

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 501**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/332 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010 E 10729815 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2448996**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polieterpolioles con grupos terminales hidroxilo primarios**

30 Prioridad:

03.07.2009 DE 102009031584

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

03.12.2013

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**NEFZGER, HARTMUT;
BAUER, ERIKA;
HOFMANN, JÖRG;
LORENZ, KLAUS y
HAHN, NORBERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 432 501 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polieterpolioles con grupos terminales hidroxilo primarios

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polieterpolioles con grupos terminales hidroxilo primarios que comprende las etapas de reacción de un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno activos con un epóxido con catálisis de cianuro bimetálico, de reacción del producto obtenido con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico, así como de reacción de este producto obtenido con óxido de etileno en presencia de un catalizador que comprende por molécula al menos un átomo de nitrógeno, excluyéndose aminas terciarias idénticamente sustituidas no cíclicas. La invención se refiere además a polieterpolioles que se obtienen según este procedimiento, a composiciones que comprenden estos polioles, así como a polímeros de poliuretano basados en estos polioles.

Los polieterpolioles de cadena larga preparados mediante catálisis con cianuro bimetálico (catálisis con DMC) se designan también como poliéteres IMPACT. Estos muestran en función del sistema grupos terminales hidroxilo predominantemente secundarios. El uso de mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO) es solamente posible hasta una determinada proporción en EO; por tanto los polieterpolioles de cadena larga con grupos terminales hidroxilo predominantemente primarios no se pueden obtener según el procedimiento Impact. En lugar de esto tales poliéteres se obtienen catalizando exclusivamente con catálisis convencional con bases (por ejemplo, KOH) o en procedimientos de dos etapas sobre un poliéter de PO IMPACT obtenido mediante catálisis con DMC, dado el caso un poliéter mixto de PO/EO o bien un poliéter que presenta un bloque mixto de PO/EO, polimerizándose un bloque terminal de EO con catálisis con KOH.

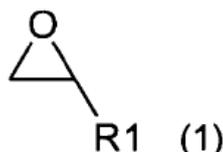
El procedimiento de KOH presenta por lo general la desventaja de que este catalizador es costoso, por ejemplo se debe separar mediante neutralización y filtración. Adicionalmente se generan en particular con poliéteres de cadena larga grupos terminales olefínicos no deseados como productos secundarios. Tales grupos terminales olefínicos o grupos terminales aliléter reducen la funcionalidad de estos poliéteres y dificultan su uso en determinadas aplicaciones. También conducen a productos de poliuretano (PUR) que son más difíciles cualitativamente.

El documento US 4.487.853 divulga un procedimiento para la preparación de un polieteresterepoliol con un elevado contenido en grupos hidroxilo primarios. En este procedimiento se hacen reaccionar a una temperatura de 50 °C a 125 °C a) el producto de reacción de un condensado de un poliol con un óxido de alquileo con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico y b) óxido de etileno. El condensado se obtiene a partir de un poliol con 2 a 8 grupos hidroxilo y un peso equivalente de 30 a 45, así como a partir de un óxido de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono y mezclas de los mismos. El condensado presenta un peso equivalente de 500 a 1000. Tras reacción con el anhídrido de ácido carboxílico cíclico se obtiene un hemiéster. La reacción de a) con óxido de etileno se realiza en presencia de una cantidad efectiva de una amina, óxido o catalizador metálico divalente. La relación de equivalentes del anhídrido con los equivalentes del condensado se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:2 y la relación molar de óxido de etileno con anhídrido se encuentra en el intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1,5:1. Se divulga además un poliuretano de la reacción de un poliisocianato orgánico con tales polioles.

Sin embargo en el documento US 4.487.853 no se describe cómo se pueden transformar polieterpolioles producidos con catálisis con DMC, con coste de procedimiento lo más bajo posible, en polioles con grupos terminales hidroxilo primarios. En consecuencia, se mantiene adicionalmente la necesidad de procedimientos de preparación alternativos para polieterpolioles con grupos terminales hidroxilo primarios y en particular de aquellos procedimientos que hacen reaccionar poliéteres producidos con catálisis con DMC.

Es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de polieterpolioles con grupos terminales hidroxilo primarios que comprende las etapas:

1. Reacción de un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno activos con un epóxido de fórmula general (1):



en la que R1 representa hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo y con la condición de que ≥ 0 % en peso a ≤ 30 % en peso, referido a la cantidad total del epóxido (1) usado, sea óxido de etileno,

llevándose a cabo la reacción en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico y no experimentando el producto bruto de esta reacción purificación alguna con excepción de una posible etapa de destilación;

2. Reacción del producto obtenido en la 1ª etapa con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; y

3. Reacción del producto obtenido en la 2ª etapa con óxido de etileno en presencia de un catalizador, que comprende por molécula al menos un átomo de nitrógeno, excluyéndose aminas terciarias sustituidas idénticamente no cíclicas.

5 En tanto que en el marco de la presente invención se indique como producto final polieterpolioles que se van a producir, el término encierra evidentemente aquellos polieterpolioles que comprenden también unidades éster, como resultado del procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que con poliéteres producidos con catálisis con DMC, que con pesos moleculares medios elevados no muestran ninguna o una desviación técnicamente insignificante de la funcionalidad OH real respecto de la ideal, reaccionan dando polioles con una proporción mayor en grupos OH primarios. De este modo, suprimiendo tras la primera etapa la separación del catalizador, se puede conseguir una simplificación de todo el procedimiento.

15 Como compuestos iniciadores que presentan átomos de hidrógeno activos en la 1ª etapa se usan preferentemente compuestos con pesos moleculares (numéricos medios) de ≥ 18 g/mol a ≤ 2000 g/mol y ≥ 1 a ≤ 8 grupos hidroxilo. Ejemplos de estos son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, glicerina, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, azúcar de caña, almidón degradado y/o agua.

20 Se pueden usar además también aquellos compuestos iniciadores que presentan átomos de hidrógeno activos que se prepararon por ejemplo mediante catálisis alcalina convencional a partir de compuestos iniciadores de bajo peso molecular citados previamente y representan productos de alcoxilación oligoméricos con pesos moleculares (numéricos medios) de ≥ 200 g/mol a ≤ 2000 g/mol.

