

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 463 967**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/44</b>	(2006.01)	<b>C08L 69/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)	<b>C08L 75/12</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/50</b>	(2006.01)	<b>C09D 175/04</b>	(2006.01)
<b>C08G 71/04</b>	(2006.01)		
<b>C08G 64/34</b>	(2006.01)		
<b>C08G 65/26</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/46</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)		
<b>C08G 64/42</b>	(2006.01)		
<b>C08G 65/333</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2011 E 11743458 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2591036**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de mezclas de polioles**

30 Prioridad:

**05.07.2010 DE 102010030950**

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

**29.05.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WAMPRECHT, CHRISTIAN y  
GÜRTLER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 463 967 T3

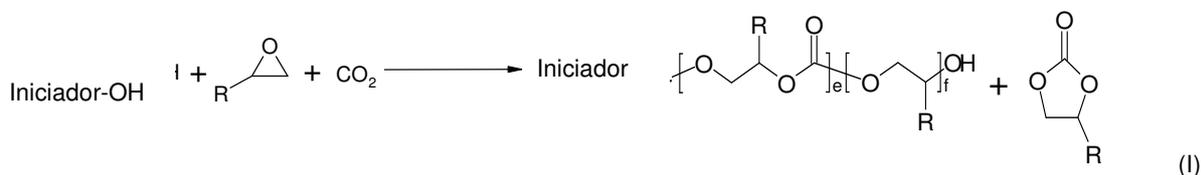
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 mezclas de polioles

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de polioles que comprenden polioletercarbonatos y polioles que contienen grupos uretano y a un procedimiento para la preparación de poliuretano a partir de estas mezclas.

La preparación de polioletercarbonatos por adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras H-funcionales (iniciadores) se ha investigado intensivamente durante más de 40 años (Inoue y cols., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción se muestra en forma de diagrama en el esquema (I), en el que R representa un radical orgánico, tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales puede comprender también heteroátomos, tales como, por ejemplo, O, S, Si etc. y en la que e y f representan un número entero y en la que el producto mostrado como el polioletercarbonato en el esquema (I) es para entenderse simplemente como que significa que los bloques con la estructura mostrada pueden encontrarse en principio en el polioletercarbonato obtenido, pero la secuencia, número y longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no se limita al polioletercarbonato mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, dado que la reacción representa la conversión de un gas de invernadero, tal como CO<sub>2</sub>, en un polímero. El carbonato cíclico (por ejemplo para carbonato de propileno R = CH<sub>3</sub>) mostrado en la fórmula (I) se forma como un producto adicional.



En esta preparación de polioletercarbonatos, se produce por consiguiente la formación de carbonatos cíclicos indeseados, tales como por ejemplo carbonato de propileno (documentos WO 2004/087788 A1, WO 2006/103212 A1). Estos carbonatos cíclicos se retiran convencionalmente por destilación, debido a que tienen un efecto adverso en las reacciones siguientes de los polioletercarbonatos resultantes con por ejemplo poliisocianatos, por ejemplo debido a que no contienen ningún grupo que sea reactivo con isocianatos. La retirada de los carbonatos cíclicos por destilación tiene la desventaja de que esto significa un gasto considerable en el procedimiento (energía, tiempo, etc.). La retirada de los carbonatos cíclicos se acompaña además por el hecho de que una parte de las materias primas empleadas se pierde para la reacción adicional con isocianatos.

Fue por lo tanto un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento que no tuviera estas desventajas. En particular, la pérdida de estos carbonatos cíclicos como materias primas para la reacción adicional con isocianatos y la etapa de destilación deberían evitarse.

Por lo tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de mezclas de polioles que comprenden polioletercarbonatos y polioles que contienen grupos uretano, caracterizado porque

(i) en una primera etapa uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono se adicionan a una o más sustancias iniciadoras H-funcionales en presencia de al menos un catalizador de DCM ("copolimerización") y

(ii) en una segunda etapa se añade al menos una sustancia aminofuncional a la mezcla en bruto formada en la etapa (i).

En la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención, el carbonato cíclico formado como un subproducto en la copolimerización de óxido de alquileo y CO<sub>2</sub> se hace reaccionar con la sustancia aminofuncional, dando como resultado esta reacción un polioliol B) que contiene grupos uretano, que así está presente en una mezcla con el polioletercarbonato A). Se obtiene así por el procedimiento de acuerdo con la invención sin etapas de procesamiento (tales como, por ejemplo, destilación) una mezcla de polioles que comprende polioletercarbonato A) y polioliol B) que contiene grupos uretano.

