluoroalquilo puede tener la estructura $C_nH_mF_{2n+1-m}$, donde n es mayor o igual que 1 y menor o igual que 5. Además, m es un número que refleja un equilibrio de las cargas eléctricas para proporcionar un compuesto electrostáticamente neutro global, p. ej., puede ser cero, uno o más de uno. El grupo fenilo del fenilo sustituido con fluoroalquilo puede sustituirse para incluir otros grupos además del al menos un grupo fluoroalquilo, p. ej., un átomo de flúor y/o átomo de cloro que sustituye al menos un hidrógeno del grupo fenilo. Por ejemplo, R^1, R^2 y R^3 pueden ser un grupo fenilo sustituido con fluoro/cloro-fluoroalquilo (lo que significa que un grupo fluoro o cloro y al menos un grupo fluoroalquilo están sustituidos en el grupo fenilo), un grupo fenilo sustituido con difluoro/cloro-fluoroalquilo (lo que significa dos fluoro, dos cloro o un grupo fluoro y cloro y al menos un grupo fluoroalquilo están sustituidos en el grupo fenilo), un grupo fenilo sustituido con trifluoro/cloro-fluoroalquilo (lo que significa tres fluoro, tres cloro o una combinación de grupos fluoro y cloro que totalizan tres y al menos un grupo fluoroalquilo están sustituidos en el grupo fenilo), o un grupo fenilo sustituido con tetrafluoro/cloro-fluoroalquilo (lo que significa cuatro fluoro, cuatro cloro o una combinación de grupos fluoro y cloro que totalizan cuatro y un grupo fluoroalquilo están sustituidos en el grupo fenilo).

Con respecto al R^4 opcional, el grupo funcional o grupo polimérico funcional puede ser una base de Lewis que forma un complejo con el catalizador ácido de Lewis (por ejemplo, un catalizador ácido de Lewis a base de boro) y/o una molécula o resto que contiene al menos un par de electrones que está disponible para formar un enlace dativo con un ácido de Lewis. La base de Lewis puede ser una base de Lewis polimérica. Por grupo funcional o grupo funcional polimérico se entiende una molécula que contiene al menos uno de los siguientes: agua, un alcohol, un alcoxi (los ejemplos incluyen un éter lineal o ramificado y un éter cíclico), una cetona, un éster, un organosiloxano, una amina, una fosfina, una oxima y análogos sustituidos de los mismos. Cada uno del alcohol, éter lineal o ramificado, éter cíclico, cetona, éster, alcoxi, organosiloxano y oxima puede incluir de 2-20 átomos de carbono, de 2-12 átomos de carbono, de 2-8 átomos de carbono y/o de 3-6 átomos de carbono.

Por ejemplo, el grupo funcional o grupo funcional polimérico puede tener la fórmula (OYH)n, donde O es oxígeno, H es hidrógeno, Y es H o un grupo alquilo y n es un número entero (por ejemplo, un numero entero de 1 a 100). Sin embargo, se pueden usar otros grupos funcionales poliméricos conocidos que se pueden combinar con un catalizador de ácido de Lewis tal como un catalizador de ácido de Lewis basado en boro. Los éteres cíclicos ilustrativos incluyen tetrahidrofurano y tetrahidropirano. Las bases de Lewis poliméricas son restos que contienen dos o más grupos funcionales de base de Lewis tales como polioles y poliéteres basados en polímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno. Las bases de Lewis poliméricas ilustrativas incluyen etilenglicol, etilenglicol metil éter, etilenglicol dimetil éter, dietilenglicol, dietilenglicol dimetil éter, trietilenglicol, trietilenglicol dimetil éter, polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol.

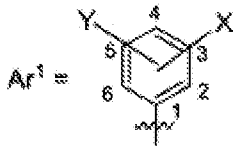
Los catalizadores ácidos de Lewis ilustrativos tienen la siguiente estructura en la que cada uno de Ar^1 incluye al menos un grupo fluoroalquilo (Y) sustituido en un grupo fenilo y opcionalmente al menos un fluoro o cloro (X) sustituido en el grupo fenilo:



X = F, Cl

Y = grupo fluoroalquilo que contiene 1-5 carbonos

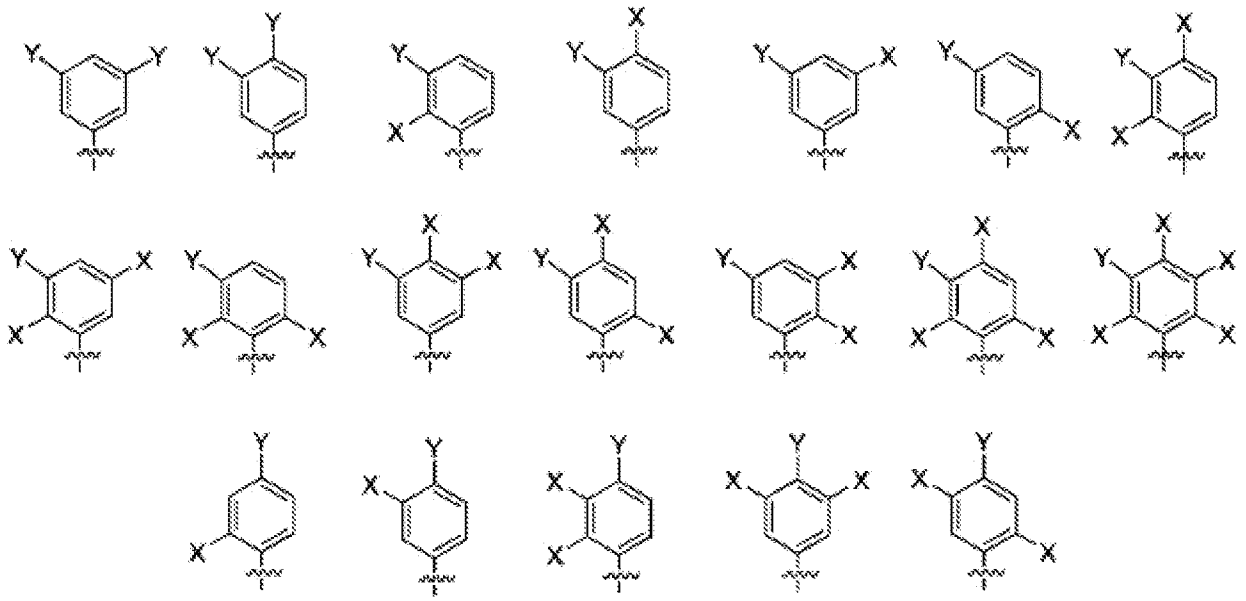
R^4 = opcional y es un grupo funcional o un grupo funcional polimérico



Y se puede unir a las posiciones 3, 4 o 5 o una combinación de estas

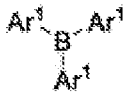
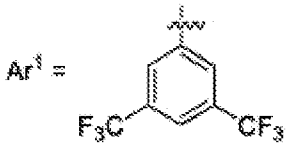
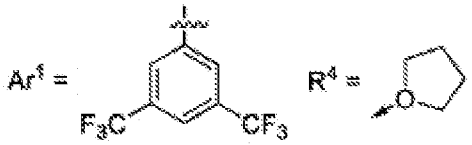
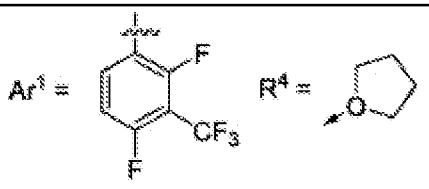
X puede estar unido en posiciones 2, 3, 4, 5 o 6 o una combinación de estas

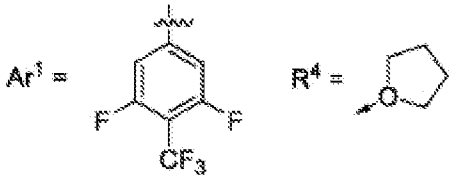
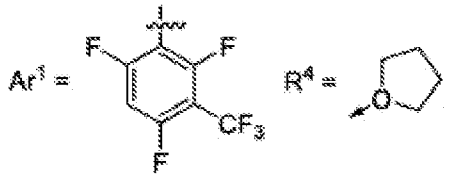
Donde cada Ar^1 tiene la misma estructura. Las estructuras ilustrativas para Ar^1 son las siguientes, denominadas estructuras de conjunto 1:



De acuerdo con realizaciones ilustrativas, el catalizador ácido de Lewis es un catalizador ácido de Lewis a base de boro que tiene la fórmula general $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 o 1}$, mientras que R^1, R^2 y R^3 son el grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo, y opcionalmente R^4 es el grupo funcional o grupo polimérico funcional. Por ejemplo, el grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo es un grupo 2,4-difluoro-3-(trifluorometil)fenilo. Por ejemplo, el grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo es un grupo 2,4,6-trifluoro-3-(trifluorometil)fenilo. En realizaciones ilustrativas, al menos uno de R^1 o R^2 o R^3 es un grupo fenilo sustituido con 3,4-bis(fluoroalquilo) o 3,5-bis(fluoroalquilo) (por ejemplo, un grupo fenilo sustituido con 3,4-bis(trifluorometilo) o 3,5-bis(trifluorometilo)). Por ejemplo, R^4 es un éter cíclico que tiene 3-10 átomos de carbono.

