

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 006 010**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

B01J 27/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2018** **PCT/US2018/032051**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2018** **WO18209075**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2018** **E 18727608 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 3622003**

54 Título: **Proceso de polimerización de poliéter**

30 Prioridad:

10.05.2017 US 201762504133 P
10.05.2017 US 201762504145 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.03.2025

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.00%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

72 Inventor/es:

STEELMAN, DAVID K.;
BABB, DAVID A.;
DEPICKER, JOOST;
KUIJPER, JASMIJN y
ROSEN, MARI S.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 006 010 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 de polimerización de poliéter

5 Esta invención se refiere a procesos para polimerizar óxidos de alquileo para formar poliéteres.

Los poli(óxidos de alquileo) se producen generalmente en grandes cantidades polimerizando uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de polimerización. Son materias primas importantes para producir poliuretanos y se usan como tensioactivos y disolventes industriales, entre otros usos. Los catalizadores de polimerización predominantes son hidróxidos de metales alcalinos o alcóxidos y determinados complejos metálicos que se denominan normalmente catalizadores de cianuro metálico doble (DMC).

Los catalizadores de cianuro metálico doble tienen determinadas ventajas. No catalizan fuertemente un reordenamiento del óxido de propileno para formar alcohol propenílico. Por lo tanto, los polioles de poliéter preparados usando catalizadores de DMC tienden a tener cantidades menores de polímeros monofuncionales no deseados. Además, los residuos del catalizador de DMC habitualmente no tienen que retirarse del producto. Al hacerlo de esa manera, se evitan las etapas de neutralización y retirada del catalizador que son necesarias cuando se usan catalizadores de metales alcalinos.

20 Sin embargo, los catalizadores de DMC tienen determinadas desventajas. Presentan un periodo de latencia después de haberse expuesto a un óxido de alquileo en condiciones de polimerización, antes de quedar “activados” y que empiece la rápida polimerización. Otro problema importante es que los catalizadores de DMC funcionan lentamente en presencia de altas concentraciones de grupos hidroxilo. Por este motivo, los catalizadores de DMC no son propicios cuando se preparan productos de bajo peso molecular ni en procesos semidiscontinuos que empiezan con iniciadores de bajo peso equivalentes.

La patente US-9.040.657 describe un método para producir un poliéter monol o polirol en presencia del catalizador DMC y un compuesto de magnesio, metal del grupo 3 - grupo 15 o de la serie de lantánidos en el que un metal de magnesio, metal del grupo 3 - grupo 15 o serie de lantánidos está unido a al menos un alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, éster de tiofosfato, amida, silóxido, hidruro, carbamato o anión de hidrocarburo, y el compuesto de magnesio, metal del grupo 3 - grupo 15 o serie de lantánidos está desprovisto de aniones de haluro. Esta tecnología es muy eficaz en reducir el tiempo de activación y en mejorar el funcionamiento del catalizador cuando se expone a altas concentraciones de grupos hidroxilo. Sin embargo, añadir el segundo componente del sistema catalizador a la reacción de polimerización requiere equipos adicionales para el almacenamiento y la medición. A causa de las pequeñas cantidades que se necesitan, puede ser difícil el control preciso sobre la adición del segundo componente.

Subhani et al., in Ear. J. Inorg. Chem., 2016, 1944-1949, describen catalizadores híbridos de TiO₂-DMC híbridos y su uso en la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono para formar policarbonatos. Un catalizador híbrido de SiO₂-DMC, también para la producción de policarbonato, es descrito por Dienes et al. en Green Chem. 2012, 14, 1168.

La patente US-6.780.813 describe un proceso de preparación de un catalizador de DMC que incluye las etapas de formar una dispersión de catalizador de DMC mientras se utiliza una pieza adicional de equipo no utilizada normalmente, es decir, un dispersor de chorro, para dispensar soluciones líquidas de al menos una sal soluble en agua de Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II) o Cr(III); y al menos una solución de al menos una sal de cianuro de metal soluble en agua o al menos un ácido cianuro de metales alcalinos o alcalinotérreos de Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) o V(V). Se buscan mejoras que permitan la introducción de aditivos en un catalizador sin el uso de equipos especializados, tales como dispersores de chorro.

El documento WO01/04177 describe catalizadores de polimerización de cianuro de metal que están soportados sobre una zeolita que es capaz de participar en reacciones de intercambio catiónico. Los catalizadores soportados son catalizadores de polimerización activos para óxidos de alquileo.

El documento WO2012/022048 describe un proceso para la preparación de polioles de poliéster preparados con catalizadores híbridos, obtenidos os poliésteres a partir del proceso y el uso de dichos materiales en aplicaciones de poliuretano. Los catalizadores híbridos usados comprenden catalizadores complejos de cianuro de doble metal (DMC) y al menos un cocatalizador.

El documento WO2012/091968 describe polimerizaciones de óxido de alquileo realizadas en presencia de un catalizador de polimerización de cianuro de doble metal y determinados compuestos de metales de magnesio, metales del grupo 3 al grupo 15 o de la serie de lantánidos. La presencia del compuesto de magnesio, metal del grupo 3 - grupo 15 o metal de la serie de lantánidos proporciona varios beneficios, incluida una activación más rápida del catalizador, velocidades de polimerización más rápidas y la reducción de la cantidad de polímeros de peso molecular

ultra alto que se forman. La mezcla catalizadora es inesperadamente útil para fabricar poliéteres que tienen pesos equivalentes bajos.

Esta invención es un método para producir un poliéter, formando el método una mezcla de reacción que comprende un iniciador que contiene hidroxilo, al menos un óxido de alquileo y un complejo catalítico, y polimerizando el óxido de alquileo en el iniciador que contiene hidroxilo para producir el poliéter en presencia de no más de 0,01 moles de un compuesto que da lugar a enlaces carbonato ($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) cuando se polimeriza con el óxido de alquileo, en donde el complejo catalítico se produce en un método que comprende:

a) formar una solución de partida que comprende i) un disolvente que incluye al menos uno de agua y un alcohol alifático líquido, teniendo disuelto el disolvente ii) un compuesto de cianometalato que tiene un grupo cianometalato de metal M^2 y iii) una sal de metal M^1 que reacciona con el compuesto de cianometalato para formar un cianometalato de metal M^1 insoluble en agua, solución de partida que contiene además 0,01 a 10 moles, por mol de compuesto de cianometalato, de iii) al menos un compuesto de metal M^3 diferente de la sal de metal M^1 , siendo el compuesto de metal M^3 un compuesto de un metal M^3 seleccionado de aluminio, hafnio, galio, indio, escandio, manganeso, molibdeno, cobalto, hierro, tungsteno, vanadio, magnesio, estaño, cinc y níquel, en el que el metal M^3 está unido a al menos un alcóxido, ariloxi, amida, óxido, hidruro o anión hidrocarburo, y el compuesto de metal M^3 carece de aniones haluro; siendo además el compuesto de metal M^3 (a) un compuesto que reacciona con agua en las condiciones de la etapa a) y/o la etapa b) para formar un óxido de metal M^3 ; y

b) hacer reaccionar el compuesto de cianometalato y la sal de metal M^1 para formar un complejo catalítico insoluble en agua que incluye un cianometalato de metal M^1 .

Con la invención se obtienen varias ventajas importantes. El tiempo requerido para activar el catalizador es corto. Una vez que se activa el catalizador, la polimerización avanza rápidamente. Estas ventajas se ven (y de hecho tienen la máxima prominencia) en condiciones en las que los catalizadores de hexacianocobaltato de cinc convencionales funcionan lentamente, si es que lo hacen. Estas condiciones incluyen la presencia de iniciadores de bajo peso equivalente y/o la presencia de altas concentraciones de grupos hidroxilo durante al menos una parte de la reacción de polimerización. En muchos casos, la alta actividad del catalizador permite su uso en cantidades muy pequeñas, sin dejar de lograr una cinética de polimerización rápida. La excelente actividad permite usar cargas de catalizador muy pequeñas. La selección del complejo catalítico según la invención también puede reducir la formación de una fracción de alto peso molecular, cuya formación dificulta el uso de catalizadores de hexacianocobaltato de cinc convencionales.

La Figura 1 ilustra una representación gráfica de la presión del reactor y la velocidad de alimentación del óxido de propileno en función del tiempo para una polimerización de óxido de propileno usando un catalizador del estado de la técnica (muestra comparativa C).

La Figura 2 ilustra una representación gráfica de la presión del reactor y la velocidad de alimentación del óxido de propileno frente al tiempo para la polimerización del óxido de propileno usando un complejo catalítico de la invención (ejemplo 1).

La Figura 3 ilustra una representación gráfica de la presión del reactor y la velocidad de alimentación del óxido de propileno frente al tiempo para la polimerización del óxido de propileno usando un complejo catalítico de la invención (ejemplo 14).

Los poliéteres se preparan según la invención en un proceso que comprende: (1) combinar el complejo catalítico con un compuesto iniciador alcohólico y un óxido de alquileo para formar una mezcla de polimerización, y a continuación someter la mezcla de polimerización a condiciones de polimerización.

La polimerización se realiza en presencia de no más de 0,01 moles de un precursor de carbonato por mol de óxido de alquileo que se polimeriza. En consecuencia, el poliéter formado en el proceso tiene pocos enlaces de carbonato, o no tiene. La polimerización, en algunas realizaciones, se realiza en presencia de no más de 0,001 moles de un precursor de carbonato o no más de 0,0001 moles de un precursor de carbonato, por mol de óxido de alquileo que se polimeriza. El precursor de carbonato puede estar completamente ausente.

Un precursor de "carbonato" es un compuesto que da lugar a enlaces carbonato ($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$) cuando se polimeriza con un óxido de alquileo. Ejemplos de precursores de carbonato incluyen dióxido de carbono, carbonatos lineales, carbonatos cíclicos, fosgeno y similares.