25 El epóxido de fórmula general (1) es un epóxido terminal con un sustituyente R1, que puede ser hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo. El término "alquilo" comprende por lo general, en lo que respecta a toda la invención, sustituyentes del grupo n-alquilo como metilo, etilo o propilo, alquilo ramificado y/o cicloalquilo. El término "arilo" comprende por lo general, en lo que respecta a toda la invención, sustituyentes del grupo de sustituyentes carboarilo o heteroarilo de un núcleo como fenilo y/o sustituyente carboarilo o heteroarilo de varios núcleos. Es posible que se puedan usar también mezclas de distintos epóxidos en el procedimiento de acuerdo con la invención, en tanto que los componentes de la mezcla de epóxido respondan todos a la fórmula general (1). Con uso de mezclas de distintos epóxidos es también posible que la relación de mezcla de los epóxidos durante la dosificación cambie en etapas o de forma continua.

30 Los catalizadores de cianuro bimetálico adecuados para la 1ª etapa del procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferentemente la fórmula general $M^1_a[M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot fM^1_gX_z \cdot h(H_2O) \cdot eL$.

35 A este respecto M^1 es un ion metálico seleccionado del grupo que contiene Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} y/o Cd^{2+} . M^2 representa un ion metálico seleccionado del grupo que contiene Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} y/o Ir^{3+} . M^1 y M^2 son iguales o distintos.

40 A es un anión seleccionado del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato y/o nitrato. X es un anión seleccionado del grupo que contiene halogenuro, hidróxido, sulfato, carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato y/o nitrato. L es un ligando miscible con agua seleccionado del grupo que contiene alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, ureas, amidas, nitrilos y/o sulfuros.

Las variables numéricas a, b, c, d, g y z se seleccionan de modo que se asegure la electroneutralidad del compuesto. Adicionalmente e significa el número de coordinación del ligando, f significa un número quebrado o entero mayor o igual a 0 y h significa un número quebrado o entero mayor o igual a 0.

45 Los catalizadores de DMC adecuados para la 1ª etapa del procedimiento de acuerdo con la invención son conocidos en principio del estado de la técnica (documentos US 3.404.109, US 3.829.505, US 3.941.849 y US 5.158.922). Se usan preferentemente catalizadores de DMC de alta actividad, mejorados, que se describen por ejemplo en los documentos US 5.470.813, EP 0700949 A2, EP 0743093 A1, EP 0761708 A2, WO 97/40086 A1, WO 98/16310 A1 y WO 00/47649 A1. Estos poseen una actividad extraordinariamente alta y hacen posible la preparación de polieterpolioles con concentraciones en catalizador muy bajas. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC de alta actividad descritos en el documento EP 0700949 A2, que contienen además de un compuesto de cianuro bimetálico como hexacianocobaltato(III) de cinc y un ligando de complejo orgánico como terc-butanol también un poliéter con un peso molecular medio numérico mayor de 500 g/mol.

55 El catalizador de DMC en la 1ª etapa se obtiene preferentemente en correspondencia a las indicaciones del documento EP 0 700 949 A2, al que se hace referencia en toda su extensión. El catalizador puede comprender como componentes un compuesto de cianuro bimetálico, por lo tanto un producto de reacción de una sal metálica soluble en agua y de una sal de cianuro metálico soluble en agua, adicionalmente un formador de complejo orgánico L y ≥ 5 % en peso a ≤ 80 % en peso, referido a la cantidad de catalizador, de un poliéter con un peso molecular

numérico medio ≥ 500 g/mol.

El catalizador se puede usar por ejemplo en una proporción referida a la cantidad total de compuesto iniciador usado y epóxido (1) de ≥ 1 ppm a ≤ 100 ppm y preferentemente de ≥ 10 ppm a ≤ 50 ppm.

5 La reacción catalizada con DMC entre el compuesto iniciador y el epóxido (1) en la 1ª etapa se realiza en general a temperaturas de ≥ 20 °C a ≤ 200 °C, preferentemente en el intervalo de ≥ 40 °C a ≤ 180 °C, con especial preferencia a temperaturas de ≥ 50 °C a ≤ 150 °C. La reacción se puede llevar a cabo a presiones totales de 0,01 kPa a 2000 kPa (0,0001 a 20 bar).

10 Los pesos moleculares (numéricos medios) de los polieterpolioles preparados según la 1ª etapa del procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser ≥ 500 g/mol a ≤ 100000 g/mol, preferentemente ≥ 1000 g/mol a ≤ 50000 g/mol, con especial preferencia ≥ 2000 g/mol a ≤ 20000 g/mol.

La reacción en la 1ª etapa se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua, por ejemplo en un procedimiento por lotes o en semi-continuo.

15 En el procedimiento de acuerdo con la invención se prevé que en la 1ª etapa el epóxido (1) contenga como máximo 30 % en peso de óxido de etileno. Se comprobó que con mayores contenidos en óxido de etileno no se obtienen productos de reacción satisfactorios para el procesamiento posterior en las etapas subsiguientes del procedimiento.

20 En el marco de la presente invención se prevé que el producto bruto de la reacción de la 1ª etapa se lleve a cabo sin purificación alguna, a excepción de una etapa de destilación. Por consiguiente esta etapa de destilación es opcional. Mediante la destilación se puede separar, por ejemplo, epóxido (1) que no haya reaccionado del polioliol obtenido. Etapas de purificación que no se usan con el producto serían, por ejemplo, una filtración, una extracción con disolvente o una purificación cromatográfica. Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra en que se evitan etapas de purificación de costes extremadamente altos para polieterpolioles preparados según el procedimiento de KOH. No es necesaria una etapa de purificación especial ya que pueden permanecer los catalizadores de cianuro bimetálico en el producto bruto sin que estos alteren las reacciones subsiguientes y además son necesarios en cantidades pequeñas.