Se muestran a continuación las estructuras ilustrativas de los catalizadores de ácido de Lewis, donde M es boro:

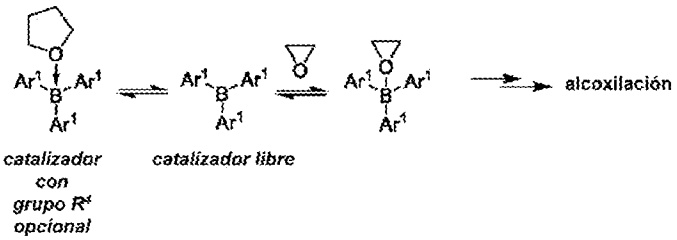
Estructura básica del catalizador $Ar^1 = R^1$, R^2 o R^3 $Ar^2 = R^1$, R^2 o R^3 $Ar^3 = R^1$, R^2 o R^3 B = Boro	
Estructura ilustrativa 1	
Estructura ilustrativa 2 (incluye R = R^4 opcional)	
Estructura ilustrativa 3 (incluye R = R^4 opcional)	

Estructura ilustrativa 4 (incluye R = R^4 opcional)	
Estructura ilustrativa 5 (incluye R = R^4 opcional)	

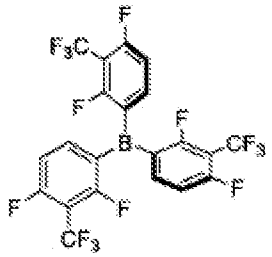
Aunque lo anterior ilustra estructuras ilustrativas que incluyen boro, pueden usarse estructuras similares que incluyen otros metales tales como aluminio, indio, bismuto y/o erbio.

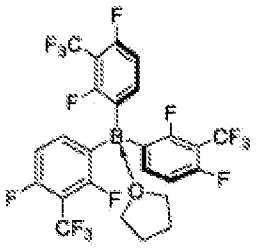
Sin pretender quedar limitado por esta teoría, ciertos R^4 pueden ayudar a mejorar la vida útil del catalizador, por ejemplo, sin comprometer significativamente la actividad del catalizador cuando se utiliza en una reacción de polimerización. Por ejemplo, el catalizador que comprende M, R^1, R^2 y R^3 puede estar presente en la forma con el R^4 opcional (forma $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$) o sin el R^4 opcional (forma $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1$). El R^4 opcional puede disociarse sucesivamente desde $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ para dar $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1$ libre, como se muestra a continuación para M = B, donde el $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1$ libre puede ser un catalizador para un proceso de alcoxilación/polimerización, y/o se puede disociar a partir de $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ de una manera concertada u otro proceso en una sola etapa con el óxido de alquileno para dar un catalizador para un proceso de alcoxilación/polimerización.

Por ejemplo, el catalizador que incluye M, R^1, R^2 y R^3 puede estar presente en la forma con y sin el grupo R^4 opcional, como se muestra a continuación.



La capacidad del grupo R^4 opcional para proteger el centro de boro, aluminio, indio, bismuto y erbio de reacciones de descomposición inadvertidas puede estar relacionada con la disminución del volumen accesible del centro. El volumen accesible del centro se define como el volumen alrededor del átomo, tal como el átomo de boro, que está disponible para la interacción con una molécula pequeña como una molécula de disolvente.

Catalizador	Volumen admisible de boro (%)
	25

Catalizador	Volumen admisible de boro (%)
	10

Los grupos R^4 adecuados que pueden ayudar a aumentar la estabilidad de almacenamiento del catalizador, por ejemplo, sin comprometer la actividad del catalizador, incluyen dietil éter, ciclopentil metil éter, metil *terc*-butil éter, tetrahidrofurano, tetrahidropirano, 1,4-dioxano, acetona, metil isopropil cetona, acetato de isopropilo y acetato de isobutilo.

El catalizador ácido de Lewis utilizado en las realizaciones ilustrativas puede ser un catalizador de mezcla que incluye uno o más catalizadores de ácido de Lewis (por ejemplo, cada uno con la fórmula general $B(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 o 1}$) y opcionalmente al menos otro catalizador (tal como un catalizador conocido en la técnica para producir polioles de poliéter). El catalizador de mezcla puede incluir opcionalmente otros catalizadores, en los que los catalizadores ácidos de Lewis que tienen la fórmula general representan al menos el 25 % en peso, al menos el 50 % en peso, al menos el 70 % en peso, al menos el 75 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 85 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 99 % en peso, etc., del peso total del catalizador de mezcla.

Catalizador de DMC

El componente catalizador puede incluir opcionalmente catalizadores de DCM. Los catalizadores de DCM ilustrativos y el método para producir catalizador DMC se describen, 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. Un tipo de catalizador DMC ilustrativo es un complejo catalizador de hexacianocobaltato de cinc. Los complejos de catalizador de mDMC pueden prepararse usando métodos modificados para formar los catalizadores de DCM. El catalizador de DCM, por ejemplo, los que se conocen en la técnica, se pueden usar en el sistema catalítico que incluye el catalizador de ácido de Lewis. El catalizador de DCM puede ser el primer o segundo catalizador que se proporciona.

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

$$M_b[M^1(CN)_r(X)_t]_c[M^2(X)_6]_d \bullet nM^3{}_xA_y \quad \text{(Fórmula 1)}$$

en donde M y M^3 son, cada uno, metales; M^1 es un metal de transición diferente de M. X^1 representa un grupo diferente al cianuro que se coordina con el ion de M^1. M^2 es un metal de transición. X^2 representa un grupo distinto de cianuro que se coordina con el ion M^2. Cada uno de X^1 o X^2 puede ser independientemente un halógeno, sulfato, nitrato, fosfato, carbonato o clorato. En realizaciones ilustrativas, X^1 y X^2 son iguales y son cloruro. A^1 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 $M^3{}_xA_y$, y n es cero o un número entero positivo. Por ejemplo, n es de 0,01 a 20. 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.

Con referencia a la Fórmula (I), cada uno de M y M^3 es un ion metálico seleccionado independientemente de (por ejemplo, del grupo que consiste en): 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+}. Las realizaciones ilustrativas incluyen al menos Zn^{2+}. Además, cada uno de M^1 y M^2 es un ion metálico seleccionado independientemente de (por ejemplo, del grupo que consiste en): 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+}, Ni^{2+}, Pd^{2+} y Pt^{2+}. Entre los anteriores, los que están en el estado de oxidación más tres se pueden usar para el metal de M^1 y M^2. Las realizaciones ilustrativas incluyen Co^{+3} y/o Fe^{+3}.

Los aniones A adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, 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_{1-4}. Las realizaciones ilustrativas incluyen el ion cloruro.

Con referencia a la Fórmula (I), r es un número entero que es 4, 5 o 6. En realizaciones ilustrativas, r es 4 o 6. Además, t es un número entero de 0 a 2 y, en realizaciones ilustrativas, t es 0. La suma de r + t puede ser igual a seis.