El poliéter formado en el proceso puede tener hasta 0,5 % en peso de CO_2 en forma de enlaces carbonato. Preferiblemente, contiene no más de 0,1 % en peso de dicho CO_2 y puede contener no más de 0,01 % en peso de dicho CO_2 . Puede no contener dicho CO_2 .

Las funciones principales del compuesto iniciador son proporcionar control del peso molecular y establecer el número de grupos hidroxilo que tendrá el producto de poliéter. Un compuesto iniciador que contiene hidroxilo puede contener 1 o más (por ejemplo, 2 o más) grupos hidroxilo y hasta 12 o más grupos hidroxilo. Por ejemplo, los iniciadores para

producir polioles para su uso en aplicaciones de poliuretano habitualmente tienen de 2 a 8 grupos hidroxilo por molécula. En algunas realizaciones, el compuesto iniciador tiene de 2 a 4 o de 2 a 3 grupos hidroxilo. En otras realizaciones, el compuesto iniciador tendrá de 4 a 8 o de 4 a 6 grupos hidroxilo. 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 tendrá un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de monol o poliol. Este puede tener un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 500 o más. El peso equivalente puede ser de hasta 500, hasta 250, hasta 125 y/o hasta 100.

Los iniciadores ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloetano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, fenol e iniciadores polifenólicos tales como bisfenol A o 1,1,1-tris(hidroxifenil)etano, y alcoxilatos (tales como etoxilatos y/o propoxilatos) de cualquiera de estos que tienen un peso equivalente de hidroxilo menor que el del producto de la polimerización. El compuesto iniciador también puede ser agua. El iniciador se puede neutralizar con o contener una pequeña cantidad de un ácido, particularmente si el iniciador se prepara en presencia de una base (como es el caso a menudo con glicerina). Si está presente un ácido, puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 10 a 100 ppm, con respecto al peso del iniciador, por ejemplo, como se describe en la patente US-6.077.978. El ácido puede usarse en cantidades algo mayores, tales como de 100 a 1000 ppm, con respecto al peso del iniciador, como se describe en la publicación de solicitud de patente US-2005-0209438. El ácido puede añadirse al iniciador antes o después de que el iniciador se combine con el complejo catalizador.

Determinados iniciadores pueden proporcionar ventajas específicas. Se ha descubierto que el trietilenglicol es un iniciador especialmente bueno para usar en procesos discontinuos y semidiscontinuos para producir poliéter dioles. También se ha descubierto que el tripropilenglicol y el dipropilenglicol son iniciadores especialmente buenos para su uso junto con el complejo catalizador de la invención.

El óxido de alquileo puede ser, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 2,3-propileno, óxido de 1,2-butano, 2-metil-1,2-butanoóxido, óxido de 2,3-butano, tetrahidrofurano, epiclorhidrina, óxido de hexano, óxido de estireno, dióxido de divinilbenceno, un éter glicídico tal como éter diglicídico de Bisfenol A, éter alilglicídico u otro oxirano polimerizable. El óxido de alquileo preferido es óxido de 1,2-propileno, o una mezcla de al menos un 40 % (preferiblemente al menos un 80 %) en peso de óxido de propileno y hasta un 60 % en peso (preferiblemente hasta un 20 %) de óxido de etileno.

La polimerización normalmente se realiza a una temperatura elevada. La temperatura de la mezcla de polimerización puede ser, por ejemplo, de 80 a 220 °C (por ejemplo, de 120 a 190 °C).

La reacción de polimerización habitualmente puede realizarse a presiones superatmosféricas, pero puede realizarse a presión atmosférica, o incluso a presiones subatmosféricas. Una presión preferida es de 0 a 10 atmósferas, especialmente 0-6 atmósferas, presión manométrica.

La polimerización se realiza preferiblemente a vacío o en una atmósfera inerte tal como una atmósfera de nitrógeno, helio o argón. El dióxido de carbono está ausente o presente en una cantidad de, como mucho, como se indica anteriormente con respecto a los precursores de carbonato.

Puede usarse suficiente complejo catalizador para proporcionar una velocidad de polimerización razonable, pero en general es deseable usar tan poco complejo catalizador como sea posible, coherente con las velocidades de polimerización razonables, ya que esto reduce el coste del catalizador y, si los niveles de catalizador son suficientemente bajos, puede eliminar la necesidad de retirar los residuos de catalizador del producto. Usar cantidades menores de catalizadores también reduce el contenido de metal residual del producto. La cantidad de complejo catalizador puede ser de 1 a 5000 ppm con respecto al peso del producto. La cantidad del complejo catalizador puede ser de al menos 2 ppm, al menos 5 ppm, al menos 10 ppm, al menos 25 ppm o hasta 500 ppm o hasta 200 ppm o hasta 100 ppm, con respecto al peso del producto. La cantidad de complejo catalizador puede seleccionarse para proporcionar de 0,25 a 20, de 0,5 a 10, de 0,5 a 1 o de 0,5 a 2,5 partes en peso de cobalto por millón de partes en peso del producto.

La reacción de polimerización puede realizarse en cualquier tipo de recipiente que sea adecuado para las presiones y temperaturas encontradas. En un proceso continuo o semidiscontinuo, el recipiente debe tener una o más entradas a través de las que pueda introducirse el óxido de alquileo y el compuesto iniciador adicional y el complejo catalizador durante la reacción. En un procedimiento continuo, el recipiente del reactor debe contener al menos una salida a través de la que pueda extraerse una parte de la mezcla de reacción parcialmente polimerizada. En una operación semidiscontinua, se añade óxido de alquileo (y opcionalmente iniciador adicional y complejo catalizador) durante la reacción, pero habitualmente no se retira producto hasta que se ha completado la polimerización. Un reactor tubular que tiene múltiples puntos para inyectar los materiales de partida, un reactor de bucle y un reactor de depósito agitado continuo (CTSR) son tipos de recipientes adecuados para operaciones continuas o semidiscontinuas. 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 retromezclado significativo. La operación de flujo de tapón en un tubo o reactor tubular es una manera preferida de realizar tal etapa de reducción.

El producto obtenido en cualquiera de los procesos anteriores puede contener hasta un 0,5 % en peso, con respecto al peso total, de óxido de alquileño sin reaccionar; pequeñas cantidades del compuesto iniciador y alcoxilatos de bajo peso molecular de los mismos; y pequeñas cantidades de otras impurezas orgánicas y agua. Las impurezas volátiles deben evaporarse o extraerse del monol o polioli resultante. El producto normalmente contiene residuos de catalizador. 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 polioli.

La reacción de polimerización se puede caracterizar por la “relación de composición”, que se define como la relación entre el peso molecular promedio en número del producto y el del compuesto iniciador. Esta relación de composición 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, de 2,5 a 35, de 2,5 a 11 o de 7 a 11.

La invención es particularmente útil en procesos de polimerización caracterizados por uno o más de lo siguiente: i) el uso de un iniciador que tenga un peso equivalente de hasta 125, especialmente hasta 100 o hasta 75; ii) un contenido de hidroxilo de un 4,25 a un 20 % en peso, especialmente de un 4,25 a un 15 % en peso, con respecto al peso total de la mezcla de reacción, durante al menos una parte del proceso de polimerización, y iii) una concentración de complejo catalizador suficiente para proporcionar como mucho 5 ppm de cobalto, especialmente de 0,5 a 2 ppm, con respecto al peso del producto. Cada uno de estos representa una condición severa en la que los catalizadores convencionales de hexacianometalato de cinc dan malos resultados.

El complejo catalítico en algunas realizaciones es uno preparado en un proceso de precipitación en el que se prepara una solución que contiene los materiales de partida, algunos de los materiales de partida reaccionan y el complejo catalítico precipita a partir de la solución de partida. En general, los métodos para producir catalizador de DMC como se describe, 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, se pueden adaptar para preparar el complejo catalítico de la presente invención mediante la incorporación del compuesto de metal M^3 en las soluciones de partida utilizadas para preparar esos catalizadores.

El disolvente incluye al menos uno de agua y un alcohol alifático líquido. El disolvente es uno en que el compuesto de cianometalato de partida y el compuesto de metal M^1 son solubles. El disolvente puede ser o no un disolvente para el compuesto de metal M^3 .

El disolvente puede ser, por ejemplo, agua, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, otro monoalcohol de alquileño que tenga hasta, por ejemplo, 12 átomos de carbono, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol u otro poliéter que tenga uno o más grupos hidroxilo y un peso molecular de hasta, por ejemplo, 8000 g/mol. Los monoalcoholes alifáticos que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, especialmente t-butanol, son preferidos entre estos. Se prefiere especialmente una mezcla de agua y un alcohol alifático líquido que sea soluble en agua en las proporciones relativas presentes en la mezcla (especialmente un monoalcohol alifático que tenga de 3 a 6 átomos de carbono y muy preferiblemente t-butanol), en una relación volumétrica de 25:75 a 90:10.

La solución de partida se forma convenientemente formando soluciones separadas del compuesto de cianometalato de partida y el compuesto de metal M^1 y combinándolos. El compuesto de metal M^3 se añade convenientemente a una u otra de estas soluciones separadas, preferiblemente la solución del compuesto de metal M^1 . La combinación de la solución de partida debe estar acompañada de mezcla. En general se prefiere mezclar la solución de compuesto de cianometalato en la solución del compuesto de metal M^1 , preferiblemente añadiendo gradualmente la solución de compuesto de cianometalato de modo que el compuesto de metal M^1 esté siempre presente en exceso.

Se prefiere proporcionar un exceso del compuesto de metal M^1 sobre el compuesto de cianometalato. En algunas realizaciones, la relación molar de compuesto de metal M^1 con respecto al compuesto de cianometalato es al menos 2:1, preferiblemente al menos 3:1 o al menos 5:1. Esta relación puede ser, por ejemplo, de hasta 20:1 o hasta 15:1.

La solución de partida contiene, antes de la reacción, de 0,01 a 10 moles del compuesto de metal M^3 por mol de compuesto de cianometalato. Las cantidades más pequeñas no conducen a ninguna mejora en el rendimiento del complejo catalítico. Cantidades más grandes no solamente no logran mejorar el funcionamiento del catalizador, sino que realmente tienden a disminuirlo.