25 En la 2ª etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar adicionalmente, en términos generales, el producto purificado solamente por destilación de la etapa 1. A este respecto reaccionan grupos hidroxilo terminales del polieterpolioliol obtenido con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico. Se obtiene con apertura del grupo anhídrido una unión de éster con el polieterpolioliol, así como un grupo carboxilo libre adicional. De forma opcional se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador, que comprende por molécula al menos un átomo de nitrógeno. Preferentemente éste es una molécula orgánica, de modo que el catalizador se trata de una amina orgánica. Se excluyen sin embargo aminas terciarias idénticamente sustituidas no cíclicas. Un ejemplo de una amina no adecuada es trietilamina. Si se usa un catalizador, éste es de forma ventajosa el mismo catalizador que en la etapa 3 siguiente.

35 La cantidad del catalizador que contiene nitrógeno, referida a la masa total de la mezcla de reacción en la 2ª etapa puede ser, por ejemplo, ≥ 10 ppm a ≤ 10000 ppm, preferentemente ≥ 50 ppm a ≤ 5000 ppm y más preferentemente ≥ 100 ppm a ≤ 2000 ppm. La temperatura de reacción en la 2ª etapa puede ser a este respecto ≥ 70 °C a ≤ 150 °C y preferentemente ≥ 80 °C a ≤ 135 °C.

40 La 3ª etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a la reacción del producto obtenido en la 2ª etapa con óxido de etileno. Mediante la reacción de grupos carboxilo del poliéter se generan con apertura del anillo grupos hidroxialquilo. Preferentemente reaccionan ≥ 80 %, ≥ 90 % o ≥ 95 % de los grupos carboxilo con el epóxido y se obtiene preferentemente una proporción de grupos hidroxilo primarios de ≥ 50 % en moles a ≤ 100 % en moles o de ≥ 60 % en moles a ≤ 85 % en moles.

45 Se prevé de acuerdo con la invención que esta reacción se lleve a cabo en presencia de un catalizador, que comprenda por molécula al menos un átomo de nitrógeno. Preferentemente ésta es una molécula orgánica, de modo que el catalizador se trata de una amina orgánica. De acuerdo con la invención se excluyen sin embargo aminas terciarias idénticamente sustituidas no cíclicas. Un ejemplo de esta amina no adecuada es trietilamina.

50 La cantidad del catalizador que contiene nitrógeno, referida a la masa total de la mezcla de reacción en la 3ª etapa, puede ser por ejemplo ≥ 10 ppm a ≤ 10000 ppm, preferentemente ≥ 50 ppm a ≤ 5000 ppm y más preferentemente ≥ 100 ppm a ≤ 2000 ppm. La temperatura de reacción en la 3ª etapa puede ser a este respecto ≥ 70 °C a ≤ 150 °C y preferentemente ≥ 80 °C a ≤ 135 °C.

De forma ventajosa esta etapa es inmediatamente continua a la 2ª etapa, de modo que se incorpora el óxido de etileno a la mezcla de reacción de la 2ª etapa, tras el final de la reacción con el anhídrido de ácido carboxílico cíclico.

55 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención el compuesto iniciador usado en la 1ª etapa es un poli(oxialquilen)-polioliol con una funcionalidad promedio de $\geq 2,0$ a $\leq 5,0$, un peso molecular numérico medio de ≥ 62 g/mol a ≤ 1000 g/mol y un índice de OH de ≥ 100 mg de KOH/g a ≤ 1860 mg de KOH/g. La

funcionalidad promedio puede ser también $\geq 2,3$ a $\leq 4,0$, el peso molecular numérico medio ≥ 100 g/mol a ≤ 500 g/mol y el índice de OH de 200 mg de KOH/g a ≤ 300 mg de KOH/g. El índice de OH se puede determinar según la norma DIN 53240.

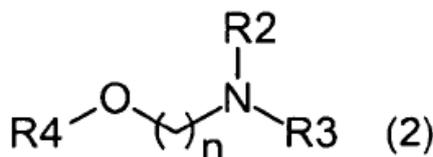
5 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención R1 es, en el epóxido de fórmula general (1), hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo y/o fenilo. Se prefiere a este respecto que R1 sea metilo. Entonces el epóxido usado es óxido de propileno. Igualmente se prefieren mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno, de modo que se obtienen bloques de poliéster mixtos. Se pueden usar también sucesivamente varias mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con distintas relaciones de mezcla.

10 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el catalizador de cianuro bimetálico comprende en la 1ª etapa cinc, cobalto, y terc-butanol. Preferentemente este catalizador comprende adicionalmente ≥ 5 % en peso a ≤ 80 % en peso, referido a la cantidad de catalizador, de un poliéter con un peso molecular numérico medio de ≥ 500 g/mol. La proporción del poliéter puede ser también ≥ 10 % en peso a ≤ 70 % en peso y con especial preferencia ≥ 15 % en peso a ≤ 60 % en peso. Son poliéteres especialmente adecuados por ejemplo polieterpolioles con una funcionalidad OH promedio de 2 a 8 y un peso molecular numérico medio de ≥ 1000 g/mol a ≤ 10000 g/mol y preferentemente de ≥ 1000 g/mol a ≤ 5000 g/mol. Como ejemplo son de citar poli(oxipropilen)polioles, en particular dioles y/o trioles con un peso molecular numérico medio de ≥ 1000 g/mol a ≤ 4000 g/mol.

20 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el anhídrido de ácido carboxílico cíclico usado en la 2ª etapa se selecciona del grupo constituido por anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido de ácido maleico.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el catalizador usado en la 3ª etapa se selecciona del grupo constituido por:

(A) Aminas de fórmula general (2):



25

en la que:

R2 y R3 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R2 y R3 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

n es un número entero de 1 a 10;

30

R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

R4 representa $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R41})(\text{R42})$, donde:

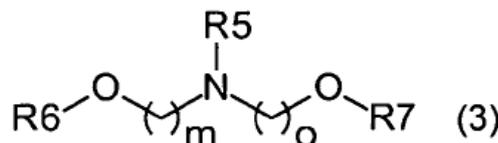
R41 y R42 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R41 y R42 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

35

x es un número entero de 1 a 10;

(B) Aminas de fórmula general (3):



en la que:

R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;

R6 y R7 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo;

m y o son independientemente uno de otro un número entero de 1 a 10;

y/o

5 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

El catalizador que se puede usar opcionalmente en la 2ª etapa del procedimiento se puede seleccionar igualmente de los grupos (A), (B) y/o (C) descritos.