En realizaciones ilustrativas, el catalizador de DCM es un complejo catalizador de hexacianocobaltato de cinc. El catalizador de DMC puede estar complejado con t-butanol. El catalizador de DMC usado en realizaciones ilustrativas puede ser un catalizador combinado que incluye uno o más catalizadores de DCM. El catalizador combinado puede

incluir opcionalmente un catalizador no de DMC, en el que los catalizadores de DCM representan al menos el 75 % en peso del peso total del catalizador combinado. El catalizador combinado puede excluir cualquiera de un catalizador de ácido de Lewis que se añade en un momento posterior al sistema de doble catalizador.

Uso del componente catalizador

En realizaciones en las que se usa el catalizador ácido de Lewis, la alcoxilación de compuestos iniciadores de bajo peso equivalente de hidroxilo, también denominados iniciadores, puede proceder directamente del compuesto iniciador a un poliol de poliéter terminado mediante la polimerización de uno o más óxidos de alquileno. Además, el uso del catalizador ácido de Lewis durante la reacción de polimerización puede reducir determinadas reacciones secundarias que dan lugar a una mayor polidispersidad y/o a un mayor contenido de acetal en un producto final.

El compuesto iniciador, también denominado iniciador, tiene un peso molecular bajo, tal como inferior a 1.000 g/mol, y una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 2. El iniciador es cualquier compuesto orgánico que se va a alcoxilar en la reacción de polimerización. El iniciador puede contener hasta 12 o más grupos hidroxilo. Por ejemplo, el iniciador puede ser un diol o triol. Se pueden usar mezclas de compuestos iniciadores/iniciadores. El iniciador tendrá un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de poliéter, por ejemplo, puede tener un peso equivalente de hidroxilo de menos de 333 g/mol de equivalencia, menos de 300 g/mol de equivalencia, de 30 a 300 g/mol de equivalencia, de 30 a 250 g/mol de equivalencia, de 50 a 250 g/mol de equivalencia, etc. Los compuestos iniciadores ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, así como alcoxilatos (especialmente etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de estos que tienen un peso molecular promedio en número menor que el del producto de la polimerización (por ejemplo, menos de 1000 g/mol).

El compuesto iniciador/iniciador puede ser un poliol de poliéter de bajo peso molecular que se ha formado usando un óxido de alquileno tal como óxido de propileno, óxido de etileno y/u óxido de butileno (por ejemplo, que se polimeriza con otro compuesto iniciador/iniciador). El compuesto iniciador puede ser un diol o triol. Por ejemplo, el compuesto iniciador es un diol o triol totalmente basado en óxido de propileno que tiene un peso equivalente basado en grupos funcionales hidroxilo de menos de 333 g/mol de equivalencia y/o menos de 300 g/mol de equivalencia. En otro ejemplo, el compuesto iniciador es un diol o triol totalmente basado en óxido de etileno que tiene un peso equivalente basado en grupos funcionales hidroxilo de menos de 333 g/mol de equivalencia y/o menos de 300 g/mol de equivalencia.

Cuando se usa el catalizador ácido de Lewis, la temperatura del reactor puede reducirse al menos 20 °C en comparación con cuando se usa el catalizador DMC. Por ejemplo, la temperatura para el uso de un catalizador DMC puede ser de 125 °C a 160 °C (por ejemplo, durante un tiempo en el que se añade gradual/lentamente una alimentación de óxido de alquileno al reactor y después del tiempo en el que el compuesto iniciador se mezcla con el catalizador DMC). La temperatura para el uso del catalizador ácido de Lewis puede ser de 25 °C a 115 °C y/o de 60 °C a 115 °C (por ejemplo, durante un tiempo en el que se alimenta óxido de etileno al reactor para formar un poliol protegido con EO). En realizaciones ilustrativas, 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 óxido de alquileno en los extremos de la cadena.

En una realización ilustrativa, cuando el poliol de poliéter se deriva de un iniciador basado en óxido de propileno (por ejemplo, un compuesto iniciador de polioxipropileno), durante el proceso de polimerización se puede añadir óxido de etileno a la mezcla de reacción para formar el poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número mayor que el peso molecular promedio en número del iniciador.

La reacción de polimerización se puede realizar en cualquier tipo de recipiente que sea adecuado para las presiones y temperaturas encontradas. En un proceso continuo o semicontinuo, el recipiente puede tener una o más entradas a través de las cuales se pueden introducir el óxido de alquileno y el compuesto iniciador adicional durante la reacción. En un proceso continuo, el recipiente del reactor debe contener al menos una salida a través de la cual se puede extraer una parte de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada. Un reactor tubular que tiene uno o múltiples puntos para inyectar los materiales de partida, un reactor de bucle y un reactor de depósito con agitación continua (CSTR) son tipos de recipientes adecuados para operaciones continuas o semicontinuas. Un proceso ilustrativo se describe en la publicación de patente US-2011/0105802.

El producto de poliol de poliéter resultante puede tratarse adicionalmente, por ejemplo, en un proceso de evaporación instantánea y/o proceso de separación. Por ejemplo, el poliol de poliéter se puede tratar para reducir los residuos del catalizador aunque el residuo del catalizador se pueda retener en el producto. La humedad se puede retirar extrayendo el poliol. El poliol de poliéter derivado de óxido de etileno, de acuerdo con las realizaciones, puede tener una concentración de catalizador ácido de Lewis (en ppm en el poliol final) de 50 ppm a 1000 ppm (por ejemplo, 100 ppm a 500 ppm y/o 100 ppm a 250 ppm).

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 está típicamente en el intervalo 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 ilustrativas se refieren a la preparación de los polioles de poliéter usando uno o más de determinados catalizadores de ácido de Lewis como catalizadores de polimerización que pueden lograr un menor contenido de acetal en los polioles de poliéter resultantes (por ejemplo, menos de 5,0 % en moles, menos de 4,0 % en moles, menos de 3,0 % en moles, menos de 1,5 % en moles, menos de 1,0 % en moles, menos de 0,8 % en moles, menos de 0,5 % en moles, menos de 0,2 % en moles, etc.), con respecto a los moles totales de carbono en las cadenas de polioles resultantes, produciéndose todavía polioles de alto peso molecular (por ejemplo, poli(óxido de etileno)polioles, poli(óxido de propileno)/poli(óxido de etileno)polioles, poli(óxido de etileno)/poli(óxido de butileno)polioles, etc.)

Las realizaciones ilustrativas se refieren a la preparación de polioles de poliéter protegidos con EO con un alto rendimiento, por ejemplo, un rendimiento de al menos 50 % en peso, al menos 60 % en peso, al menos 70 % en peso, al menos 80 % en peso, al menos 90 % en peso, al menos 95 % en peso, etc., basado en un peso total del producto de poliol resultante.

Las realizaciones ilustrativas se refieren al uso de uno o más de determinados catalizadores ácidos de Lewis como catalizador de polimerización, de modo que el uso del catalizador ácido de Lewis puede dar como resultado mayores barreras de activación para la formación de aldehído, que es un producto no deseado, en comparación con la barrera de activación para formar el producto o producto intermedio de poliol de poliéter deseado. Como tal, la formación del producto deseado o producto intermedio puede verse favorecida durante el proceso de polimerización en comparación con los productos no deseados. Por ejemplo, la barrera de activación para la formación de aldehído puede ser superior a 6,0 kcal/mol, superior a 7,0 kcal/mol, superior a 8,0 kcal/mol y/o superior a 9,0 kcal/mol. La barrera de activación para la formación de aldehído puede ser inferior a 30 kcal/mol y/o inferior a 20 kcal/mol.

Los polioles de poliéter producidos según las realizaciones pueden ser útiles para preparar poliuretanos. Los polímeros de poliuretano pueden prepararse como el producto de reacción del poliol de poliéter y un isocianato (tal como un poliisocianato, cuyos ejemplos incluyen metilenodifenil diisocianato también conocido como MDI y diisocianato de tolueno también conocido como TDI). Por ejemplo, pueden ser útiles productos de poliéter poliol de mayor peso equivalente para fabricar productos de poliuretano elastoméricos o semielastoméricos, incluidos elastómeros no celulares o microcelulares, recubrimientos, adhesivos, selladores, materiales compuestos y espumas de poliuretano flexibles, rígidas y viscoelásticas. Las espumas de poliuretano se pueden fabricar en un proceso de laboratorio o de moldeo.

Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario. Todos los valores de peso molecular se basan en el peso molecular promedio en número, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

A continuación se proporcionan propiedades, caracteres, parámetros, etc., aproximados con respecto a varios ejemplos de trabajo, ejemplos comparativos y los materiales utilizados en los ejemplos de trabajo y comparativos.

Síntesis de catalizador

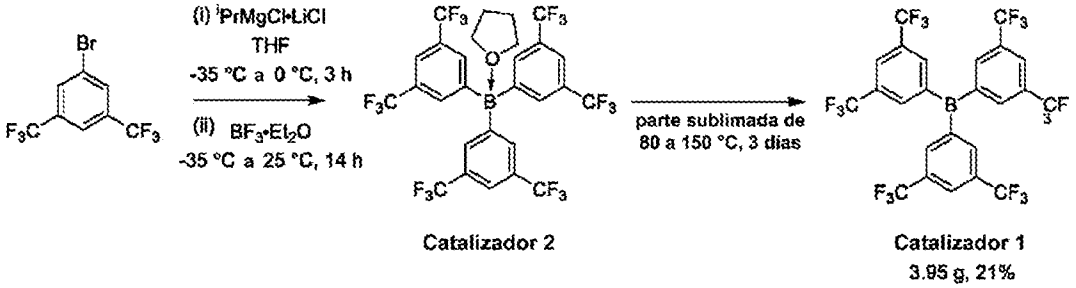
La producción general para la síntesis de catalizadores es la siguiente. Salvo que se indique lo contrario, todos los procedimientos experimentales y manipulaciones de sustancias químicas se realizan en una caja de guantes purgada con nitrógeno o en una línea Schlenk. Todos los disolventes de reacción a granel (tolueno, éter dietílico, hexano, tetrahidrofurano (THF)) se secan haciéndolos pasar a través de columnas de alúmina y un depurador reactivo Q5. Todos los demás disolventes se adquieren de Aldrich con calidad anhidra y se almacenan sobre tamices moleculares activados de 3 Å antes de su uso. Los disolventes de RMN ($CDCl_3$ y C_6D_6), obtenidos de Cambridge Isotope Laboratories, Inc., se secan sobre tamices moleculares o, en el caso de C_6D_6, se secan usando aleación de Na/K. Además, 1-bromo-3,5-bis(trifluorometil)benceno, 1-bromo-2,4-difluoro-3-trifluorometilbenceno y 1-bromo-3,5-difluoro-4-trimetilbenceno se adquieren de Oakwood Chemical. Además, el 1-bromo-2,4,6-trifluoro-3-trifluorometilbenceno, el cloruro de isopropilmagnesio-cloruro de litio (solución en THF) y el trifluoruro de boro (dietileterato) se obtienen de Sigma-Aldrich y se usan tal como se reciben. Además, el complejo de cloruro de isopropilmagnesio y cloruro de litio (solución en THF) se valora volumétricamente antes de su uso usando decanol 1,00 M en tolueno con 1,10-fenantrolina como indicador.

Los espectros de RMN multinucleares (^1H, ^{13}C, ^{19}F) se recogen en uno de los siguientes instrumentos: Varian MR-400 o Varian VNMRS-500. Los desplazamientos químicos de RMN ^1H y ^{13}C se mencionan en partes por millón en relación con los picos de disolvente residual: ^1H - 7,15 ppm para C_6D_6, 7,25 ppm para $CDCl_3$; ^{13}C - 128,00 ppm para C_6D_6, y 77,00 ppm para $CDCl_3$. Los desplazamientos químicos de RMN de boro-11 se refieren externamente a $BF_3(Et_2O)$ (0 ppm), y los desplazamientos químicos de RMN de ^{19}F se refieren externamente a $CFCl_3$ (0 ppm). Las temperaturas de reacción subambientales, excepto cuando el hielo seco o el hielo fueron el único medio de enfriamiento, se miden utilizando un termómetro Extech Instruments Easy View™10 Dual K modelo EA 10 con un fino sensor JKEM cable de PTFE K 36INJ.

El **catalizador 1** es (tris(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borano).

El **catalizador 2,** es el aducto de THF del **catalizador 1.**

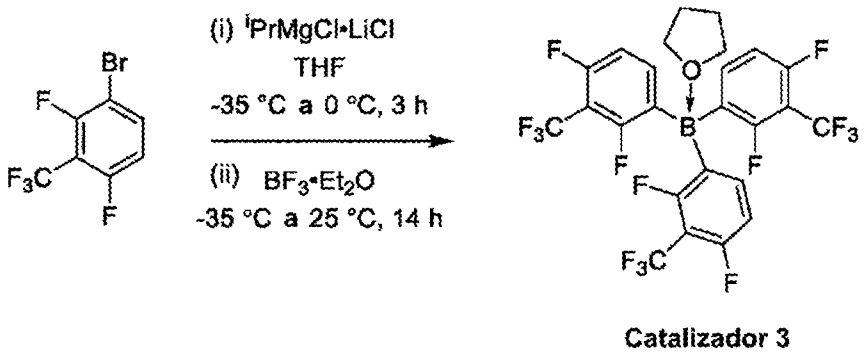
Los **catalizadores 1** y **2** se preparan de acuerdo con el siguiente esquema 2:



Esquema 2

En particular, se añade cloruro de isopropilmagnesio-cloruro de litio (70,8 mL, 87,0 mmol, solución 1,23 M en THF) a una solución de 1-bromo-3,5-bis(trifluorometil)benceno (25,5 g, 87,0 mmol) en THF (250 mL) que se encuentra en un baño de acetona enfriado con hielo seco y se mantiene dentro de un intervalo de temperatura de entre -35 °C a -25 °C durante la adición. Una vez completada la adición, el matraz de reacción se transfiere a un baño de hielo (0 °C) y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría a alrededor de -35 °C y se añade dietileterato de trifluoruro de boro (4,26 mL, 29,0 mmol) mientras se mantiene la mezcla de reacción en un intervalo de temperatura de entre -35 °C y -25 °C. La mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente mientras se agita durante la noche. Los espectros de RMN ^{19}F resultantes de la mezcla de reacción muestran un pico principal (95 %) a δ -63,2 y un pico secundario (5 %) a δ -63,7 correspondiente al 1-bromo-3,5-bis(trifluorometil)benceno. A continuación, el THF se retira de la mezcla de reacción a presión reducida. El residuo se extrae con tolueno y se filtra utilizando varias fritas de PTFE porque el precipitado muy fino puede ser difícil de filtrar. Las sustancias volátiles se eliminan a presión reducida para dar un aceite muy viscoso. Una porción del producto (aproximadamente 2/3 a 3/4) se coloca en un sublimador y se sublima (comenzando a 80 °C y aumentando gradualmente la temperatura a 150 °C durante varios días en un baño de aceite a ≤ 1 mtorr de vacío) para dar 3,95 gramos (6,07 mmol, 21 %) de sólido blanco en el índice del sublimador. También puede haber presentes pequeños cristales. Este material se caracteriza mediante espectroscopía de RMN multinuclear como catalizador 1. El producto adicional, menos puro, se raspa de la parte superior del cuerpo del sublimador, en una cantidad de 2,01 gramos. El material menos puro, que mediante RMN se caracteriza como una mezcla 2:1 de borano a THF, se disuelve en THF, se filtra y las sustancias volátiles se eliminan a presión reducida. Este material se caracteriza mediante espectroscopía de RMN multinuclear como catalizador 2 (2,00 g, 2,77 mmol, 9,5 %) Rendimiento total: 6,07 mmol de catalizador 1 y 2,77 mmol de catalizador 2 (30 % de rendimiento total).