Como la sustancia aminofuncional se emplean, por ejemplo, las mezclas en bruto disponibles industrialmente de aminas, diaminas y/o compuestos de amino, que adicionalmente pueden comprender también grupos hidroxilo.

El procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja de que a partir de la mezcla que comprende carbonato cíclico indeseado y que resulta de la copolimerización, se obtienen materias primas de polioles valiosos en la segunda etapa (ii), de forma que el producto resultante se puede usar en la reacción adicional dando productos refinados, tal como por ejemplo con isocianatos dando poliuretanos, sin etapas de separación adicionales (tales como, por ejemplo, por destilación). Los productos (mezclas de polioles) obtenidos por el procedimiento de acuerdo con la invención son por lo tanto materias primas valiosas para la preparación de poliuretanos (tales como, por ejemplo, espumas de poliuretano, plásticos de poliuretano, poliuretanos termoplásticos, dispersiones de poliuretano,

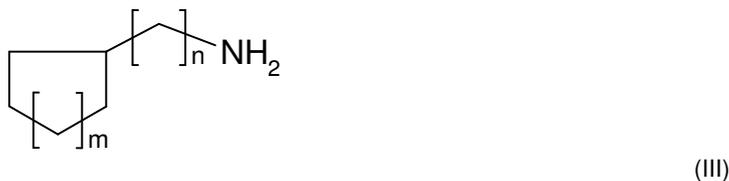
lacas de poliuretano, adhesivos de poliuretano y selladores de poliuretano).

Una realización preferente de la invención es un procedimiento para la preparación de poliuretanos caracterizado porque

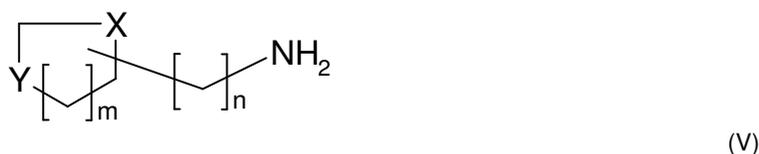
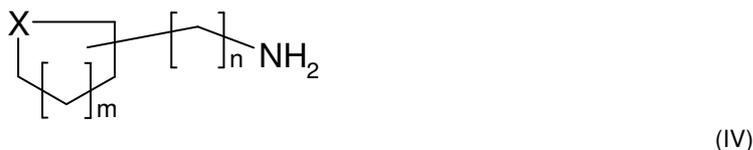
- 5 (i) en una primera etapa uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono se adicionan a una o más sustancias iniciadoras H-funcionales en presencia de al menos un catalizador de DCM ("copolimerización"),
- (ii) en una segunda etapa se añade al menos una sustancia aminofuncional a la mezcla en bruto formada en la etapa (i) y
- (iii) la mezcla de polioles que resulta de la etapa (ii) se hace reaccionar con di- y/o poliisocianato.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento simple y elegante para eliminar carbonato cíclico de productos de copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono sin destilación u otras etapas de procesamiento, convirtiéndose este carbonato cíclico en un producto secundario que es adecuado para procesamiento con isocianato para dar poliuretano. Esto se lleva a cabo por reacción del carbonato cíclico presente en la mezcla junto con poliolcarbonatos con una o más sustancias aminofuncionales (tales como, por ejemplo, aminas primarias y/o secundarias).

15 Sustancias aminofuncionales en el contexto de la invención son, por ejemplo, aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas y/o heterocíclicas, tales como, por ejemplo, aquellas de acuerdo con las fórmulas (II), (III), (IV) y (V)



20



25 en las que

n representa un número de 0 a 17,

m indica un número de 0 a 8, preferentemente 1 o 2 y

X e Y independientemente uno de otro representan NH, O o S.

30 Las sustancias aminofuncionales que se emplean son, preferentemente, monoaminas primarias (tales como, por ejemplo, metilamina, etilamina, 1-propilamina, 1-etilpropilamina, 1-butilamina, 1-hexilamina, 2-etilhexilamina,