10 Aminas de fórmula general (2) se pueden describir en sentido amplio como aminoalcoholes o sus éteres. Si R4 es hidrógeno entonces los catalizadores se pueden incluir en una matriz de poliuretano, si el polieterpoliol se hace reaccionar con un poliisocianato. Esto es ventajoso para evitar el desprendimiento del catalizador, que en el caso de aminas puede conllevar problemas de olores desventajosos, en la superficie de poliuretano, la denominada problemática del "empañamiento" o de COV (compuestos orgánicos volátiles).

15 Se pueden describir aminas de fórmula general (3) en el sentido más amplio como amino(bis)alcoholes o sus éteres. Si R6 y R7 son hidrógeno, entonces estos catalizadores se pueden incorporar igualmente en una matriz de poliuretano.

Se prefiere que en la amina de fórmula general (2) R2 y R3 sean metilo, R4 sea hidrógeno y n = 2 o bien R2 y R3 sean metilo, R4 es $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ y n = 2. En total resultan también N,N-dimetiletanolamina o bis(2-(dimetilamino)etil)éter.

20 Se prefiere adicionalmente que en la amina de fórmula general (3) R5 sea metilo, R6 y R7 sean hidrógeno, m = 2 y o = 2. En total resulta también N-metildietanolamina.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación molar de anhídrido cíclico con grupos hidroxilo en la 2ª etapa es en el producto que se obtiene en la 1ª etapa $\geq 0,75 : 1$ a $\leq 1,3 : 1$. Preferentemente la relación es $\geq 0,95 : 1$ a $\leq 1,25 : 1$, más preferentemente $\geq 1,02 : 1$ a $\leq 1,15 : 1$.

25 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención el catalizador en la 3ª etapa, que comprende por molécula al menos un átomo de nitrógeno, referido al peso total del preparado de reacción en la 3ª etapa, se encuentra en una proporción de ≥ 500 ppm a ≤ 1500 ppm. La proporción del catalizador puede ser también ≥ 750 ppm a ≤ 1250 ppm. Correspondientemente es igualmente válido usar también un catalizador de este tipo en la 2ª etapa.

30 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención en la 3ª etapa, la relación molar de óxido de etileno con grupos hidroxilo en el producto obtenido en la 1ª etapa es $\geq 0,90 : 1$ a $\leq 5,0 : 1$. La relación puede ser también $\geq 1,0 : 1$ a $\leq 2,0 : 1$ o preferentemente $\geq 1,05 : 1$ a $\leq 1,2 : 1$.

35 Es objetivo de la presente invención adicionalmente un polieterpoliol con grupos terminales hidroxilo primarios que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención y que comprende un bloque de poliéter, un grupo hidroxietilo terminal, así como una unidad diéster que une el bloque de poliéter y el grupo hidroxietilo terminal y en donde la proporción molar en enlaces dobles terminales, referida a los grupos terminales del polieterpoliol, es ≥ 10 miliequivalentes por kg a ≤ 10 miliequivalentes por kg. El polieterpoliol se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención y se obtiene en particular de este modo. Por tanto, para los detalles de su constitución nos remitimos a las realizaciones del procedimiento.

40 El bloque de poliéter puede ser, por ejemplo, sin limitarse a estos, un bloque de óxido de etileno, bloque de óxido de propileno, bloque mixto de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados sobre un alcohol di-, tri-, tetra- o pentahidroxílico y/o una secuencia discrecional de estos bloques. La cantidad de unidades monoméricas en el bloque de poliéter, así por ejemplo la cantidad de unidades de óxido de etileno u óxido de propileno, se puede encontrar en un intervalo de ≥ 10 unidades monoméricas a ≤ 5000 unidades monoméricas, preferentemente de ≥ 50 unidades monoméricas a ≤ 1000 unidades monoméricas.

45 Al bloque de poliéter le sigue una unidad diéster, que se puede atribuir al producto de la reacción de un grupo terminal OH del bloque de poliéter con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico. Con apertura del anillo se forma en primer lugar un hemiéster, que reacciona a continuación con óxido de etileno dando un grupo terminal hidroxietilo. Ejemplos del anhídrido de ácido carboxílico cíclico son anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido de ácido maleico.

50 El polieterpoliol de acuerdo con la invención se caracteriza porque la proporción de enlaces dobles terminales, referida a todos los grupos terminales del polieterpoliol (entendiéndose aquí la totalidad de las moléculas de polieterpoliol) independientemente del peso molecular, se encuentra en el intervalo de ≥ 0 a ≤ 10 miliequivalentes por kg. A todos los efectos prácticos está así libre de grupos terminales insaturados. Estos grupos terminales

5 conducirían a una funcionalidad mínima del poliéter y conllevarían desventajas correspondientes en la preparación de polímeros de poliuretano. Se evitan los enlaces dobles terminales por ejemplo polimerizando el bloque de poliéter mediante catálisis con DMC sobre el alcohol iniciador. Se puede estudiar el polieterpoliol de acuerdo con la invención mediante espectroscopía de RMN ¹H en cuanto a las ausencias de grupos terminales insaturados. Un procedimiento habitual es la determinación de enlaces dobles terminales mediante acetato de mercurio según ISO 17710. El contenido puede ser también ≥ 0 miliequivalentes por kg a ≤ 5 miliequivalentes por kg. Polieterpoliols de acuerdo con la invención pueden presentar además funcionalidades en el intervalo de ≥ 2 a ≤ 6 y pesos moleculares en el intervalo de ≥ 1800 Da a ≤ 20000 Da.