El **catalizador 3** es el aducto de THF de tris(2,4-difluoro-3-(trifluorometil)fenil)borano y se prepara de acuerdo con el esquema 3:

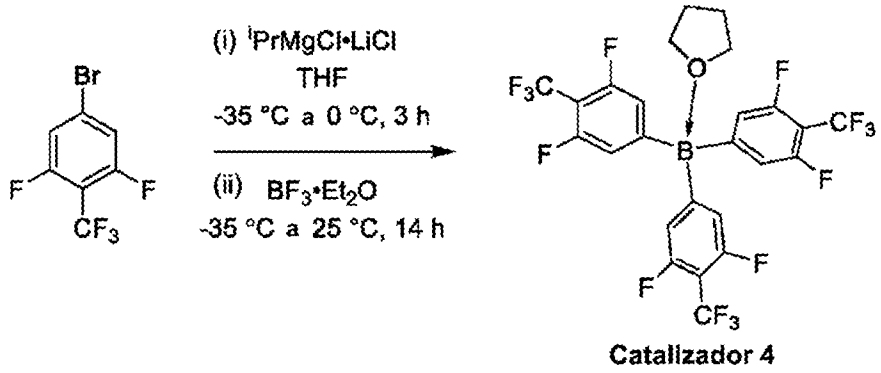


Esquema 3

En particular, se añade cloruro de isopropilmagnesio-cloruro de litio (15,6 mL, 19,2 mmol, solución 1,23 M en THF) a una solución de 1-bromo-2,4-difluoro-3-trifluorometil-benceno (5,00 g, 19,2 mmol) en THF (100 mL) que se encuentra en un baño de acetona enfriado con hielo seco y se mantiene dentro de un intervalo de temperatura de entre -35 °C a -25 °C durante la adición. Una vez completada la adición, el matraz de reacción se transfiere a un baño de hielo (0 °C) y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría a alrededor de -35 °C y se añade dietileterato de trifluoruro de boro (0,79 mL, 6,4 mmol) mientras se mantiene la mezcla de reacción en un intervalo de temperatura de entre -35 °C y -25 °C. La mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente mientras se agita durante la noche. A continuación, el THF se retira de la mezcla de reacción a presión reducida. El residuo se

extrae con tolueno y se filtra usando una frita de PTFE. Las sustancias volátiles se retiran del filtrado a presión reducida para dar el producto, el aducto de THF del tris(2,4-difluoro-3-(trifluorometil)fenil)borano.

El **catalizador 4** es el aducto de THF de tris(3,5-difluoro-4-(trifluorometil)fenil)borano y se prepara de acuerdo con el esquema 4:

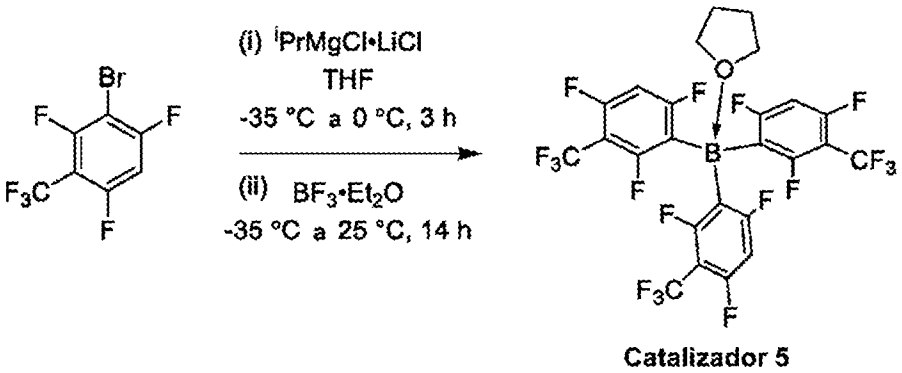


Catalizador 4

Esquema 4

En particular, se añade cloruro de isopropilmagnesio-cloruro de litio (31,1 ml, 38,3 mmol, solución 1,23 M en THF) a una solución de 1-bromo-3,5-difluoro-4-trifluorometilbenceno (10,0 g, 38,3 mmol) en THF (150 ml) que se encuentra en un baño de acetona enfriado con hielo seco y mantenido dentro de un intervalo de temperatura de entre -35 °C y -25 °C durante la adición. Una vez completada la adición, el matraz de reacción se transfiere a un baño de hielo (0 °C) y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría a alrededor de -35 °C y se añade dietileterato de trifluoruro de boro (1,58 mL, 12,8 mmol) mientras se mantiene la mezcla de reacción en un intervalo de temperatura de entre -35 °C y -25 °C. La mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente mientras se agita durante la noche. A continuación, el THF se retira de la mezcla de reacción a presión reducida. El residuo se extrae con tolueno y se filtra usando una frita de PTFE. Las sustancias volátiles se retiran del filtrado a presión reducida para dar el producto, el aducto de THF del tris(3,5-difluoro-4-(trifluorometil)fenil)borano.

El **catalizador 5** es el aducto de THF de tris(2,4,6-trifluoro-3-(trifluorometil)fenil)borano y se prepara de acuerdo con el esquema 5:



Catalizador 5

Esquema 5

En particular, se añade cloruro de isopropilmagnesio-cloruro de litio (5,9 mL, 7,3 mmol, solución 1,23 M en THF) a una solución de 1-bromo-2,4,6-trifluoro-3-trifluorometilbenceno (2,00 g, 7,17 mmol) en THF (50 mL) que se encuentra en un baño de acetona enfriado con hielo seco y se mantiene dentro de un intervalo de temperatura de entre -35 °C a -25 °C durante la adición. Una vez completada la adición, el matraz de reacción se transfiere a un baño de hielo (0 °C) y la mezcla de reacción se agita durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfría a alrededor de -35 °C y se añade dietileterato de trifluoruro de boro (0,30 mL, 2,4 mmol) mientras se mantiene la mezcla de reacción en un intervalo de temperatura de entre -35 °C y -25 °C. La mezcla de reacción se deja calentar a temperatura ambiente mientras se agita durante la noche. A continuación, el THF se retira de la mezcla de reacción a presión reducida. El residuo se extrae con tolueno y se filtra usando una frita de PTFE. Las sustancias volátiles se retiran del filtrado a presión reducida para proporcionar el producto, el aducto de THF de tris(2,4,6-trifluoro-3-(trifluorometil)fenil)borano.

El **catalizador A** es tris(pentafluorofenil)borano, también denominado FAB (comercializado por Boulder Scientific).

El **catalizador B** es un complejo de catalizador de hexacianocobaltato de cinc (comercializado por Covestro con el nombre de catalizador Arcol 3®).

Preparación de polioles

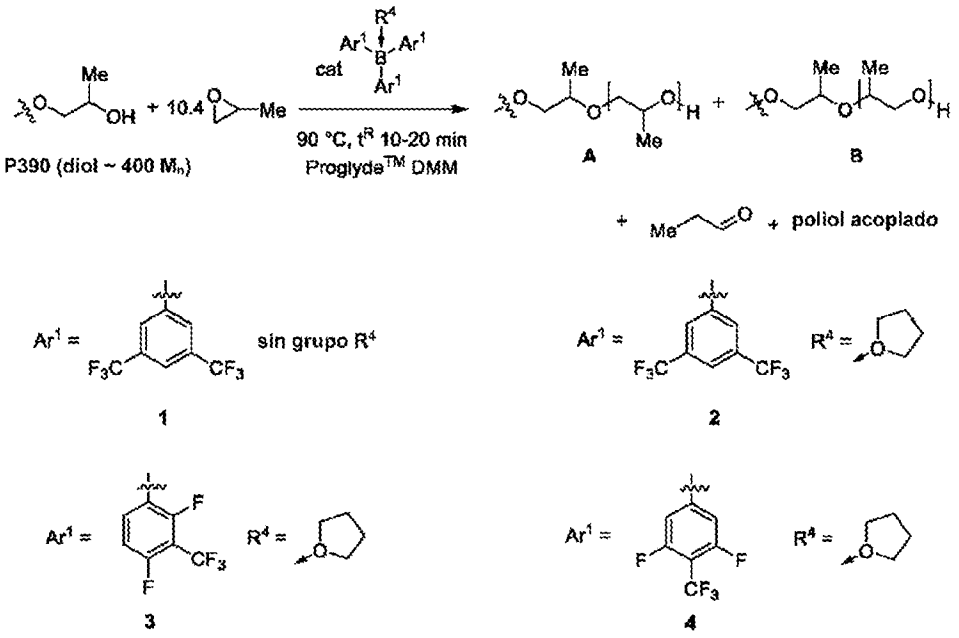
Para preparar los polioles, se utilizan principalmente los siguientes materiales:

P390 Un compuesto iniciador que es un polioxipropilendiol que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 390 g/mol (comercializado por The Dow Chemical Company como VORANOL™ P 390).