ciclopentilamina, ciclohexilamina, 2-metilciclohexilamina, 4-metilciclohexilamina, ciclooctilamina, 1-octilamina, 1-decilamina, 1-dodecilamina, 1-octadecilamina; N-(3-aminopropil)-2-pirrolidinona, 1-aminopirrolidina, 1-aminopiperidina, 1-amino-4-metilpiperazina, 4-(2-aminoetil)-morfolina, 1-(2-aminoetil)-piperidina, 1-(2-aminoetil)-pirrolidina, 2-(2-aminoetil)-tiofeno, 4-(2-aminoetil)-piridina y poliéter-aminas (tales como por ejemplo la serie de Jeffamine<sup>®</sup> M, por ejemplo Jeffamine<sup>®</sup> M-600 o Jeffamine<sup>®</sup> M-1000 de Huntsman) y/o monoaminas secundarias (tales como por ejemplo N-etilmetilamina, N-ciclohexilmetilamina; etilenoimina, pirrolidina, 4,5-dihidropirazol, oxazolano, piperidina) y/o diaminas con grupos amino primarios y/o secundarios (tales como por ejemplo 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-bis-(metilamino)-etano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, 1,2-diaminociclohexano, 4,4'-diaminodociclohexilmetano, isoforonadiamina, piperazina, 3-aminopirrolidina, 2-(aminometil)-piperidina, 4-(aminometil)-piperidina, 3-aminopiperidina, 4-aminopiperidina, 2-aminometilpiperidina, 4-aminometilpiperidina, 2-aminometilpirrolidina, piperazina; poliéter-diaminas, tales como por ejemplo la serie de Jeffamine<sup>®</sup> D, por ejemplo Jeffamine<sup>®</sup> D-230, Jeffamine<sup>®</sup> D-400, Jeffamine<sup>®</sup> D-2000, Jeffamine<sup>®</sup> D-4000; triaminas alifáticas y cicloalifáticas con grupos amino primarios y/o secundarios, tales como por ejemplo triaminononano (4-aminometil-1,8-octanodiamina); poliéter-aminas, tales como serie de Jeffamine<sup>®</sup> T, por ejemplo Jeffamine<sup>®</sup> T-403, Jeffamine<sup>®</sup> T-3000, Jeffamine<sup>®</sup> T-5000) y/o aminas hidroxifuncionales con grupos amino primarios o secundarios (tales como por ejemplo 2-aminoetanol, 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-1-butanol, 4-(2-hidroxietyl)-piperidina, 4-(2-hidroxietyl)-piperazina, 2-aminociclohexanol, 4-aminociclohexanol, 2-aminociclopentanol, dietanolamina, bis-(2-hidroxiopropil)-amina).

Sustancias aminofuncionales que se emplean con particular preferencia son monoaminas hidroxifuncionales con un grupo amino primario o secundario (tales como, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-1-butanol, 4-(2-hidroxietyl)-piperidina, 4-(2-hidroxietyl)-piperazina, 2-aminociclohexanol, 4-aminociclohexanol, 2-aminociclopentanol, dietanolamina, bis-(2-hidroxiopropil)-amina) y/o diaminas con grupos amino primarios y/o secundarios (tales como, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-bis-(metilamino)-etano, 1,3-diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, 1,2-diaminociclohexano, 4,4'-diaminodociclohexilmetano, isoforonadiamina, piperazina, 3-aminopirrolidina, 2-(aminometil)-piperidina, 4-(aminometil)-piperidina, 3-aminopiperidina, 4-aminopiperidina, 2-aminometilpiperidina, 4-aminometilpiperidina, 2-aminometilpirrolidina, piperazina; poliéter-diaminas). Estas pueden ser tanto sustancias con grupos amino primarios como aquellas con grupos amino secundarios. Si se emplean las sustancias con grupos amino secundarios, dan como resultado polioles B) hidroxifuncionales que contienen grupos uretano con grupos uretano sustituidos, lo que tiene un efecto sorprendentemente ventajoso en una viscosidad baja de las mezclas de polioles resultantes. Compuestos aminofuncionales muy particularmente preferentes son así monoaminas hidroxifuncionales con un grupo amino secundario (tal como, por ejemplo, dietanolamina).

En una realización preferente del procedimiento de la presente invención, la etapa (iii) se lleva a cabo en menos de 12 horas, preferentemente en menos de 1 hora después de la etapa (i).

El procedimiento de acuerdo con la etapa (i) para la preparación de polioletercarbonatos por adición de uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o más sustancias iniciadoras H-funcionales en presencia de al menos un catalizador de DMC ("copolimerización") se conoce por la técnica anterior (por ejemplo los documentos WO-A 2004/087788, WO-A 2006/103212, WO-A 2008/013731, US 4.826.953, WO-A 2008/092767). En esta copolimerización, se puede formar en general hasta el 30 % en peso de carbonato cíclico (por ejemplo dependiendo del catalizador particular elegido).