El compuesto de cianometalato y el compuesto de metal M^1 reaccionan para formar un complejo catalizador que incluye un cianometalato de metal M^1 insoluble en agua. Esta reacción continúa espontáneamente a temperaturas alrededor de temperatura ambiente (23 °C) o temperaturas ligeramente elevadas. Por lo tanto, no se necesitan condiciones especiales de reacción. La temperatura puede ser, por ejemplo, de 0 a 60 °C. Una temperatura preferida

es de 20 a 50 °C o de 25 a 45 °C. Se prefiere continuar la agitación hasta que tenga lugar la precipitación, que se indica en general mediante un cambio en el aspecto de la solución. La presión de reacción no es especialmente crucial siempre que el disolvente no se elimine por ebullición. Es adecuada una presión de 10 a 10.000 kPa, siendo una presión de 50 a 250 kPa completamente adecuada. El tiempo de reacción puede ser de 30 minutos a 24 horas o más.

El compuesto de metal M^3 reacciona durante la etapa de preparación del catalizador. Por ejemplo, los compuestos de metal M^3 reaccionan con agua durante la preparación del catalizador para formar el óxido de metal correspondiente. El compuesto de metal M^3 o el producto de reacción de este (es decir, el óxido de metal M^3) en algunas realizaciones forma, junto con un producto de reacción del compuesto de metal M^1 y el compuesto de cianometalato, partículas híbridas que tienen tanto una fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c$ como una fase de óxido de metal M^3 ; en donde

X^1 representa un grupo distinto del cianuro que se coordina con el ion M^2 ;

b y c son cada uno números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro, siempre que b y c sean cada uno mayor que cero;

r es un número entero de 4 a 6; y

t es un número entero de 0 a 2.

Se prefiere tratar el catalizador precipitado con un agente formador de complejos. Esto se hace convenientemente lavando el catalizador precipitado una o más veces con un agente formador de complejos o solución del agente formador de complejos en agua. El componente de agente formador de complejos puede incluir al menos uno de un alcohol como se describe anteriormente con respecto a la solución de partida, un poliéter, un poliéster, un policarbonato, un éter glicidílico, un glucósido, un carboxilato de alcohol polihídrico, un éster de sorbitán de polialquilenglicol, un ácido o sal biliar, un éster de ácido carboxílico o amida del mismo, ciclodextrina, un fosfato orgánico, un fosfito, un fosfonato, un fosfonito, un fosfinato, un fosfinito, un compuesto tensioactivo o interfacialmente activo iónico y/o un éster de ácido carboxílico α,β -insaturado. En realizaciones ilustrativas, el agente complejo orgánico es uno o más de n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, otro monoalcohol de alquileo que tiene hasta, por ejemplo, 12 átomos de carbono, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol u otro poliéter que tiene uno o más grupos hidroxilo y un peso molecular de hasta, por ejemplo, 8000 g/mol.

El complejo catalizador preparado de este modo se recupera convenientemente de la solución de partida o cualquier líquido de lavado, se seca y, se desea, se tritura o muele para reducir el complejo catalizador a un polvo que tenga un tamaño de partícula volumétrico en promedio de, por ejemplo, 100 μm o más pequeño. El secado puede realizarse calentando y/o aplicando vacío.

El compuesto de metal M^1 preferiblemente es soluble en agua. Normalmente es una sal de un metal M^1 y uno o más aniones. Tal sal puede tener la fórmula $M^1_xA^1_y$, en donde x, A¹ e y son como se describen anteriormente. Los aniones A¹ adecuados incluyen, pero no se limitan a, haluros, tales como cloruro, bromuro y yoduro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato, tal como metanosulfonato, un arilenosulfonato, tal como p-toluenosulfonato, trifluorometanosulfonato (triflato) y un carboxilato C₁₋₄. En realizaciones ilustrativas, el anión A¹ no es ninguno de anión alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, ditiofosfato, éster de fosfato, éster de tiofosfato, amida, óxido, silóxido, hidruro, carbamato o hidrocarburo. El metal M^1 es uno o más de Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{+2+} , Ni^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{+3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} y Cr^{3+} . Zn^{2+} es el metal M^1 preferido. $ZnCl_2$ es un compuesto de metal M^1 preferido.

El compuesto de cianometalato incluye un anión $M^2(CN)_r(X^1)_t$, donde r, X^1 y t son como describen anteriormente. r es preferiblemente 6 y t es preferiblemente cero. El metal M^2 es uno o más de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Co^{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+} . El metal M^2 es preferiblemente Fe^{3+} o Co^{3+} , siendo Co^{3+} especialmente preferido. El compuesto de cianometalato es preferiblemente una sal de metal alcalino o de amonio, aunque puede usarse el correspondiente ácido cianometálico. El hexacianocobaltato de potasio es un compuesto de cianometalato particularmente preferido.

El compuesto de metal M^3 es un compuesto de un metal M^3 que se selecciona entre aluminio, hafnio, galio, indio, escandio, manganeso, molibdeno, cobalto, hierro, tungsteno, vanadio, magnesio, estaño, cinc y níquel. Los metales M^3 preferidos incluyen aluminio, hafnio, indio, galio, tungsteno, cobalto o manganeso.

Los más preferidos son el hafnio, el aluminio, el manganeso, el galio y el indio.

El anión del compuesto de metal M^3 puede ser, por ejemplo, uno o más aniones alcóxido, ariloxi, amida, óxido, hidruro y/o hidrocarburo. Realizaciones ilustrativas incluyen los iones óxido, hidrocarbilo, óxido y/o alcóxido. El anión no es un anión haluro o un anión cianuro.

El compuesto de metal M^3 puede ser insoluble en el disolvente o, si es soluble, puede reaccionar durante la preparación del complejo catalítico para formar un producto de reacción insoluble que se convierte en parte del complejo catalítico. El metal M^3 tampoco reduce preferiblemente un grupo cianometalato ni evita que el compuesto de metal M^1 y el compuesto cianometalato reaccionen para formar un cianometalato de metal M^1 .

Por ion "alcóxido" se entiende una especie que tiene la forma $-O-R$, donde R es un grupo alquilo o grupos alquilo sustituido, y que es la base conjugada, después de la retirada de un hidrógeno de hidroxilo, de un compuesto de alcohol que tiene la forma $HO-R$. Estos alcoholes pueden tener valores de pKa en el intervalo de 13 a 25 o mayores. El ion alcóxido, en algunas realizaciones, puede contener de 1 a 20 (por ejemplo, de 1 a 6 y/o de 2 a 6) átomos de carbono. El grupo alquilo o grupo alquilo sustituido puede ser lineal, ramificado y/o cíclico. 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, y halógenos. Ejemplos de dichos iones alcóxido incluyen metóxido, etóxido, isopropóxido, n-propóxido, n-butóxido, sec-butóxido, t-butóxido y benciloxi. El grupo R puede contener uno o más grupos hidroxilo y/o puede contener uno o más enlaces de tipo éter. Un ion 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 descritos 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; dicho 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.

Por anión "ariloxi" se entiende una especie que tiene la forma $-O-Ar$, donde Ar es un grupo aromático o un grupo aromático sustituido y que corresponde, tras la retirada de un hidrógeno del hidroxilo, a un compuesto fenólico que tiene la forma $HO-Ar$. Estos compuestos fenólicos pueden tener una pKa de, por ejemplo, aproximadamente 9 a aproximadamente 12. Los ejemplos de dichos aniones ariloxi incluyen fenóxido y fenóxidos sustituidos en el anillo, en donde los sustituyentes en el anillo incluyen, por ejemplo, alquilo, CF_3 , ciano, $COCH_3$, halógeno, hidroxilo y alcoxilo. 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 al grupo fenólico. Los aniones 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 condensado tales como el 1-naftol.

Por anión "óxido" se entiende el anión de oxígeno atómico, es decir, O^{2-} .

Por anión "hidruro" se entiende el anión de hidrógeno, es decir, H^- .

Por anión "hidrocarburo" se entiende aniones hidrocarbilo que 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 hidrocarbilo aromáticos, pueden usarse grupos fenilo y grupos fenilo sustituidos. Los aniones hidrocarbilo alifáticos pueden ser grupos alquilo, por ejemplo, que contienen de 1 a 12 (por ejemplo, de 2 a 8) átomos de carbono. Por ejemplo, todos los aniones metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, ciclopentadienilo y t-butilo son útiles.