Disolvente Un diéter de glicol que no tiene funcionalidad hidroxilo (comercializado por The Dow Chemical Company como PROGLYDE™ DMM).

Aditivo Un agente acidificante que incluye ácido fosfórico.

En particular, la siguiente reacción se puede llevar a cabo en un reactor de flujo continuo usando los catalizadores 1 a 5 como se ha indicado anteriormente. Las reacciones se pueden llevar a cabo de la manera que se muestra a continuación en el esquema 6 ilustrativo, y en vista de las condiciones proporcionadas en la Tabla 1:



Esquema 6

Los polioles de los ejemplos de trabajo 1 a 5 y los ejemplos comparativos B y C se pueden preparar usando P390 como iniciador, óxido de etileno (EO) como monómero y el disolvente de acuerdo con las condiciones descritas a continuación en la Tabla 1. Con referencia a la Tabla 1, la entalpía de unión de EO y la barrera de activación al aldehído se determinan de acuerdo con los métodos computacionales analizados a continuación.

Tabla 1

	Catalizador	**Conc. catalizador** (ppm)	**Tiempo** (min)	**Temp** (°C)	**Entalpía de unión a EO (kcal/mol)**	**Barrera de activación al aldehído (kcal/mol)**
Ej. A	-	-	10	90	n/a	n/a
Ej. B	A	1000	10	90	-6,0	5,3
Ej. C			20			
Ej. 1	**1**	1000		90	-3,7	8,7
Ej. 2			20			
Ej. 3	**2**	1000	10	90		
Ej. 4	**3**	1000	10	90	-5,7	6,2
Ej. 5	**4**	1000	10	90	-6,8	9,9

El ejemplo comparativo A es un control negativo que se puede ejecutar sin catalizador. Este ejemplo se puede llevar a cabo mezclando el iniciador y el óxido de etileno en el reactor tubular a 90 °C durante 10 min.

Las muestras de poliol para los ejemplos de trabajo 1 a 5 y los ejemplos comparativos B y C, se pueden preparar en un reactor de flujo continuo que es un microrreactor comercializado por Vapourtec Inc. Para los ejemplos, el monómero de EO puro se alimenta a una bomba a través de un cilindro de presión a 50 psig. Un depósito de disolvente que contiene el disolvente está conectado a otra bomba. Se utiliza un bucle de inyección de 2 mL para introducir una solución del catalizador y el iniciador especificados (como 60 % en peso de P390 en dipropilenglicol dimetil éter) en el sistema. Al controlar la velocidad de flujo, el catalizador y el iniciador se pueden introducir en el sistema de flujo a una velocidad definida. El monómero de EO y la solución de iniciador-catalizador-disolvente se combinan en una unidad de mezcla y se alimentan a un reactor en espiral de acero inoxidable de 2 mL. Se utiliza un regulador de contrapresión ajustado a 250 psig para controlar la presión del sistema y facilitar que el EO permanezca en una fase líquida. El reactor de presión continua se carga con 0,1 mL/min de la mezcla de iniciador-catalizador-disolvente. El óxido de etileno se alimenta al reactor a una velocidad de alimentación constante de 0,1 mL/min. Una vez que la mezcla de iniciador-catalizador-disolvente se introduce en el bucle de muestra, los primeros 5,13 mL de la mezcla de producto se derivan a un depurador que consiste en hidróxido de potasio acuoso al 3 % en peso. Los siguientes 3,04 mL de mezcla de producto se recolectan y analizan mediante espectrometría MALDI.

La temperatura en la Tabla 1 es la temperatura en el reactor. El tiempo es el tiempo de residencia, que se define de la siguiente manera:

$$tiempo\ de\ residencia = \frac{volumen\ del\ reactor}{(caudal\ de\ la\ bomba\ A + caudal\ de\ la\ bomba\ B)}$$

Cuando los caudales de las bombas A y B son de 0,1 mL/min,

$$tiempo\ de\ residencia = \frac{2\ mL}{(0{,}1 + 0{,}1)\ mL/min} = 10\ min$$

Cuando los caudales de las bombas A y B son de 0,05 mL/min,

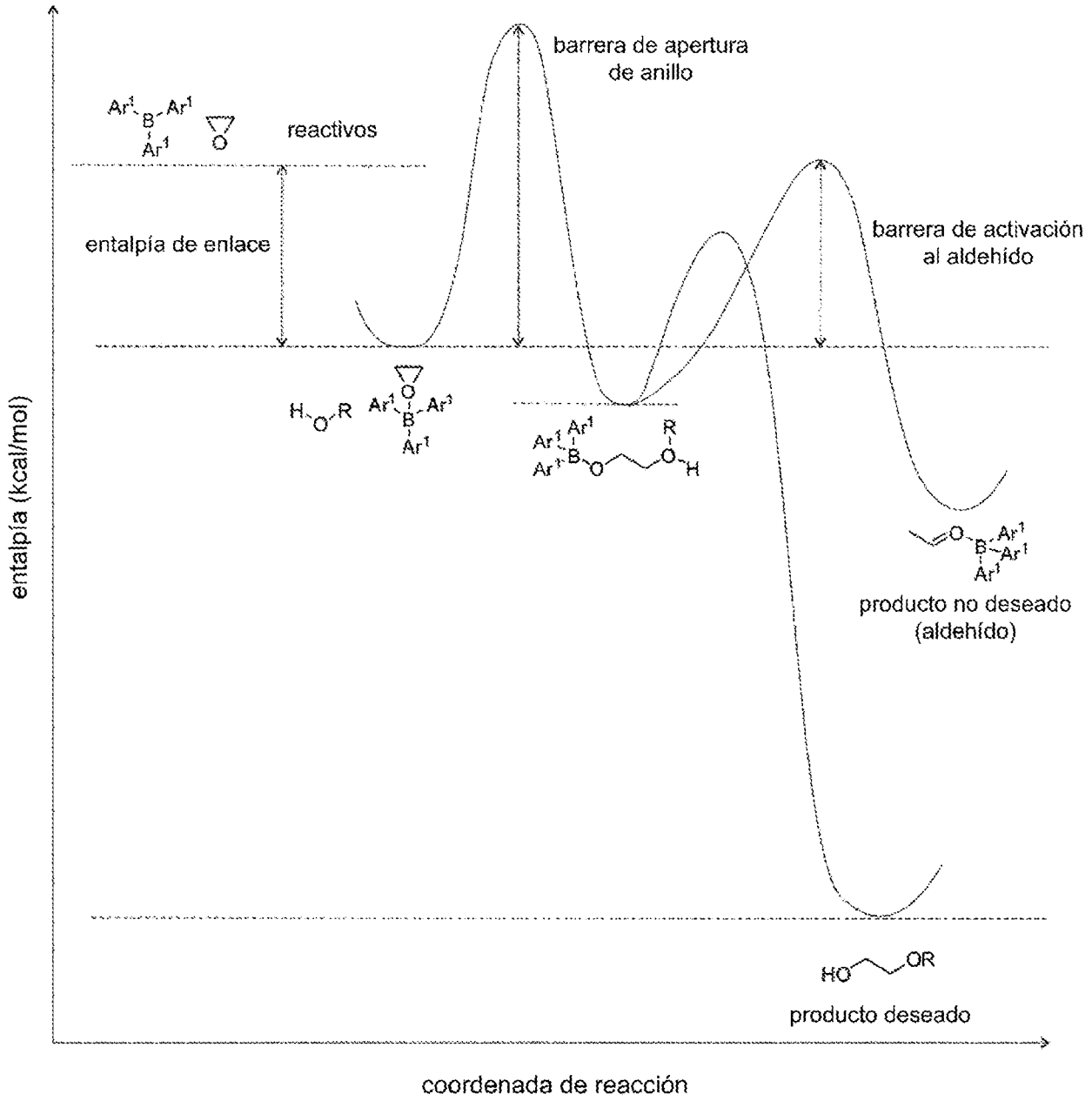
$$tiempo\ de\ residencia = \frac{2\ mL}{(0{,}05 + 0{,}05)\ mL/min} = 20\ min$$

El peso molecular promedio en número (Mn) logrado en la reacción de polimerización puede depender de la cantidad de productos secundarios volátiles (por ejemplo, acetaldehído) formados. Por ejemplo, niveles más altos de productos secundarios volátiles pueden dar como resultado un Mn que es significativamente menor que el Mn teórico. Por el contrario, los bajos niveles de productos secundarios volátiles pueden ayudar a lograr un Mn cercano al Mn teórico. Puede ser deseable lograr un Mn próximo al Mn teórico.