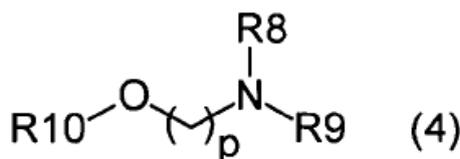
10 En una forma de realización del polieterpoliol de acuerdo con la invención, la proporción molar de grupos hidroxilo primarios es de ≥ 50 % en moles a ≤ 100 % en moles. En esto se tiene que entender la proporción molar de grupos hidroxilo primarios frente a grupos hidroxilo secundarios en el polieterpoliol en total, no referido a una molécula individual. Se puede determinar, por ejemplo, mediante espectroscopía de RMN ¹H. La proporción se puede encontrar también en un intervalo de ≥ 55 % en moles a ≤ 90 % en moles o de ≥ 60 % en moles a ≤ 85 % en moles.

15 En una forma de realización adicional del polieterpoliol de acuerdo con la invención, éste presenta un índice de OH de ≥ 10 mg de KOH/g a ≤ 100 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo se puede determinar en función de la norma DIN 53240 y puede ser también ≥ 15 mg de KOH/g a ≤ 80 mg de KOH/g o ≥ 20 mg de KOH/g ≤ 50 mg de KOH/g.

En una forma de realización adicional del polieterpoliol de acuerdo con la invención, éste presenta un índice de ácido de $\geq 0,01$ mg de KOH/g a ≤ 5 mg de KOH/g. El índice de ácido se puede determinar según la norma DIN 53402 y puede ser también $\geq 0,02$ mg de KOH/g a $\leq 4,9$ mg de KOH/g o de $\geq 0,02$ mg de KOH/g a $\leq 4,8$ mg de KOH/g.

20 Un objetivo adicional de la presente invención es una composición de polieterpoliol que comprende un polieterpoliol de acuerdo con la invención así como adicionalmente:

(A) Aminas de fórmula general (4):



en la que:

25 R8 y R9 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R8 y R9 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

p es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

R10 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

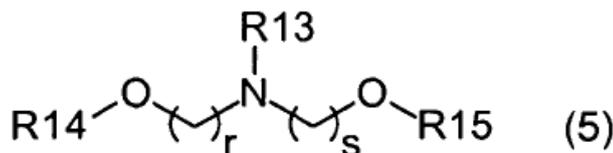
R10 representa $-(\text{CH}_2)_y\text{-N(R11)(R12)}$, donde:

30 R11 y R12 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R11 y R12 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

y es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

(B) Aminas de fórmula general (5):



35

en la que:

R13 es hidrógeno, alquilo o arilo;

R14 y R15 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo;

r y s son independientemente uno de otro un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10; y/o:

(C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

5 Tales compuestos se pueden usar en determinadas variantes también como los denominados catalizadores de expansión, lo que significa que estos catalizan preferentemente la reacción de grupos isocianato con agua con formación de dióxido de carbono, en menor medida también su reacción con grupos hidroxilo con formación de grupos uretano. Por tanto se puede usar esta composición directamente en la preparación de poliuretano. Si están presentes átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff, estos catalizadores pueden estar incorporados en una matriz de poliuretano. Esto reduce el contenido en sustancias orgánicas volátiles en el poliuretano. Se prefieren N,N-dimetiletanolamina, bis(2-(dimetilamino)etil)éter o N-metildietanolamina.

La proporción en peso de estos compuestos (A), (B) y/o (C) puede ser respecto al polioliol de acuerdo con la invención por ejemplo ≥ 10 ppm a ≤ 10000 ppm, preferentemente ≥ 50 ppm a ≤ 5000 ppm y más preferentemente ≥ 100 ppm a ≤ 2000 ppm.

15 Un objetivo adicional de la presente invención es un polímero de poliuretano, que se obtiene de la reacción de un poliisocianato con un polieterpolioliol de acuerdo con la invención, o una composición de polieterpolioliol de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención con el término "polímero de poliuretano" se incluyen también prepolímeros que se pueden obtener de la reacción de un poliisocianato con un poliéter de acuerdo con la invención o una composición de polieterpolioliol de acuerdo con la invención.

20 La presente invención se aclara adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. A este respecto los materiales usados y abreviaturas tienen el significado y suministradores siguientes:

2,2,2-Diazabicyclooctano (DABCO):	Aldrich
N,N-Dimetiletanolamina (DMEA):	Aldrich
Bis(2-(dimetilamino)etil)éter (DMAEE):	Alfa Aesar
25 Trietilamina:	Aldrich
Anhídrido de ácido tetrahidroftálico (THPA):	Aldrich

Los análisis se llevaron a cabo como sigue:

Viscosidad: reómetro MCR 51 de la compañía Anton Paar

30 Determinación de la proporción molar de grupos OH primarios: mediante RMN ^1H (Bruker DPX 400, deuteriocloroformo)

Índice de hidroxilo: según la norma DIN 53240

Índice de ácido: según la norma DIN 53402

1. Preparación de precursores catalizados por DMC:

Precursor A:

35 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 117,6 g de un poli(oxipropileno)triol con un índice de OH de 238 mg de KOH/g y 0,024 g de catalizador de DMC (preparado según el documento EP 0 700 949 A2) en nitrógeno, se calentó a 130 °C y luego se sometió a desorción durante 30 minutos a 10 kPa (0,1 bar) con conducción de nitrógeno. A continuación se dosificaron 682 g de óxido de propileno a 130 °C en el periodo de 3 horas. Después de un tiempo de post-reacción a 130 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente. El índice de OH del producto estaba en 34,1 mg de KOH/g con una viscosidad (25 °C) de 967 mPas.

Precursor B:

45 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 117,6 g de un poli(oxipropileno)triol con un índice de OH de 238 mg de KOH/g y 0,024 g de catalizador de DMC (preparado según el documento EP 0 700 949 A2) en nitrógeno, se calentó a 130 °C y luego se sometió a desorción durante 30 minutos a 10 kPa (0,1 bar) con conducción de nitrógeno. Luego se dosificó a 130 °C en el periodo de 3 horas en primer lugar una mezcla de 504 g de óxido de propileno y 38 g de óxido de etileno, a continuación una mezcla de 53 g de óxido de propileno y 17 g de óxido de

etileno y finalmente una mezcla de 35 g de óxido de propileno y 35 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de post-reacción a 130 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente. El índice de OH del producto estaba en 34,6 mg de KOH/g con una viscosidad (25 °C) de 954 mPas.