Los ejemplos de compuestos para su uso en el compuesto aditivo incluyen, pero no se limitan a:

a) alquilos de magnesio tales como dietilmagnesio, dibutilmagnesio, butiletilmagnesio, dibencilmagnesio y similares; alcóxidos de magnesio tales como metóxido de magnesio, etóxido de magnesio, isopropóxido de magnesio, t-butóxido de magnesio, sec-butóxido de magnesio y similares; arilóxidos de magnesio tales como fenóxido de magnesio y fenóxidos de magnesio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, $COCH_3$, halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de magnesio tales como dimetilamida de magnesio, dietilamida de magnesio, difenilamida de magnesio, bis(trimetilsilil)amida de magnesio y similares; óxido de magnesio, acetilacetato de magnesio y t-butilacetilacetato de magnesio;

b) alcóxidos de escandio tales como metóxido de escandio, etóxido de escandio, isopropóxido de escandio, t-butóxido de escandio, sec-butóxido de escandio y similares; óxido de escandio; arilóxidos de escandio tales como fenóxido de escandio y fenóxidos de escandio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, $COCH_3$, halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de escandio y t-butilacetilacetato de escandio;

c) alquilos de hafnio, tales como tetraetilhafnio, tetrabutilhafnio, tetrabencilhafnio y similares; óxido de hafnio; alcóxidos de hafnio tales como tetrametóxido de hafnio, tetraetóxido de hafnio, tetraisopropóxido de hafnio, tetra-t-butóxido de hafnio, tetra-sec-butóxido de hafnio y similares; arilóxidos de hafnio tales como fenóxido de hafnio y fenóxidos de hafnio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, $COCH_3$, halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de hafnio tales como tetra(dimetilamida) de hafnio, tetra(dietilamida)

de hafnio, tetra(difenilamida) de hafnio, tetra((bistrimetilsilil)amida) de hafnio; acetilacetato de hafnio y t-butilacetilacetato de hafnio;

d) alcóxidos de vanadio tales como metóxido de vanadio, etóxido de vanadio, isopropóxido de vanadio, t-butóxido de vanadio, sec-butóxido de vanadio y similares; óxido de vanadio; oxo tris(alcóxidos) de vanadio tales como oxo tris(metóxido) de vanadio, oxo tris(etóxido) de vanadio, oxo tris(isopropóxido) de vanadio, oxo tris(t-butóxido) de vanadio, oxo tris(sec-butóxido) de vanadio y similares; arilóxidos de vanadio tales como fenóxido de vanadio y fenóxidos de vanadio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; tris(acetilacetato) de vanadio y tris(t-butilacetilacetato) de vanadio; oxo bis(acetilacetato) de vanadio;

e) alquilos de cinc tales como dimetilcinc, dietilcinc, dibutilcinc, dibencilcinc y similares; óxido de cinc; alcóxidos de alquilocinc tales como isopropóxido de etilcinc; alcóxidos de cinc tales como metóxido de cinc, etóxido de cinc, isopropóxido de cinc, t-butóxido de cinc, sec-butóxido de cinc y similares; arilóxidos de cinc tales como fenóxido de cinc y fenóxidos de cinc en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de cinc tales como dimetilamida de cinc, dietilamida de cinc, difenilamida de cinc, (bistrimetilsilil)amida de cinc; acetilacetato de cinc y t-butilacetilacetato de cinc;

f) compuestos de trialquilaluminio tales como trimetilaluminio, trietilaluminio, tributilaluminio, tribencilaluminio y similares; alcóxidos de aluminio tales como trimetóxido de aluminio, trietóxido de aluminio, triisopropóxido de aluminio, tri-t-butóxido de aluminio, tri-sec-butóxido de aluminio y similares; arilóxidos de aluminio tales como fenóxido de aluminio y fenóxidos de aluminio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; óxido de aluminio; amidas de aluminio tales como tris(dimetilamida) de aluminio, tris(dietilamida) de aluminio, tris(difenilamida) de aluminio, tris(di(trimetilsilil)amida) de aluminio y similares; acetilacetato de aluminio; t-butilacetilacetato de aluminio; y óxidos y alcóxidos de alquilaluminio tales como etóxido de dietilaluminio, etóxido de dimetilaluminio, isopropóxido de dietilaluminio, isopropóxido de dimetilaluminio, metilaluminoxano, tetraetildialuminoxano y similares;

g) compuestos de trialquilgalio tales como trimetilgalio, trietilgalio, tributilgalio, tribencilgalio y similares; óxido de galio; alcóxidos de galio tales como trimetóxido de galio, trietóxido de galio, triisopropóxido de galio, tri-t-butóxido de galio, tri-sec-butóxido de galio y similares; arilóxidos de galio tales como fenóxido de galio y fenóxidos de galio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; amidas de galio tales como tris(dimetilamida) de galio, tris(dietilamida) de galio, tris(difenilamida) de galio, tris(di(trimetilsilil)amida) de galio y similares; acetilacetato de galio; t-butilacetilacetato de galio; y alcóxidos de alquilgalio tales como etóxido de dietilgalio, etóxido de dimetilgalio, isopropóxido de dietilgalio e isopropóxido de dimetilgalio;

h) compuestos de trialquilindio como trimetilindio; óxido de indio; alcóxidos de indio tales como metóxido de indio, etóxido de indio, isopropóxido de indio, t-butóxido de indio, sec-butóxido de indio y similares; arilóxidos de indio tales como fenóxido de indio y fenóxidos de indio en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de indio; y t-butilacetilacetato de indio;

i) óxido estannoso; óxido estánico; alcóxidos estañosos tales como metóxido estañoso, etóxido estañoso, isopropóxido estañoso, t-butóxido estañoso, sec-butóxido estañoso y similares; arilóxidos estañosos tales como fenóxido estañoso y fenóxidos estañosos en los que uno o más de los grupos fenóxido están sustituidos en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato estañoso; y t-butilacetilacetato estañoso;

j) fosfato de manganeso; pirofosfato, óxido de manganeso; alcóxidos de manganeso tales como metóxido de manganeso, etóxido de manganeso, isopropóxido de manganeso, t-butóxido de manganeso, sec-butóxido de manganeso y similares; arilóxidos de manganeso tales como fenóxido de manganeso y fenóxidos de manganeso en los que uno o más de los grupos fenóxido está sustituido en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de manganeso; y t-butilacetilacetato de manganeso;

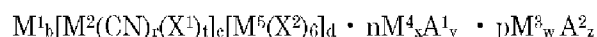
k) compuestos de molibdeno, incluidos compuestos de Mo(IV) y/o Mo(VI) tales como óxido de molibdeno; alcóxidos de molibdeno tales como metóxido de molibdeno, etóxido de molibdeno, isopropóxido de molibdeno, t-butóxido de molibdeno, sec-butóxido de molibdeno y similares; arilóxidos de molibdeno tales como fenóxido de molibdeno y fenóxidos de molibdeno en los que uno o más de los grupos fenóxido está sustituido en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de molibdeno; y t-butilacetilacetato de molibdeno; siendo en cada caso un compuesto de Mo(IV) o (MoVI);

l) compuestos de cobalto (II) y/o Co(III) tales como óxido de cobalto; alcóxidos de cobalto tales como metóxido de cobalto, etóxido de cobalto, isopropóxido de cobalto, t-butóxido de cobalto, sec-butóxido de cobalto y similares; arilóxidos de cobalto tales como fenóxido de cobalto y fenóxidos de cobalto en los que uno o más de los grupos fenóxido está sustituido en el anillo con alquilo, CF_3 , ciano, COCH_3 , halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de cobalto; y t-butilacetilacetato de cobalto, siendo en cada caso un compuesto de Co(II) y/o Co(III);

m) compuestos de tungsteno tales como el óxido de tungsteno; alcóxidos de tungsteno tales como metóxido de tungsteno, etóxido de tungsteno, isopropóxido de tungsteno, t-butóxido de tungsteno, sec-butóxido de tungsteno y similares; arilóxidos de tungsteno tales como fenóxido de tungsteno y fenóxidos de tungsteno en los que uno o más de los grupos fenóxido está sustituido en el anillo con alquilo, CF₃, ciano, COCH₃, halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de tungsteno; y t-butilacetilacetato de tungsteno;

n) compuestos de hierro (II) y/o hierro (III) tales como óxido de hierro; alcóxidos de hierro tales como metóxido de hierro, etóxido de hierro, isopropóxido de hierro, t-butóxido de hierro, sec-butóxido de hierro y similares; arilóxidos de hierro tales como fenóxido de hierro y fenóxidos de hierro en los que uno o más de los grupos fenóxido está sustituido en el anillo con alquilo, CF₃, ciano, COCH₃, halógeno, hidroxilo, alcoxilo y similares; acetilacetato de hierro; y t-butilacetilacetato de hierro, siendo en cada caso un compuesto de Fe(II) y/o Fe(III)

El complejo catalítico (incluidos los preparados en el proceso descrito anteriormente) en algunas realizaciones de la invención corresponde a la fórmula:



en donde

en donde:

M¹ y M⁴ representan cada uno un ion de metal seleccionado independientemente de Zn²⁺, Fe²⁺, Co⁺²⁺, Ni²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al⁺³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Mn²⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, La³⁺ y Cr³⁺;

M² y M⁵ representan cada uno un ion de metal seleccionado independientemente de Fe³⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, Ir³⁺, Ni²⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Ni²⁺, Pd²⁺ y Pt²⁺;

M³ representa al menos un ion de magnesio, metal del grupo 3 - grupo 15, o metal o semimetal de la serie de lantánidos;

X¹ representa un grupo distinto del cianuro que se coordina con el ion M²;

X² representa un grupo distinto del cianuro que se coordina con el ion M⁵;

A¹ representa un haluro, nitrato, sulfato, carbonato, cianuro, oxalato, tiocianato, isocianato, perclorato, isotiocianato, un alcanosulfonato, un arilenosulfonato, trifluorometanosulfonato o un carboxilato C₁₋₄;

A² representa al menos un alcóxido, ariloxi, carboxilato, acilo, pirofosfato, fosfato, tiofosfato, amida, óxido, silóxido, hidruro, carbamato o anión hidrocarburo;

b, c y d son cada uno números que reflejan un complejo electrostáticamente neutro, con la condición de que b y c sean cada uno mayores de cero;

x e y son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal M³_xA¹_y;

r es un número entero de 4 a 6;

t es un número entero de 0 a 2;

n es un número de 0 y 20;

p es de 0,002 a 10; y

w y z son números enteros que equilibran las cargas en la sal de metal M³_zA²_z, siempre que w sea de 1 a 4.

M¹ y M⁴ son cada uno con máxima preferencia cinc. M² y M⁵ son cada uno, con máxima preferencia, hierro y cobalto, especialmente cobalto. M³ y A² preferiblemente son como se ha descrito anteriormente con respecto al compuesto de metal M³. r es, con máxima preferencia, 6 y t es, con máxima preferencia, cero. d es, con máxima preferencia, 0-1. La relación molar de los metales M¹ y M⁴ combinados con los metales M² y M⁵ combinados es preferiblemente de 0,8:1 a 20:1. La relación molar de metal M³ a metales M² y M⁵ combinados puede ser, por ejemplo, de 0,002 a 10 según lo determinado por los métodos de fluorescencia de rayos X (XRF). Se observa que las relaciones de metales en el complejo catalizador pueden diferir sustancialmente de las relaciones empleadas en el proceso de preparación del catalizador.