El PDI se define como la relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el peso molecular promedio en número (Mn). El PDI puede representar una medida del grado de acoplamiento de acetal, ya que esta reacción puede duplicar efectivamente el peso molecular. En consecuencia, una comparación del PDI a valores de Mn similares puede proporcionar una medida de la selectividad de un catalizador para la alcoxilación (reacción prevista) frente a la isomerización y la acetalización. Un PDI más bajo puede ser preferible para una mayor quimioselectividad.

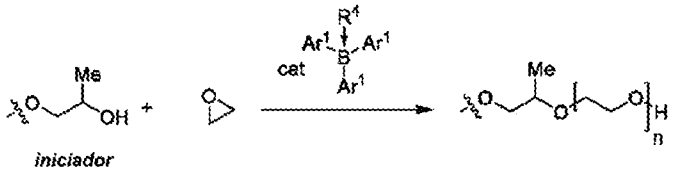
La entalpía de unión de EO se calcula en relación con un estado de reposo que consiste en el catalizador libre (donde R^4 no está presente) y EO. Para una mayor actividad es preferible una unión favorable (valores negativos más altos, por ejemplo, mayores que -3,0 kcal/mol, mayores que -5,0 kcal/mol, etc.). Con referencia a la Tabla 1, se observa que los cálculos en los catalizadores 1 a 4 proporcionan una entalpía de unión de EO favorable de modo que se hace posible una actividad favorable. Otra medida de actividad es la barrera de apertura del anillo que se muestra a continuación. Las barreras de apertura de anillo más bajas son preferibles para una mayor actividad.

La barrera de activación a los aldehídos determina la cantidad de aldehído y acetal formado, como se muestra a continuación. Las barreras de activación más altas son preferibles para niveles más bajos de aldehído y la posterior formación de acetal.



Con referencia a los ejemplos de trabajo 1 a 5 y los ejemplos comparativos B y C, se ha descubierto que la barrera de activación para productos no deseados (en comparación con la barrera de activación para el contenido deseado de EO de poliol de poliéter) es significativamente mayor para los catalizadores 1 a 4 en comparación con el catalizador A. Como tal, se ha descubierto inesperadamente que las estructuras de los catalizadores 1 a 4 pueden permitir un mayor rendimiento del producto deseado, en comparación con el catalizador A.

Además, el ejemplo de trabajo 6 y el ejemplo comparativo D se llevan a cabo en un proceso semicontinuo (semilote) utilizando el iniciador P390 y el monómero de óxido de etileno, utilizando el catalizador 2 o el catalizador A, y en vista de las condiciones proporcionadas en la Tabla 2 y de acuerdo con el esquema 7:



Esquema 7

Con referencia a la Tabla 2, Inic se refiere al iniciador utilizado, Mon se refiere al monómero utilizado y M/I se refiere a la relación del monómero al iniciador utilizado. El monómero usado es óxido de etileno (EO).

Tabla 2

	Inic	**Mon**	**Relación M/I**	**Catalizador**	**Conc. catalizador** (ppm)	**Temp** (°C)	**Mn**	**PDI**	**Rendimiento (%)**
Ej. D	P390	EO	10	A	500	55	888	1,49	79
Ej. 6	P390	EO	10	2	500	55	1039	1,34	88

Para las reacciones de alcoxilación de semilote, el iniciador se secó y se cargó en el reactor a presión utilizando uno de los tres procedimientos.

Procedimiento A: El iniciador se cargó directamente en el reactor Parr a través de un embudo. El secado se llevó a cabo en el reactor durante 180 minutos a 140 °C bajo una purga de nitrógeno.

Ejemplo comparativo D (tabla 2): Se carga un reactor a presión de 600 mL con 55,2 gramos de VORANOL™ P390, un óxido de polipropileno) triol de un peso molecular promedio en número de 400, usando el procedimiento A. Se añade una solución de catalizador A (70 mg) en tetrahidrofurano anhidro (2 mL) en una porción a través de una abertura de adición de muestra bajo una purga de nitrógeno. Después de purgar durante 5 minutos, se detiene la purga de nitrógeno y se cierra la ventilación del reactor. Se añade nitrógeno a través de la entrada del reactor para inertizar el espacio libre. Se añade óxido de etileno (84,3 g) al reactor a una temperatura de reacción de 55 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,75 g/min. Una vez completada la alimentación de óxido de etileno, la mezcla de reacción se deja digerir durante 50 min a 55 °C. El reactor se ventila y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se purga durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 60 °C y se recoge el producto (111,1 g, 79 %). Peso molecular promedio en número = 888 (por cromatografía de permeación en gel); índice de polidispersidad (PDI) = 1,49 (por cromatografía de permeación en gel).

Ejemplo de trabajo 6 (Tabla 2): Se carga un reactor a presión de 500 mL con 60,0 gramos de VORANOL™ P390, un óxido de polipropileno) triol de un peso molecular promedio en número de 400, usando el procedimiento A. Se añade una solución de catalizador 2 (75 mg) en tetrahidrofurano anhidro (2 mL) en una porción a través de una abertura de adición de muestra bajo una purga de nitrógeno. Después de purgar durante 5 minutos, se detiene la purga de nitrógeno y se cierra la ventilación del reactor. Se añade nitrógeno a través de la entrada del reactor para inertizar el espacio libre. Se añade óxido de etileno (99,2 g) al reactor a una temperatura de reacción de 55 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,75 g/min. Una vez completada la alimentación de óxido de etileno, la mezcla de reacción se deja digerir durante 50 min a 55 °C. El reactor se ventila y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se purga durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 60 °C y se recoge el producto (139,4 g, 88 %). Peso molecular promedio en número = 1039 (por cromatografía de permeación en gel); índice de polidispersidad (PDI) = 1,34 (por cromatografía de permeación en gel).

Para el ejemplo de trabajo 6 y el ejemplo comparativo D, se mide el porcentaje de rendimiento del producto deseado en las muestras de poliol resultantes (basado en los moles totales de las muestras de poliol resultantes). Con referencia a la Tabla 2, se observa que los moles de rendimiento del producto deseado son mayores cuando se usa el catalizador 2, en comparación con el catalizador A.

Un proceso para la preparación de un poliol de poliéter se puede llevar a cabo en un proceso continuo o semcontinuo utilizando un proceso de doble catalizador secuencial, similar a la publicación internacional n.º WO2016064698.

Ejemplo de trabajo 7: Se carga un reactor a presión de 500 mL con 60,0 gramos de VORANOL™ P390, un óxido de polipropileno) triol de un peso molecular promedio en número de 400, usando el procedimiento A. Se añade una solución de catalizador 3 (75 mg) en tetrahidrofurano anhidro (2 mL) en una porción a través de una abertura de adición de muestra bajo una purga de nitrógeno. Después de purgar durante 5 minutos, se detiene la purga de nitrógeno y se cierra la ventilación del reactor. Se añade nitrógeno a través de la entrada del reactor para inertizar el espacio libre. Se añade óxido de etileno (90 g) al reactor a una temperatura de reacción de 55 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,75 g/min. Una vez completada la alimentación de óxido de etileno, la mezcla de reacción se deja digerir durante 50 min a 55 °C. El reactor se ventila y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se purga durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 60 °C y se recoge el producto.