5 Precursor C:

En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 117,6 g de un poli(oxipropileno)triol con un índice de OH de 238 mg de KOH/g y 0,024 g de catalizador de DMC (preparado según el documento EP 0 700 949 A2) en nitrógeno, se calentó a 130 °C y luego se sometió a desorción durante 30 minutos a 10 kPa (0,1 bar) con conducción de nitrógeno. Luego se dosificó a 130 °C en el periodo de 3 horas en primer lugar una mezcla de 439 g de óxido de propileno y 33 g de óxido de etileno, luego una mezcla de 53 g de óxido de propileno y 17 g de óxido de etileno, a continuación una mezcla de 35 g de óxido de propileno y 35 g de óxido de etileno y finalmente una mezcla de 21 g de óxido de propileno y 49 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de post-reacción a 130 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente. El índice de OH del producto estaba en 35,3 mg de KOH/g con una viscosidad (25 °C) de 916 mPas.

La tabla 1 siguiente resume los datos para los precursores A, B y C.

		Precursor A	Precursor B	Precursor C
Polioxipropilentiol	[g]	117,6	117,6	117,6
Catalizador de DMC	[g]	0,024	0,024	0,024
Óxido de propileno/etileno	[g / g]	682 / 0	504 / 38	439 / 33
Óxido de propileno/etileno	[g / g]		53 / 17	53 / 17
Óxido de propileno/etileno	[g / g]		33 / 35	33 / 35
Óxido de propileno/etileno	[g / g]			21 / 49
Fracción de óxido de etileno en todo el epóxido usado	[% en peso]	0	15	24
Índice de OH	[mg de KOH/g]	34,1	34,6	35,3
Viscosidad	[mPas, 25 °C]	967	954	916

2. Reacción de precursores catalizados con DMC con anhídridos cíclicos y óxido de etileno con catálisis de amina:

20 Ejemplo 1 (ejemplo comparativo):

En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor A catalizado con DMC, 40,66 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,462 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de trietilamina en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor A era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,42 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor A era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente. El índice de ácido del producto estaba en 23,6 mg de KOH/g con una viscosidad (25 °C) de 4140 mPas. El índice de ácido muy elevado muestra que solamente tuvo lugar una pequeña conversión con óxido de etileno.

Ejemplo 2:

En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor A catalizado con DMC, 40,66 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,462 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de DABCO (trietilendiamina) en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor A era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,42 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor A era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta

presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

	Índice de OH:	28,2 mg de KOH/g
5	Índice de ácido:	2,58 mg de KOH/g
	Viscosidad: (25 °C):	3035 mPas
	Grupos OH primarios:	65 %

Ejemplo 3:

10 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor A catalizado con DMC, 40,66 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,462 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor A era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,42 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor A era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta
15 presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

	Índice de OH:	32,8 mg de KOH/g
	Índice de ácido:	0,04 mg de KOH/g
20	Viscosidad: (25 °C):	2685 mPas
	Grupos OH primarios:	69 %

Ejemplo 4:

25 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor B catalizado con DMC, 37,54 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,459 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B era 1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,74 g de óxido de etileno a 105 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor B era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 105 °C hasta
30 presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

	Índice de OH:	32,8 mg de KOH/g
	Índice de ácido:	0,05 mg de KOH/g
	Viscosidad: (25 °C):	2437 mPas
35	Grupos OH primarios:	73 %

Ejemplo 5:

40 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor B catalizado con DMC, 37,54 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,459 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B era 1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,74 g de óxido de etileno a 145 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor B era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 145 °C hasta
45 presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

	Índice de OH:	32,1 mg de KOH/g
--	---------------	------------------

Índice de ácido:	0,66 mg de KOH/g.
Viscosidad: (25 °C):	2229 mPas
Grupos OH primarios:	69 %

Ejemplo 6:

5 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor B catalizado con DMC, 41,29 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,463 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,74 g de óxido de etileno a 105 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor B era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 105 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

Índice de OH:	32,2 mg de KOH/g
15 Índice de ácido:	0,53 mg de KOH/g
Viscosidad: (25 °C):	2750 mPas
Grupos OH primarios:	74 %

Ejemplo 7:

20 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor B catalizado con DMC, 41,29 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,463 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,74 g de óxido de etileno a 145 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor B era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 145 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

Índice de OH:	28,3 mg de KOH/g
Índice de ácido:	2,84 mg de KOH/g
30 Viscosidad: (25 °C):	2525 mPas
Grupos OH primarios:	66 %

Ejemplo 8:

35 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 400 g del precursor B catalizado con DMC, 41,29 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,463 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 21,74 g de óxido de etileno a 90 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor B era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 90 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

Índice de OH:	28,2 mg de KOH/g
Índice de ácido:	2,41 mg de KOH/g
Viscosidad: (25 °C):	3074 mPas
45 Grupos OH primarios:	75 %

Ejemplo 9:

5 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 200 g del precursor B catalizado con DMC, 20,64 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,232 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 6,0 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor B era 1,1 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

10 Propiedades del producto:

Índice de OH:	24,1 mg de KOH/g
Índice de ácido:	4,75 mg de KOH/g
Viscosidad: (25 °C):	2578 mPas
Grupos OH primarios:	63 %

Ejemplo 10:

20 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 300 g del precursor C catalizado con DMC, 31,59 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,348 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) DABCO (trietilendiamina) en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor C era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 16,63 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor C era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

25 Índice de OH:	33,7 mg de KOH/g
Índice de ácido:	0,23 mg de KOH/g
Viscosidad: (25 °C):	2760 mPas
Grupos OH primarios:	76 %

Ejemplo 11:

30 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 300 g del precursor C catalizado con DMC, 31,59 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,348 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) N,N-dimetiletanolamina en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor C era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 16,63 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de etileno y los grupos hidroxilo del precursor C era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

40 Índice de OH:	34,3 mg de KOH/g
Índice de ácido:	0,12 mg de KOH/g
Viscosidad: (25 °C):	2274 mPas
Grupos OH primarios:	65 %

Ejemplo 12:

45 En un reactor a presión de acero fino de 1 litro se dispusieron 300 g del precursor C catalizado con DMC, 31,59 g de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 0,348 g (1000 ppm, referido a toda la mezcla de reacción) de bis(2-dimetilaminoetil)éter en nitrógeno. La relación molar entre anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor C era 1,1 / 1. Luego se calentó a 125 °C y se agitó durante 3 horas a esta temperatura. A continuación se dosificaron durante un periodo de tiempo de 30 minutos 16,63 g de óxido de etileno a 125 °C al reactor. La relación molar entre el óxido de

ES 2 432 501 T3

etileno y los grupos hidroxilo del precursor C era 2 / 1. Después de un tiempo de post-reacción a 125 °C hasta presión constante en el reactor se separaron por destilación las fracciones volátiles a 90 °C durante 30 minutos a vacío y se enfrió la mezcla de reacción a continuación a temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

5	Índice de OH:	34,6 mg de KOH/g
	Índice de ácido:	0,06 mg de KOH/g
	Viscosidad: (25 °C):	2535 mPas
	Grupos OH primarios:	70 %

La tabla 2 siguiente resume los datos relativos a los ejemplos 1 a 12:

Ejemplo		1 (*)	2	3	4
Polieterpoliol de precursores	Tipo	A	A	A	B
	[g]	400	400	400	400
Anhídrido de ácido carboxílico cíclico	Tipo	THPA	THPA	THPA	THPA
	[g]	40,66	40,66	40,66	37,54
Relación molar de anhídrido con grupos hidroxilo de polieterpoliol	[mol / mol]	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1 / 1
Catalizador	Tipo	NEt ₃	DABCO	DMAEE	DMAEE
	[g]	0,462	0,462	0,462	0,459
Óxido de etileno	[g]	21,42	21,42	21,42	21,74
Relación molar de óxido de etileno con grupos hidroxilo de polieterpoliol	[mol / mol]	2 / 1	2 / 1	2 / 1	2 / 1
Tiempo de dosificación de óxido de etileno	[min]	30	30	30	30
Temperatura de dosificación	[°C]	125	125	125	105
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	n.d.	28,2	32,8	32,8
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	23,6	2,58	0,04	0,05
Viscosidad	[mPas, 25 °C]	4140	3035	2685	2437
Grupos hidroxilo, primarios	[% en mol]	n.d.	65	69	73

10 (*): ejemplo comparativo

Ejemplo		5	6	7	8
Polieterpoliol de precursores	Tipo	B	B	B	B
	[g]	400	400	400	400
Anhídrido de ácido carboxílico cíclico	Tipo	THPA	THPA	THPA	THPA
	[g]	37,54	41,29	41,29	41,29
Relación molar de anhídrido con grupos hidroxilo de polieterpoliol	[mol / mol]	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1

ES 2 432 501 T3

(continuación)

Ejemplo		5	6	7	8
Catalizador	Tipo	DMAEE	DMAEE	DMAEE	DMAEE
	[g]	0,459	0,463	0,459	0,463
Óxido de etileno	[g]	21,74	21,74	21,74	21,74
Relación molar de óxido de etileno con grupos hidroxilo de polieterpoliol	[mol / mol]	2 / 1	2 / 1	2 / 1	2 / 1
Tiempo de dosificación de óxido de etileno	[min]	30	30	30	30
Temperatura de dosificación	[°C]	145	105	145	90
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	32,1	32,2	28,3	28,2
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	0,66	0,53	2,84	2,41
Viscosidad	[mPas, 25 °C]	2229	2750	2525	3074
Grupos hidroxilo, primarios	[% en mol]	69	74	66	75

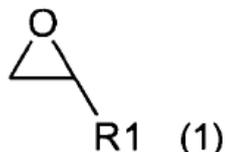
Ejemplo		9	10	11	12
Polieterpoliol de precursores	Tipo	B	C	C	C
	[g]	200	300	300	300
Anhídrido de ácido carboxílico cíclico	Tipo	THPA	THPA	THPA	THPA
	[g]	20,64	31,59	31,59	31,59
Relación molar de anhídrido con grupos hidroxilo de polieterpoliol	[mol / mol]	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1	1,1 / 1
Catalizador	Tipo	DMAEE	DMAEE	DMAEE	DMAEE
	[g]	0,232	0,348	0,348	0,348
Óxido de etileno	[g]	6	16,63	16,63	16,63
Relación molar de óxido de etileno con grupos hidroxilo de polieterpoliol	[mol / mol]	1,1 / 1	2 / 1	2 / 1	2 / 1
Tiempo de dosificación de óxido de etileno	[min]	30	30	30	30
Temperatura de dosificación	[°C]	125	125	125	125
Índice de hidroxilo	[mg de KOH/g]	24,1	33,7	34,3	34,6
Índice de ácido	[mg de KOH/g]	4,75	0,23	0,12	0,06
Viscosidad	[mPas, 25 °C]	2578	2760	2274	2535
Grupos hidroxilo, primarios	[% en mol]	63	76	65	70

- 5 Dados los muy bajos índices de ácido en los productos finales de los ejemplos de acuerdo con la invención se puede apreciar que apenas han reaccionado grupos carboxilo libres, que se generan tras la apertura del anhídrido cíclico, con óxido de etileno. Una comparación de los índices de hidroxilo de los productos finales y de los poliéteres precursores A, B y C usados al comienzo muestra además que tiene lugar un pequeño aumento del peso molecular de los precursores A, B y C mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Finalmente se puede apreciar en los resultados que se obtuvieron respectivamente grupos terminales primarios en una proporción por encima de 50 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir polieterpolioles que tienen grupos hidroxilo terminales primarios, que comprende las siguientes etapas:

5 1. Reacción de un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno activos con un epóxido de fórmula general (1):



en la que R1 representa hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo y con la condición de que ≥ 0 % en peso a ≤ 30 % en peso, referido a la cantidad total del epóxido (1) usado, sea óxido de etileno,

10 en la que la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico y en la que el producto bruto de esta reacción no sufre purificación adicional alguna con excepción de una posible etapa de destilación;

2. Reacción del producto obtenido en la 1ª etapa con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; y

15 3. Reacción del producto obtenido en la 2ª etapa con óxido de etileno en presencia de un catalizador que comprende por molécula al menos un átomo de nitrógeno, excluyéndose aminas terciarias sustituidas idénticamente, no cíclicas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que el compuesto iniciador usado en la 1ª etapa es un poli(oxialquilen)-poliol con una funcionalidad promedio de $\geq 2,0$ a $\leq 5,0$, una masa molecular numérica media de ≥ 62 g/mol a ≤ 1000 g/mol y un índice de OH ≥ 100 mg de KOH/g a ≤ 1860 mg de KOH/g.

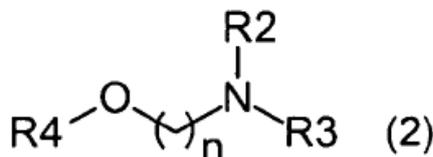
20 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que en el epóxido de fórmula general (1) R1 es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo y/o fenilo.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que el catalizador de cianuro bimetálico en la 1ª etapa comprende cinc, cobalto y terc-butanol.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que el anhídrido de ácido carboxílico cíclico usado en la 2ª etapa se selecciona del grupo que comprende anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahydroftálico, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido de ácido maleico.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que el catalizador usado en la 3ª etapa se selecciona del grupo que comprende:

(A) Aminas de fórmula general (2):



30 en la que:

R2 y R3 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R2 y R3 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

n es un número entero de 1 a 10;

R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

35 R4 representa $-(CH_2)_x-N(R41)(R42)$, donde:

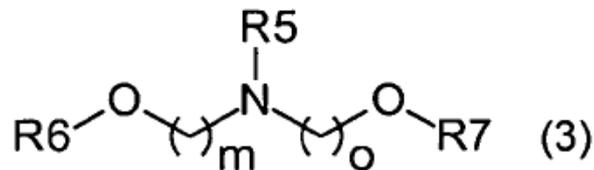
R41 y R42 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R41 y R42 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o

aromático;

x es un número entero de 1 a 10;

(B) Aminas de fórmula general (3):



5 en la que

R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;

R6 y R7 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo;

m y o son independientemente uno de otro un número entero de 1 a 10;

y/o

10 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquibencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que en la 2ª etapa, la relación molar de anhídrido cíclico respecto a grupos hidroxilo en el producto obtenido en la 1ª etapa es de $\geq 0,75:1$ a $\leq 1,3:1$.

15 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que, en la 3ª etapa, la proporción presente del catalizador que comprende al menos un átomo de nitrógeno por molécula es de ≥ 500 ppm a ≤ 1500 ppm, referida a la masa total de la mezcla de reacción en las etapas 2 y 3.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en la que, en la 3ª etapa, la relación molar de óxido de etileno con grupos hidroxilo en el producto obtenido en la 1ª etapa es $\geq 0,90:1$ a $\leq 5,0:1$.

20 10. Polieterpolioles con grupos terminales hidroxilo primarios, obtenibles mediante un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende un bloque de poliéter, un grupo hidroxietilo terminal y también una unidad diéster que une el bloque de poliéter y el grupo hidroxietilo terminal y donde la proporción molar de enlaces dobles terminales, referida a todos los grupos terminales del polieterpoliol es ≥ 0 miliequivalentes por kg a ≤ 10 miliequivalentes por kg.

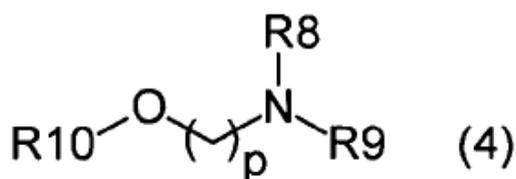
25 11. Polieterpoliol según la reivindicación 10, en el que la proporción molar de grupos hidroxilo primarios es de ≥ 50 % en moles a ≤ 100 % en moles.

12. Polieterpoliol según la reivindicación 10 con un índice de OH de ≥ 10 mg de KOH/g a ≤ 100 mg de KOH/g.

13. Polieterpoliol según la reivindicación 10 con un índice de ácido de $\geq 0,01$ mg de KOH/g a ≤ 5 mg de KOH/g.

14. Composición de polieterpoliol que comprende un polieterpoliol según la reivindicación 10 y además :

(A) Aminas de fórmula general (4):



30

en la que:

R8 y R9 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

R8 y R9 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

35 p es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

R10 es hidrógeno, alquilo o arilo; o

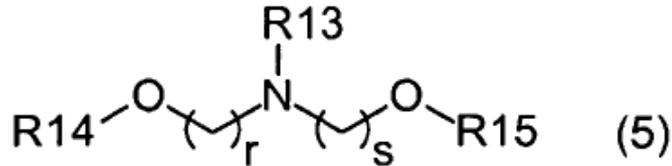
R10 representa $-(CH_2)_y-N(R11)(R12)$, donde:

R11 y R12 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo; o

5 R11 y R12 forman, junto con el átomo de N que los porta, un heterociclo alifático, insaturado o aromático;

y es un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

(B) Aminas de fórmula general (5):



en la que:

10 R13 es hidrógeno, alquilo o arilo;

R14 y R15 son independientemente uno de otro hidrógeno, alquilo o arilo;

r y s son independientemente uno de otro un número entero de 1 a 10, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

y/o:

15 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquilbencilamina, dimetilpiperazina, 2,2'-dimorfolinildietiléter y/o piridina.

15. Polímero de poliuretano obtenible a partir de la reacción de un poliisocianato con un polieterpoliol según la reivindicación 10 o de una composición de polieterpoliol según la reivindicación 14.