La fórmula en el proceso anterior no debe considerarse indicativa de ninguna forma cristalina especial u otra relación espacial o química entre los componentes $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c[M^5(X^2)_6]_d$, $M^4_xA^1_y$ y $M^3_wA^2_z$ del complejo catalítico. La espectroscopía electrónica de transmisión de barrido de determinados complejos catalíticos ha revelado que al menos algunos de dichos complejos catalíticos, en dichas realizaciones, comprenden partículas híbridas que tienen tanto una fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c$ como un óxido de metal M^3 (es decir, fase $M^3_wO_z$). Se cree que la fase $M^4_xA^1_y$, cuando está presente, reside al menos parcialmente en las partículas de la fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c$. Además de dichas partículas híbridas, el complejo catalítico puede contener partículas de la fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c$ o de una fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c[M^5(X^2)_6]_d \cdot nM^4_xA^1_y$ solamente, y otras partículas de la fase $M^4_xA^1_y$ solamente. Parte del metal M^3 puede incorporarse en la fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c$ o en una fase $M^1_b[M^2(CN)_r(X^1)_t]_c[M^5(X^2)_6]_d \cdot nM^4_xA^1_y$.

En determinadas realizaciones, el complejo catalítico comprende una mezcla física de partículas de un hexacianocobaltato de cinc insoluble en agua con partículas de un óxido de metal M^3 , estando presentes las partículas de óxido de metal M^3 en una cantidad para proporcionar de 0,002 a 10 moles de metal M^3 por mol de cobalto proporcionado por el hexacianocobaltato de cinc, y además donde las partículas de óxido de metal M^3 tienen un área de superficie de al menos $1\text{ m}^2/\text{g}$ medida usando métodos de sorción de gas. El área de superficie de las partículas de óxido de metal M^3 puede ser de al menos $10\text{ m}^2/\text{g}$ o al menos $100\text{ m}^2/\text{g}$, y puede ser de hasta, por ejemplo, $300\text{ m}^2/\text{g}$ o más. Su tamaño de partícula volumétrico en promedio puede ser $100\text{ }\mu\text{m}$ o más pequeño, $25\text{ }\mu\text{m}$ o más pequeño, $1\text{ }\mu\text{m}$ o más pequeño o 500 nm o más pequeño. Dichas mezclas físicas se pueden hacer, por ejemplo, formando partículas sólidas del hexacianocobaltato de cinc y combinándolas con las partículas de óxido de metal M^3 . Esto puede hacerse en cualquier fase del proceso de preparación de hexacianocobaltato de cinc después de que haya precipitado el hexacianocobaltato de cinc. Por ejemplo, es habitual lavar un hexacianocobaltato de cinc precipitado con agua y/o un ligando una o más veces antes del secado final. El óxido de metal M^3 se puede combinar con el hexacianocobaltato de cinc durante cualquiera de dichas etapas de lavado.

Los poliéteres preparados según la invención pueden incluir monoalcoholes tales como los que son útiles para aplicaciones de tensioactivo y disolvente industrial o lubricante, y polioles tales como los que son materias primas útiles para producir polímeros tales como poliuretanos tales como espumas moldeadas, espumas en bloque, espumas de alta elasticidad, espumas viscoelásticas, espumas rígidas, adhesivos, sellantes, recubrimientos, elastómeros, materiales compuestos, etc.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar las realizaciones ilustrativas y no se pretende que limiten el alcance de la misma. Todas las partes y los porcentajes son en peso, salvo que se indique lo contrario.

Ejemplos 1-4 y muestras comparativas A-C

Para preparar el ejemplo 1: Se calienta una mezcla de cloruro de cinc (16,00 gramos, 117,4 mmol), alcohol *terc*-butílico (20 ml) y agua desionizada (20 ml) a $40\text{ }^\circ\text{C}$ en un matraz de fondo redondo. Posteriormente, se añaden sec-butoxido de aluminio (en la cantidad indicada en la Tabla 1) y HCl acuoso (48 μL , 0,001 M) al matraz y la mezcla se agita durante 10 minutos en condiciones ambientales. A continuación, se añade gota a gota una solución de hexacianocobaltato de potasio (3,44 gramos, 10,4 mmol) premezclada con agua (40 ml) durante un período de 2,5 horas. La mezcla en el matraz después se calienta a reflujo hasta que se forma un gel blando después de un periodo de aproximadamente 20 horas. El gel resultante se dispersa en agua (60 ml) y alcohol *terc*-butílico (60 ml) y se centrifuga (5000 rpm) durante un periodo de 15 minutos. El disolvente se decanta y el material resultante se dispersa de nuevo en una mezcla de agua (60 ml) y alcohol *terc*-butílico (60 ml). La dispersión resultante se calienta hasta $55\text{ }^\circ\text{C}$ durante 35 minutos y después se centrifuga (5000 rpm) durante un periodo de 15 minutos. El material resultante después se lava cuatro veces con una mezcla 50/50 en volumen de agua destilada y alcohol *terc*-butílico y una vez más usando alcohol *terc*-butílico (120 ml). El material lavado se seca al vacío a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche hasta una presión constante ($<10\text{ mbar}$). El sólido secado resultante se muele, formando una muestra de catalizador en forma de un polvo finalmente dividido.

Los ejemplos 2-4 y las muestras comparativas A y B se preparan de la misma manera, excepto que se varía la cantidad de sec-butoxido de aluminio añadida a la preparación. El sec-butoxido de aluminio se elimina por completo al preparar la muestra comparativa C. Las proporciones molares de cobalto: cinc: aluminio añadidas a la preparación del catalizador para estas diversas muestras son las indicadas en la Tabla 1. Las proporciones molares de cobalto: cinc: aluminio en el proceso se determinan mediante XRF, con los resultados que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1

Designación	Sec-butoxido de aluminio, g (mmol)	Relación molar Co:Zn:Al, prep	Relación molar Co:Zn:Al, producto
A*	0,0084 g, 0,034 mmol	1:11,3:0,003	1:2:<0,001
1	0,084 g, 0,340 mmol	1:11,3:0,032	1:2:0,003
2	0,83 g, 3,4 mmol	1:11,3:0,32	1:2,0:0,2

Designación	Sec-butoxido de aluminio, g (mmol)	Relación molar Co:Zn:Al, prep	Relación molar Co:Zn:Al, producto
3	8,27 g, 33,6 mmol	1:11,3:3,2	1:2,2:2,8
4	16,55 g, 67,2 mmol	1:11,3:6,4	1:2,8:5,2
B*	82,74 g, 336 mmol	1:11,3:32	1:8,5:32
C*	Ninguno	1:11,3:0	1:2:0

Los ejemplos de catalizador 1-4 y las muestras comparativas A, B y C se utilizan para producir polioles de poliéter en un proceso semi-discontinuo. Se añade dipropilenglicol (475,4 g) y 142,0 miligramos de la muestra de catalizador (suficiente para proporcionar 100 partes por millón con respecto a la masa esperada del producto) a un reactor Juchheim de 7 l a 60 °C y se agita a 50 rpm en nitrógeno seco. El reactor se cierra y se configura a 100 °C y 400 rpm. Después, la atmósfera dentro del reactor se purga con nitrógeno seco y se aplica vacío. Esta parte del procedimiento se repite cuatro veces adicionales. El reactor se aísla y se pone al vacío durante una hora a 160 °C para secar las materias primas. Después se añaden 140 g de óxido de propileno al reactor a la misma temperatura. Esto eleva la presión interna del reactor hasta aproximadamente 304 kPa (3 bar) de presión manométrica (todas las presiones presentadas en la presente memoria son presiones manométricas salvo que se indique lo contrario). La presión dentro del reactor se supervisa continuamente en busca de una bajada de presión que indique que ha tenido lugar la activación del catalizador. El tiempo requerido para que la presión del reactor descienda hasta 101 kPa (1 bar) se indica como el tiempo de activación. A los 40 minutos después de inicio del proceso (o tras la activación del catalizador en casos en que el catalizador aún no se ha activado después de 40 minutos), se alimentan 868,8 g de óxido de propileno a la reacción a 160 °C. La velocidad de alimentación se aumenta linealmente desde cero hasta 29 g/min durante el transcurso de una hora salvo que la presión interna durante la alimentación alcance 405 kPa (4 bar), en cuyo caso la velocidad de alimentación se interrumpe hasta que la presión desciende hasta 354 kPa (3,5 bar), punto en que se reanuda la alimentación. Por lo tanto, el tiempo más corto posible para la adición de óxido de propileno es 60 minutos, que puede obtenerse solamente si la presión del reactor no alcanza un límite de presión durante la alimentación de óxido de propileno. Después de completarse el óxido de propileno, la mezcla de reacción se digiere durante 15 minutos a 160 °C. Después se aplica vacío para retirar cualquier cantidad de óxido de propileno sin reaccionar. El reactor después se enfría hasta 100 °C y se añaden 200 ppm de un antioxidante a la mezcla de reacción en atmósfera de nitrógeno seco. Después, el producto se enfría hasta temperatura ambiente y se recoge. El tamaño del lote es de aproximadamente 1421,8 gramos en cada caso. El peso molecular del producto es de 400 g/mol. Durante la polimerización, el contenido de hidroxilo de la mezcla de reacción disminuye de aproximadamente un 20 % en peso hasta aproximadamente un 4,25 % en peso.

La presión interna del reactor se supervisa durante la reacción como en la indicación de la actividad del catalizador. Estas condiciones de polimerización representan un difícil reto para los catalizadores convencionales de cianuro metálico doble a causa del bajo peso molecular del iniciador (dipropilenglicol). Los catalizadores convencionales de DMC funcionan mal en presencia de altas concentraciones de grupos hidroxilo, que es el caso durante las primeras fases de un proceso semidiscontinuo tal como este en que el peso molecular del iniciador es bajo. Es por este motivo que la velocidad de alimentación de óxido de propileno se incrementa gradualmente después de la activación del catalizador. Se espera que la actividad del catalizador y, por lo tanto, la velocidad de polimerización aumentan según el producto desarrolle el peso molecular, lo que permite que el óxido de propileno se consuma más rápidamente y, por lo tanto, se alimente más rápidamente.