Ejemplo de trabajo 8: Se carga un reactor a presión de 500 mL con 60,0 gramos de VORANOL™ P390, un óxido de polipropileno) triol de un peso molecular promedio en número de 400, usando el procedimiento A. Se añade una solución de catalizador 4 (75 mg) en tetrahidrofurano anhidro (2 mL) en una porción a través de una abertura de adición de muestra bajo una purga de nitrógeno. Después de purgar durante 5 minutos, se detiene la purga de nitrógeno y se cierra la ventilación del reactor. Se añade nitrógeno a través de la entrada del reactor para inertizar el espacio libre. Se añade óxido de etileno (90 g) al reactor a una temperatura de reacción de 55 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,75 g/min. Una vez completada la alimentación de óxido de etileno, la mezcla de reacción se deja digerir durante 50 min a 55 °C. El reactor se ventila y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se purga durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 60 °C y se recoge el producto.

Ejemplo de trabajo 9: Se carga un reactor a presión de 500 mL con 60,0 gramos de VORANOL™ P390, un óxido de polipropileno) triol de un peso molecular promedio en número de 400, usando el procedimiento A. Se añade una solución de catalizador 5 (75 mg) en tetrahidrofurano anhidro (2 mL) en una porción a través de una abertura de adición de muestra bajo una purga de nitrógeno. Después de purgar durante 5 minutos, se detiene la purga de nitrógeno y se cierra la ventilación del reactor. Se añade nitrógeno a través de la entrada del reactor para inertizar el espacio libre. Se añade óxido de etileno (90 g) al reactor a una temperatura de reacción de 55 °C y una velocidad de alimentación constante de 0,75 g/min. Una vez completada la alimentación de óxido de etileno, la mezcla de reacción se deja digerir durante 50 min a 55 °C. El reactor se ventila y la mezcla de reacción se calienta a 90 °C y se purga durante 30 minutos. La mezcla de reacción se enfría a 60 °C y se recoge el producto.

Los métodos analíticos utilizados con respecto a los ejemplos se describen a continuación:

Determinación de M_n para productos de semilote: El análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) se utiliza para la determinación del peso molecular promedio en número (Mn), que se lleva a cabo a una velocidad de flujo de 1,0 mL/min utilizando cuatro columnas orgánicas de GPC PLgel conectadas en serie (3 µm, Agilent Inc.) y tetrahidrofurano como eluyente. La temperatura de la columna es de 40 °C. Como patrones se utilizan VORANOL™ CP 6001, VORANOL™ 210, 230-660 y 230-056N.

Determinación del porcentaje de rendimiento de la reacción de semilote:

$$rendimiento\ (\%) = \frac{peso\ del\ producto\ después\ de\ purgar\ con\ nitrógeno\ a\ 90\ °C\ durante\ 30\ min}{peso\ teórico\ del\ producto\ basado\ en\ \frac{M}{I}\ relación} \times 100$$

Metodología computacional para la determinación de la entalpía de unión y la barrera de activación al aldehído: Las estructuras de las especies en estado fundamental y de transición se optimizan utilizando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) a nivel B3LYP/6-31g**. El efecto del medio dieléctrico se incluye mediante el uso de un modelo continuo polarizarble de tipo conductor (CPCM), donde se utiliza éter dietílico (ε = 4,2) como medio de elección. Se realiza el análisis vibracional de las geometrías del estado fundamental y se utiliza la falta de frecuencias imaginarias para determinar los mínimos en la superficie de energía potencial (PES). Por otro lado, el mismo análisis sobre las geometrías de estado de transición indicó una frecuencia imaginaria. En este último caso, el programa GaussView se utiliza para visualizar el modo vibratorio con frecuencia imaginaria con el fin de garantizar que los átomos se mueven a lo largo de la coordenada de reacción deseada. Tanto para las geometrías de estado fundamental como de estado de transición, el análisis vibracional se utiliza para calcular la entalpía (H_{298}) a 298 K aumentando la energía del punto cero a la energía electrónica. Tanto para el estado fundamental como para el estado de transición, se exploraron diversas conformaciones y se utilizó la entalpía de la conformación más baja para calcular la unión y la altura de la barrera para la formación de aldehído. Estos cálculos se realizaron utilizando el conjunto de programas G09.

Determinación computacional del volumen libre (o accesible): Una vez que se obtiene la geometría optimizada de catalizadores libres (donde el catalizador no está unido a la base de R^4 Lewis opcional) o complejos coordinados (donde un catalizador está unido a la base de R^4 Lewis opcional) utilizando el método anterior, se coloca una esfera de radio 3,0 Å alrededor del átomo B (el volumen de esta esfera se denota como V1). Esto es seguido por la colocación de esferas en otros átomos; los radios de estas esferas se eligen de modo que sean los radios de van der Waals de los átomos respectivos. El volumen de la esfera centrada en B que está ocluida por esferas en otros átomos se calcula utilizando una técnica de integración de Monte Carlo. El volumen ocluido se representa como V2. El volumen libre (FV) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$FV = 1-(V2/V1)$$

El descriptor FV varía entre 0 y 1. Esta técnica se implementa utilizando el kit de herramientas Pipeline Pilot. Este procedimiento se utiliza en la literatura para comprender las tendencias de disociación de enlaces.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un poliol de poliéter, que comprende:

hacer reaccionar un iniciador de bajo peso molecular con óxido de etileno en presencia de un catalizador de polimerización, teniendo el iniciador de bajo peso molecular una funcionalidad hidroxilo nominal de al menos 2 y un peso molecular promedio en número de menos de 1000 g/mol, y siendo el catalizador de polimerización un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$, mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, R^1, R^2 y R^3 incluyen cada uno un mismo grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo, y R^4 incluye un grupo funcional o grupo polimérico funcional, siendo dicho grupo funcional o grupo polimérico funcional una molécula que contiene al menos uno de los siguientes: agua, un alcohol, un alcoxi, una cetona, un éster, un organosiloxano, una amina, una fosfina, una oxima y análogos sustituidos de los mismos, o
un catalizador ácido de Lewis que tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_{0 \text{ o } 1}$, mientras que M es boro, aluminio, indio, bismuto o erbio, y cada uno de R^1, R^2 y R^3 incluye un mismo grupo fenilo sustituido con fluoroalquilo y cada uno de R^1, R^2 y R^3 es un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y un grupo fluoro o cloro, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y dos fluoro, dos cloro o un fluoro y un grupo cloro, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y tres fluoro, tres cloro o una combinación de tres grupos fluoro y cloro, o un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo fluoroalquilo y cuatro flúor, cuatro cloro o una combinación de cuatro grupos flúor y cloro; y
formar un poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número mayor que el peso molecular promedio en número del iniciador de bajo peso molecular en presencia del catalizador ácido de Lewis.

2. El método según la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido de Lewis tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$, mientras que M es boro, y cada uno de R^1, R^2 y R^3 es un grupo fenilo sustituido con 3,4- o 3,5-bis(fluoroalquilo).

3. El método según la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido de Lewis tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ y en donde R^4 es un éter cíclico que tiene 3-10 átomos de carbono.

4. El método según la reivindicación 1, en donde el catalizador ácido de Lewis tiene la fórmula general $M(R^1)_1(R^2)_1(R^3)_1(R^4)_1$ y en donde R^4 es una cetona que tiene 3-10 átomos de carbono.

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el poliol de poliéter tiene un rendimiento de al menos el 60 % basado en el rendimiento real de un poliol protegido con óxido de etileno y un rendimiento teórico del poliol protegido con óxido de etileno.

6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el iniciador de bajo peso molecular es un polieterdiol o triol derivado de al menos uno seleccionado entre óxido de propileno, óxido de etileno y óxido de butileno.

7. Un método para producir un producto de poliuretano, comprendiendo el método:

proporcionar un poliol de poliéter producido según el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y
proporcionar un isocianato.

8. Un poliol de poliéter preparado usando el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

9. Un producto de poliuretano preparado usando el poliol de poliéter según la reivindicación 8.