La Figura 1 es una gráfica (línea 1) de la presión del reactor frente al tiempo para la muestra comparativa C y de la velocidad de alimentación de óxido de propileno frente al tiempo (línea 21). La sección 2 de la línea 1 representa el aumento de la presión del reactor durante la alimentación inicial de óxido de propileno. La presión aumenta hasta aproximadamente 3 bar (303 kPa). La siguiente disminución lenta en la presión del reactor indicada en la sección 3 de la línea 1 indica el consumo de óxido de propileno a medida que se activa el catalizador. El tiempo en el que la presión disminuye a 1 bar (101 kPa) se indica mediante el punto A, que es aproximadamente 55 minutos después del inicio del proceso. El punto A se toma como el tiempo de activación del catalizador. El segmento 4 de la línea 1 indica el aumento de presión a medida que comienza la alimentación posterior de óxido de propileno. Como se muestra en la Figura 1, la presión del reactor alcanza el límite de presión de 4 bar (405 kPa) en 30-40 minutos. Durante ese tiempo, la velocidad de alimentación de óxido de propileno alcanza hasta 10 g/minuto, pero debe interrumpirse o ralentizarse periódicamente cuando se alcanza el límite de presión del reactor.

El segmento 5 de la línea 1 indica que la actividad del catalizador permanece muy baja durante un período que se extiende a aproximadamente 200 minutos desde el inicio del proceso. Durante casi todo este tiempo, solo es posible alimentar óxido de propileno a una velocidad de alimentación baja de 2-7 g/minuto durante el período de tiempo correspondiente (como se muestra en la línea 21); mayores velocidades de alimentación harían que se excediera el límite de presión interna. La actividad del catalizador no aumenta sustancialmente hasta pasados 180-190 minutos, lo que permite aumentar la velocidad de alimentación de óxido de propileno a 25-30 g/minuto. En este punto, la presión del reactor cae sustancialmente a pesar de la rápida velocidad de alimentación, como indica el segmento 6 de la línea 1. En este punto de la reacción, el óxido de propileno se consume a velocidades superiores a 30 g/minuto. La cantidad

total de óxido de propileno alimentado (868,6 gramos) se consume 210-220 minutos después del inicio del proceso. El segmento 7 de la línea 1 indica la presión del reactor durante la etapa de digestión final después de que todo el óxido de propileno se haya alimentado al reactor.

La Figura 1 demuestra la severidad de estas condiciones de polimerización. El iniciador tiene un peso equivalente bajo y está presente en altas concentraciones al inicio de la reacción hasta que se alcanza una cantidad significativa de peso molecular. El contenido de hidroxilo es alto durante todo el proceso de polimerización. Estas condiciones dificultan incluso la activación del catalizador, y cuando el catalizador por se activa, estas condiciones hacen que funcione lentamente durante la mayor parte del transcurso de la polimerización. Esto es así a pesar del uso de una

La muestra comparativa A presenta una curva de presión similar a la muestra comparativa C. Para la activación del catalizador se requieren de 65 a 70 minutos. La velocidad de alimentación de óxido de propileno se restringe a no más de 5 g/minuto hasta aproximadamente 180 minutos después del inicio del proceso, momento en el que comienza la polimerización rápida por encima de 30 g de óxido de propileno por minuto. La adición de una cantidad muy pequeña de aluminio al catalizador prácticamente no tiene ningún efecto sobre el rendimiento del catalizador.

La Figura 2 muestra los gráficos correspondientes de presión en función del tiempo (línea 1) y óxido de propileno en función del tiempo (línea 21) para el ejemplo 1. Los números de referencia se refieren a las mismas características que los números correspondientes de la Figura 1. La activación del catalizador es muy rápida en este ejemplo, como lo indica el segmento 3 de la línea 1. La presión del reactor cae a 1 bar (101 kPa) solo 10-15 minutos después de iniciar el proceso, y continúa cayendo por debajo de 0,5 bar (50 kPa) antes de que comience la alimentación de óxido de propileno. El segmento 4 de la línea 1 muestra el aumento de presión cuando se inicia la alimentación de óxido de propileno. La presión aumenta a 3,5-3,7 bar (355-376 kPa) a medida que la velocidad de alimentación de óxido de propileno aumenta a 15-20 g/minuto. Obsérvese que el límite de presión interna nunca se alcanza a pesar del aumento mucho más rápido de la velocidad de alimentación del óxido de propileno que el ocurrido en la muestra comparativa C. La presión máxima se alcanza después de solo unos 70 minutos. Posteriormente, la presión del reactor disminuye rápidamente (segmento 6 de la línea 1) a pesar del aumento adicional de la velocidad de alimentación del óxido de propileno, debido a la rápida polimerización del óxido de propileno. Todo el óxido de propileno se alimenta a los 100 minutos del inicio del proceso. Obsérvese que no hay ningún segmento de la línea 1 que corresponda al segmento 5 de la Figura 1. Con el ejemplo de catalizador 1, no hay necesidad de restringir la velocidad de alimentación del óxido de propileno para evitar alcanzar el límite interno del reactor. Estos excelentes resultados se obtienen a pesar de las condiciones muy estrictas de esta prueba. De hecho, se pueden obtener polimerizaciones incluso más rápidas usando este catalizador en estas condiciones, aumentando la velocidad de alimentación de óxido de propileno. Estos datos también sugieren que se pueden usar concentraciones de catalizador más bajas incluso en estas condiciones estrictas.

El tiempo de activación, el tiempo para la polimerización rápida y el tiempo para completar la alimentación de propileno para cada uno de los ejemplos 1-4 y las muestras comparativas A-C son los que se indican en la Tabla 2:

Tabla 2

Designación	Relación molar Co:Zn:Al, producto	Tiempo de activación, min	Comienzo de la rápida polimerización, min	Tiempo para completar la alimentación de PO, min
A*	1:2:<0,001	65-70	180	210-220
1	1:2:0,003	10-15	70	100**
2	1:2:0:0,2	5-10	65-70	100**
3	1:2,2:2,8	5-10	70	100**
4	1:2,8:5,2	40	90	105
B*	1:8,5:32	125	>300	>500 ¹
C*	1:2:0	55	180-190	210-220

*No es un ejemplo de la invención. **Tiempo mínimo de alimentación posible en este experimento; debido a que la presión del reactor nunca alcanza el límite de presión, se podrían usar velocidades de alimentación de óxido de propileno más rápidas para obtener tiempos significativamente más cortos para completar la alimentación de PO. ¹El inicio rápido de la polimerización nunca se ve con claridad.

Como se puede observar a partir de los datos de la Tabla 2, el rendimiento del catalizador DMC convencional (Comp. C) se caracteriza por un tiempo de activación prolongado y largos tiempos hasta el inicio de la polimerización rápida y hasta que se pueda suministrar todo el óxido de propileno. La muestra comparativa A muestra que la adición de cantidades muy pequeñas del compuesto de aluminio a la preparación del catalizador no afecta materialmente al rendimiento del catalizador.

Sin embargo, los ejemplos 1-4 demuestran aumentos muy significativos tanto en la velocidad de activación del catalizador como en la velocidad de polimerización cuando la cantidad de aluminio añadida al catalizador está dentro de un intervalo de aproximadamente 0,003 a aproximadamente 5,2 moles por mol de cobalto (y especialmente dentro de un intervalo de 0,003 a aproximadamente 3 moles de Al/mol de Co). Los tiempos de activación disminuyen y las velocidades de polimerización aumentan drásticamente.

La muestra comparativa B demuestra que aumentar demasiado la cantidad de aluminio da lugar a una pérdida de actividad catalítica, como si la presencia de esas grandes cantidades de aluminio actuara como un veneno para el catalizador.

Ejemplos 5-11

Los ejemplos 5-11 se preparan de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que el sec-butoxido de aluminio en cada caso se reemplaza por 33,6 mmol de un compuesto de metal M^3 como se expone en la Tabla 3. La relación molar de Co:Zn:metal M^3 en la preparación y tal y como se mide en el producto catalizador se indican en la Tabla 3. En cada caso, el catalizador se evalúa en un proceso de producción de poliol como se describe con respecto a los ejemplos anteriores. El tiempo de activación, el tiempo hasta el inicio de la polimerización rápida y el tiempo para completar la adición de óxido de propileno son los que se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Design.	Compuesto M^3	Relación molar Co:Zn: M^3 , prep	Relación molar Co:Zn: M^3 , producto	Tiempo de activación, min	Comienzo de la rápida polimerización, min	Tiempo para completar la alimentación de PO, min
Ej. 5	Isopropóxido de Hf (IV)	1:11,3:3	1:1,9:6,0	<10	70-75	100**
Ej. 6	Isopropóxido de Ga (III)	1:11,3:3	1:2,0:4,7	<10	65	100**
Ej. 7	Isopropóxido de In (III)	1:11,3:3	1:1,9:2,8	20	90	100**
Ej. 8	Óxido de Sc (III)	1:11,3:3	1:1,8:6,2	40-50	125	130-140
Ej. 9	Óxido de Mn(III)	1:11,3:1,5	1:1,9:3,4	20	85	100
Ej. 10	Isopropóxido de Si(IV)	1:11,3:3,3	1:1,8:5,5	15-20	80-85	100-105 ¹
Ej. 11	Isopropóxido de Ti(IV)	1:11,3:3,3	1:2,0:3,3	15	85-90	100 ¹

**Tiempo mínimo de alimentación posible en este experimento; debido a que la presión del reactor nunca alcanza el límite de presión, se podrían usar velocidades de alimentación de óxido de propileno más rápidas para obtener tiempos significativamente más cortos para completar la alimentación de PO. ¹La presión del reactor alcanza el límite de presión superior una o más veces antes de que comience la polimerización rápida.

Cada uno de los ejemplos 5-11 presenta un tiempo de activación corto y/o un tiempo más corto hasta el inicio de la polimerización rápida. De particular interés son los catalizadores modificados con hafnio, galio e indio, todos los cuales no solo proporcionan tiempos de activación cortos, sino que también permitirían una velocidad de alimentación de óxido de propileno aún más rápida que la utilizada en estos experimentos. En esos tres casos (como en los ejemplos 1-4 anteriores), la velocidad de alimentación de PO se puede aumentar considerablemente más rápido de lo que se hace en estos experimentos, lo que daría lugar a una finalización aún más rápida de la alimentación de PO y a tiempos de ciclo de proceso generales más cortos.

Ejemplos 12-14

Los ejemplos 12-14 se preparan de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que el sec-butoxido de aluminio en cada caso se reemplaza por 33,6 mmol de un compuesto de metal M^3 como se expone en la Tabla 4 (solo 16,8 mmol en el caso de la muestra comp. F y 11,2 mmol en el caso de la muestra comp. H). La relación molar de Co:Zn:metal M^3 en la preparación y tal y como se mide en el producto catalizador se indican en la Tabla 4.

En cada caso, el catalizador se evalúa en un proceso de producción de poliol alternativo que permite estimar el tiempo de activación y el tiempo hasta el inicio de la polimerización rápida de PO.

Se añaden dipropilenglicol (475,4 g) y suficiente cantidad de la muestra de catalizador (suficiente para proporcionar 100 partes por millón con respecto a la masa esperada del producto) a un reactor Juchheim de 7 l a 60 °C y se agita a 50 rpm en nitrógeno seco. El reactor se cierra y se ajusta a 100 °C con agitación. A continuación, la atmósfera dentro del reactor se purga con nitrógeno seco una o más veces. El reactor se llena después con nitrógeno hasta la presión atmosférica (absoluta). Después se añaden 77,4 g de óxido de propileno al reactor a la misma temperatura. Esto eleva la presión interna del reactor a aproximadamente 3 bar manométricos (305 kPa). La presión dentro del reactor se supervisa continuamente en busca de una bajada de presión que indique que ha tenido lugar la activación del catalizador. El tiempo requerido para que la presión del reactor caiga a 1-1,5 bar (101-151 kPa) se anota como el tiempo de activación. Cuando el catalizador se ha activado, se alimentan 868,8 g de óxido de propileno a la reacción a 160 °C. La velocidad de alimentación aumenta linealmente desde cero hasta 5 ml/minuto en el transcurso de una hora, salvo que la presión interna durante la alimentación alcance 4,5 bar (456 kPa), en cuyo caso la velocidad de alimentación se reduce hasta que la presión cae a 4 bar (405 kPa), momento en el cual la velocidad de alimentación aumenta nuevamente. Después de completarse el óxido de propileno, la mezcla de reacción se digiere durante 15 minutos a 160 °C. Después se aplica vacío para retirar cualquier cantidad de óxido de propileno sin reaccionar. El reactor después se enfría hasta 100 °C y se añaden 200 ppm de un antioxidante a la mezcla de reacción en nitrógeno seco. Después, el producto se enfría hasta temperatura ambiente y se recoge. El tamaño del lote es de aproximadamente 1422 gramos en cada caso.

La Figura 3 es un gráfico (línea 11) de la presión del reactor frente al tiempo y de la velocidad de alimentación del óxido de propileno (línea 21) para el ejemplo 14. Debido a que el proceso de polimerización para los ejemplos 12-14 se realiza bajo nitrógeno (en lugar de bajo vacío como en los ejemplos anteriores), la forma de la curva de presión en función del tiempo del reactor es algo diferente a la descrita con respecto a la Figura 1. La sección 12 de la línea 21 representa el aumento en la presión del reactor durante la alimentación inicial de óxido de propileno, durante la cual la velocidad de alimentación de óxido de propileno es de 5 ml/min (segmento 22 de la línea 21). La presión aumenta hasta aproximadamente 448 kPa (65 psig) durante esta etapa. La siguiente disminución lenta en la presión del reactor indicada en la sección 13 de la línea 11 indica el consumo de óxido de propileno a medida que se activa el catalizador. El tiempo en el que la presión disminuye a 2 bar (202 kPa) se indica mediante el punto A, que es aproximadamente 33 minutos después del inicio del proceso. El punto A se toma como el tiempo de activación del catalizador. El segmento 14 de la línea 11 indica el aumento de presión a medida que comienza la alimentación posterior de óxido de propileno. Como se muestra en el segmento 14 de la línea 11, la presión del reactor aumenta aproximadamente de forma lineal a medida que la velocidad de alimentación de óxido de propileno aumenta gradualmente de cero a 2 ml/min durante un período de aproximadamente 20 minutos, hasta que la presión del reactor alcanza el límite de presión de 4 bar (405 kPa) aproximadamente una hora después del inicio del proceso (punto B en la línea 11). Durante este período, la velocidad a la que se consume el óxido de propileno es inferior a la velocidad de alimentación. Por lo tanto, la velocidad de alimentación se reduce a una velocidad que mantiene una presión del reactor ligeramente por debajo del límite de presión del reactor; este período corresponde al segmento 15 de la línea 11. Durante este período de aproximadamente 20 minutos, la velocidad de alimentación de óxido de propileno se puede aumentar solo lentamente de 1 a 3 ml/min durante aproximadamente 30 minutos. El segmento 15 de la línea 11 indica que la actividad del catalizador permanece lenta durante un período que se extiende a aproximadamente 90 minutos desde el inicio del proceso. El inicio de la polimerización rápida se indica en el punto C de la línea 11, aproximadamente 90 minutos después del inicio del proceso. Después de este punto, la presión del reactor cae incluso cuando la velocidad de alimentación de óxido de propileno aumenta rápidamente hasta 5 ml/min, como indican el segmento 16 de la línea 11 (presión) y el segmento 26 de la línea 21 (velocidad de alimentación). En este momento de la reacción, y después, el óxido de propileno se consume a velocidades superiores a 5 ml/minuto. Obsérvese que la presión del reactor indicada en la Figura 3 incluye la presión parcial de nitrógeno, que al inicio del proceso es de solo 1 bar (101 kPa), pero aumenta constantemente a medida que el reactor se llena y el volumen del espacio libre se reduce. La presión del reactor alcanza un valor constante de aproximadamente 172 kPa (25 psig) durante el período indicado por el segmento 17 de la línea 11. Este valor se debe casi en su totalidad a la presión parcial de nitrógeno, la presión parcial de óxido de propileno en este punto es cercana a cero. En este punto, la velocidad de polimerización es tal que el óxido de propileno podría alimentarse a velocidades sustancialmente más altas si así se desea. La cantidad total de óxido de propileno alimentado se consume 110 minutos después del inicio del proceso. El segmento 18 de la línea 11 indica la presión del reactor durante la etapa de digestión final después de que todo el óxido de propileno se haya alimentado al reactor. Esta presión durante esta etapa del proceso se debe casi en su totalidad a la presencia de nitrógeno en el espacio superior.

El tiempo de activación y el tiempo hasta el inicio de la polimerización rápida son los que se indican en la Tabla 4.

Tabla 4

Designación	Compuesto M3	Relación molar Co:Zn:M ³ , prep	Relación molar Co:Zn:M ³ , producto	Tiempo de activación, min	Comienzo de la rápida polimerización, min
Ej. 12	Óxido de Mo (IV)	1:11,3:3,3	1:1,8:3,8	30-40	140-160
Ej. 13	Óxido de Co (II, III)	1:11,3:1,1	1:0,7:1,0	~30	100-110
Ej. 14	Óxido de W(VI)	1:11,3:3,3	1:2,0:3,2	33	90

Designación	Compuesto M ³	Relación molar Co:Zn:M ³ , prep	Relación molar Co:Zn:M ³ , producto	Tiempo de activación, min	Comienzo de la rápida polimerización, min
Comp. C*	Ninguno		1:2:0	55	180-190
*No es un ejemplo de la presente invención.					

Todos los ejemplos 12-14 demuestran una activación más rápida y un inicio más temprano de la polimerización rápida que la muestra comp. C.

5 Ejemplos 15-21 y muestras comparativas D-H

Preparación del complejo catalítico de hexacianocobaltato de cinc. Una mezcla de cloruro de cinc (48,00 gramos, 352,1 mmol), alcohol terc-butílico (60 ml) y agua desionizada (60 ml) se calienta a 40 °C en un matraz de fondo redondo. Se añade HCl acuoso (144 µL, 0,001 M) al matraz y la mezcla se agita durante 10 minutos en condiciones ambientales. A continuación, se añade gota a gota una solución de hexacianocobaltato de potasio (10,37 gramos, 31,2 mmol) premezclada con agua (80 ml) durante un período de 2,5 horas. A continuación, la mezcla se calienta a reflujo hasta que se forma un gel blanco (aproximadamente después de un periodo de 20 horas). El gel resultante se dispersa en agua (180 ml) y alcohol terc-butílico (180 ml) y a continuación se centrifuga (5000 rpm) durante 15 minutos. El disolvente se decanta y el material resultante se dispersa de nuevo en una mezcla de agua (180 ml) y alcohol terc-butílico (180 ml). La dispersión resultante se calienta hasta 55 °C durante 35 minutos y después se centrifuga (5000 rpm) durante un periodo de 15 minutos. El material resultante se lava a continuación cuatro veces con una mezcla 50/50 en volumen de agua destilada y alcohol terc-butílico y a continuación se lava una vez más con alcohol terc-butílico (180 ml). El material lavado se seca al vacío a 60 °C durante la noche hasta una presión constante (<1 kPa [10 mbar]). El sólido seco resultante se muele, formando una muestra de catalizador DMC en forma de un polvo finamente dividido. Esta se denomina muestra comparativa D.

Para preparar los ejemplos 15-21 y las muestras comparativas E-H, se suspende una parte de un gramo de la muestra comparativa D en una mezcla de t-butanol y un compuesto de metal M³, tal como se indica en la Tabla 5. La cantidad de la muestra comparativa D es suficiente para proporcionar aproximadamente 0,2 gramos, o aproximadamente 3,39 milimoles, de cobalto. La suspensión resultante se centrifuga de nuevo, se seca como en el caso anterior y se muele. El resultado en cada caso es una mezcla física de partículas de un complejo de hexacianocobaltato de cinc y partículas del compuesto de metal M³. Puede estar presente alguna aglomeración de los dos tipos de partículas.

Los ejemplos 15-21 y las muestras comparativas D-H se evalúan para determinar el tiempo de activación y el tiempo hasta el inicio de la polimerización rápida, usando el método de polimerización descrito con respecto a los ejemplos 1-4. Los resultados son como se indica en la Tabla 5.

Tabla 5

Designación	Compuesto M ³	Milimoles de compuesto M ³	Relación molar Co:metal M ³ (estimada)	Tiempo de activación, min	Comienzo de la rápida polimerización, min
Ej. 15	Óxido de Mo(VI)		1:1,9:1,9	30-40	95
Ej. 16	Óxido de Fe(III)	2,24	1:1	20-25	120
Ej. 17	Óxido de V(V)	4,49	1:1,5	40	130-135
Ej. 18	MgO	4,49	1:3,9	30	125
Ej. 19	Óxido de Sn(IV)	4,49	1:1,7	50	180-190
Ej. 20	ZnO	4,49	1:1,8	30	180-190
Ej. 21	NiO	2,24	1:2,1	40	130
Comp. D*	Ninguno	0	1:0	55	180-190
Comp. E*	Óxido de Sb (III)	4,49	1:1,2	40-50	250-300
Comp. F*	CaO	4,49	1:1,36	El catalizador no se activa	
Comp. G*	BaO	4,49	1:1	El catalizador no se activa	
Comp. H*	CuO	4,49	1:2,3	>300	>1000

Los ejemplos 15-21 muestran tiempos de activación y/o inicio de polimerización rápida más cortos que la muestra comparativa D. Las mezclas de catalizadores que contienen los compuestos de antimonio, calcio, cobre y bario funcionan incluso peores que el control.

5 Ejemplo 22 y muestra comparativa I

10 Muestra comparativa I: Un propoxilato de glicerina con un peso molecular de 260 (115,6 g) se propoxiló con 84,4 gramos de óxido de propileno usando las condiciones de polimerización generales descritas en los ejemplos 12-14. El catalizador es 0,3 g de un complejo catalítico de hexacianocobaltato de cinc disponible en el mercado (suficiente para proporcionar 150 partes por millón con respecto a la masa esperada del producto). El catalizador no se activa ni siquiera después de 275 minutos.

15 El ejemplo 22 se realiza de la misma manera, excepto que se añaden 0,168 g de óxido de aluminio con un área de superficie de aproximadamente 155 m²/gramo a la mezcla de óxido de dipropileno y hexacianocobaltato de cinc. El catalizador se activa después de aproximadamente 35 minutos, y el inicio de la polimerización rápida se produce incluso después de aproximadamente 110 minutos. Se obtiene un poliéter triol que tiene un peso molecular de aproximadamente 425.

20 Las condiciones del ejemplo 22 son incluso más estrictas que las de los ejemplos anteriores debido al uso del iniciador trifuncional y al bajo peso equivalente (aproximadamente 140) del producto. La concentración de hidroxilo incluso al final del proceso de polimerización es del 12 %.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un poliéter, formando el método una mezcla de reacción que comprende un iniciador que contiene hidroxilo, al menos un óxido de alquileo y un complejo catalítico, y polimerizar el óxido de alquileo sobre el iniciador que contiene hidroxilo para producir el poliéter en presencia de no más de 0,01 moles de un compuesto que da lugar a enlaces carbonato (-O-C(O)-O-) cuando se polimeriza con el óxido de alquileo, en donde el complejo catalítico se produce en un método que comprende:

a) formar una solución de partida que comprende i) un disolvente que incluye al menos uno de agua y un alcohol alifático líquido, teniendo el disolvente disuelto en el mismo ii) un compuesto de cianometalato que tiene un grupo cianometalato de metal M² y iii) una sal de metal M¹ que reacciona con el compuesto de cianometalato para formar un cianometalato de metal M¹ insoluble en agua, en el que la solución de partida que contiene además de 0,01 a 10 moles, por mol de compuesto de cianometalato, de iv) al menos un metal M³ diferente de la sal de metal de M¹, siendo el metal M³ un compuesto de un metal M³ seleccionado de aluminio, hafnio, galio, indio, escandio, manganeso, molibdeno, cobalto, hierro, tungsteno, vanadio, magnesio, estaño, cinc y níquel, en el que el metal M³ está unido a al menos un anión alcóxido, ariloxi, amida, óxido, hidruro o de hidrocarburo, y el compuesto de metal M³ está desprovisto de aniones haluro siendo además el compuesto de metal M³ (a) un compuesto que reacciona con agua en las condiciones de la etapa a) y/o la etapa b) para formar un óxido de metal M³; y
b) hacer reaccionar el compuesto de cianometalato y la sal de metal M¹ para formar un complejo catalítico insoluble en agua que incluye un cianometalato de metal M¹.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el metal M³ es uno o más de aluminio, hafnio, indio o galio, tungsteno, cobalto o manganeso.

3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el metal M³ es uno o más de aluminio, hafnio, indio, manganeso o galio.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde M¹ es cinc y el compuesto de cianometalato es un compuesto de hexacianocobaltato.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es un proceso semicontinuo en el que el complejo catalítico y el iniciador se cargan en un recipiente de reacción, el complejo catalítico se activa y después se añade al menos una parte del óxido de alquileo al recipiente de reacción que contiene el complejo catalítico activado y el iniciador en condiciones de polimerización sin retirada de producto hasta que se ha añadido todo el óxido de alquileo.

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que es un proceso continuo en el que el complejo catalítico, el iniciador y el óxido de alquileo se alimentan continuamente a un recipiente de reacción en condiciones de polimerización y el producto se retira continuamente del recipiente de reacción.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el iniciador tiene un peso equivalente de hidroxilo de 30 a 200.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la concentración de hidroxilo durante al menos una parte de la polimerización está en el intervalo de 4,25 a 20 % en peso de la mezcla de reacción.

FIGURA 1

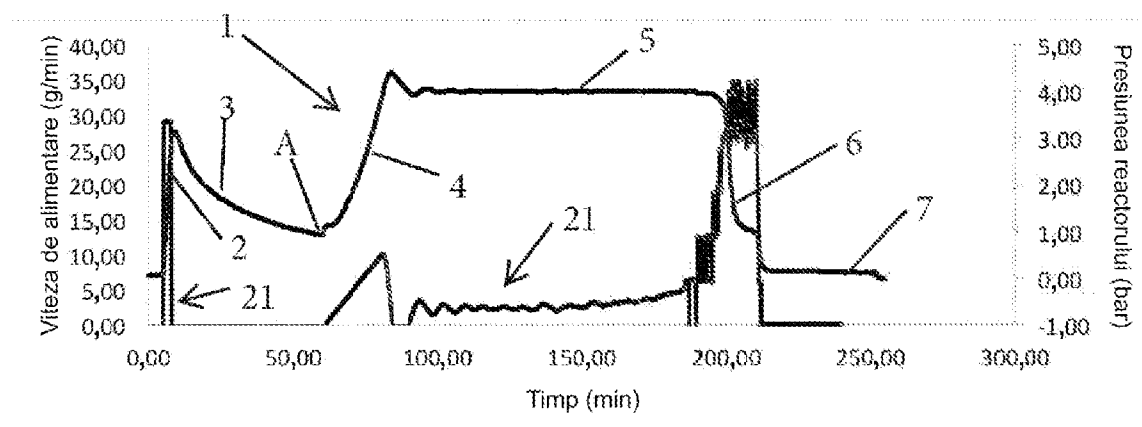


FIGURE 2

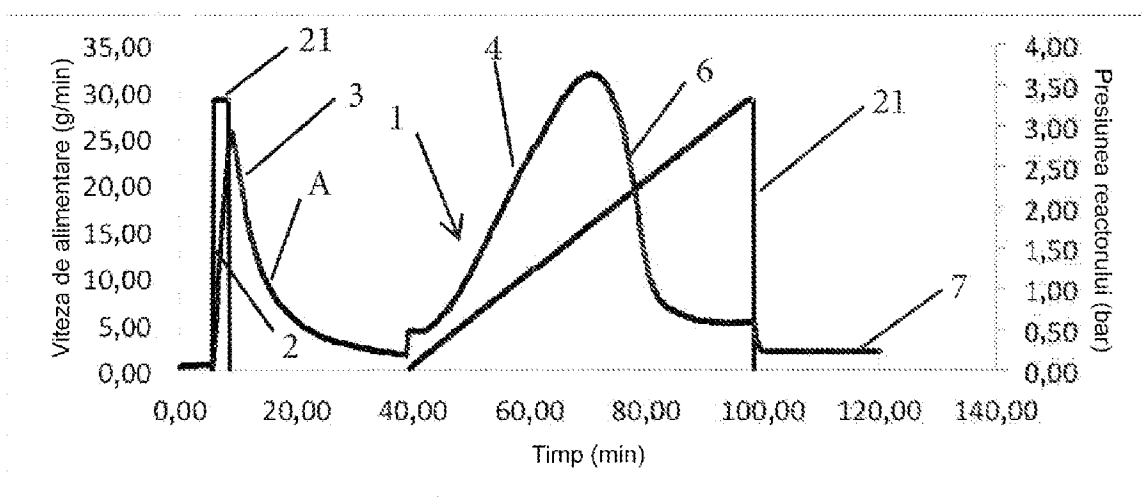


FIGURA 3