La preparación de polioletercarbonato de acuerdo con la etapa (i) se lleva a cabo, por ejemplo, por un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos a partir de una o más sustancias iniciadoras H-funcionales, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC, caracterizado porque

(α) la sustancia iniciadora H-funcional o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales se introduce inicialmente dentro del recipiente de reacción y dado el caso se eliminan agua y/o otros compuestos fácilmente volátiles por temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora H-funcional o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales antes o después del secado,

(β) para la activación, una cantidad parcial (basada en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo se añade a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo realizarse esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub> y esperándose entonces en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que aparece debido a la reacción química exotérmica subsiguiente y/o una caída en la presión en el reactor y pudiendo realizarse también la etapa (β) para la activación varias veces,

(γ) se añaden a la mezcla que resulta de la etapa (β) uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono, pudiendo ser los óxidos de alquileo empleados en la etapa (γ) idénticos a o diferentes de los óxidos de alquileo empleados en la etapa (β).

Se llama activación en el contexto de la invención a una etapa en la que una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, se añade al catalizador de DMC y la adición del compuesto de óxido de alquileo se interrumpe entonces, observándose un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de presión en el reactor debido a una reacción química exotérmica subsiguiente. La etapa del procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC hasta el punto caliente. En general puede preceder a la etapa de activación una etapa para secar el catalizador de DMC y dado el caso el iniciador por temperatura elevada y/o presión reducida, no siendo esta etapa de secado parte de la etapa de activación en el contexto de la presente invención.

Generalmente, para el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono. Los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más compuestos elegidos del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, 2,3-óxido de buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poliepoxiadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epiclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol, tales como, por ejemplo, éter metilglicidílico, éter etilglicidílico, éter 2-etilhexilglicidílico, éter alilglicidílico, metacrilato de glicidilo y alcoxisilanos epóxido-funcionales, tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, se emplean como óxidos de alquileo óxido de etileno y/o óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como sustancia iniciadora H-funcional se pueden emplear compuestos con átomos de H que son activos para la alcoxilación. Son grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos, por ejemplo, -OH, -NH<sub>2</sub> (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO<sub>2</sub>H y se prefieren -OH y -NH<sub>2</sub> y se prefiere particularmente -OH. Como sustancia iniciadora H-funcional se emplea, por ejemplo, uno o más compuestos elegidos del grupo constituido por agua, alcoholes mono o polifuncionales, tioles polifuncionales, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxieésteres, poliolésteres, poliolésteres, polioleterésteres, polioletercarbonatos, poliolcarbonatos, polietileniminas, polieteramias (por ejemplo las así llamadas Jeffamine<sup>®</sup> de Huntsman, tales como por ejemplo D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como por ejemplo polietaramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF<sup>®</sup> de BASF, tales como por ejemplo PolyTHF<sup>®</sup> 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuraminas (producto politetrahidrofuramina 1700 de BASF), politolésteres, poliolacrilatos, aceite de ricino, el mono- o diglicérido del ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, los mono-, di- o triglicéridos de ácidos grasos químicamente modificados y los ésteres de ácidos grasos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> que comprenden en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, los ésteres de ácidos grasos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> que comprenden en promedio al menos 2 grupos OH por molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance<sup>®</sup> (BASF SE), tipos de Merginol<sup>®</sup> (Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol<sup>®</sup> (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos de Soyol<sup>®</sup>TM (USSC Co.).

Como compuestos iniciadores monofuncionales se pueden emplear alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se consideran: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Como tioles monofuncionales se pueden usar: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se pueden mencionar: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Son alcoholes polifuncionales adecuados como sustancias iniciadoras H-funcionales, por ejemplo, alcoholes difuncionales (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tales como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como, por ejemplo 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trifuncionales (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrafuncionales (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular aceite de ricino) y todos los productos de modificación de estos alcoholes

anteriormente mencionados con diversas cantidades de  $\epsilon$ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales pueden elegirse también de la clase de sustancias de poliésteres, en particular aquellas con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 100 a 4.000 g/mol. Se prefieren poliésteres que se forman a partir de unidades de óxido de etileno y de óxido de propileno recurrentes, preferentemente con un contenido del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, particularmente preferente con un contenido del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. Estos pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente o copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno. Son poliésteres adecuados formados a partir de unidades de óxido de propileno o de óxido de etileno recurrentes, por ejemplo, los Desmophen<sup>®</sup>, Acclaim<sup>®</sup>, Arcol<sup>®</sup>, Baycoll<sup>®</sup>, Bayfill<sup>®</sup>, Bayflex<sup>®</sup>, Baygal<sup>®</sup>, PET<sup>®</sup> y poliésteres de Bayer MaterialScience AG (tales como por ejemplo Desmophen<sup>®</sup> 3600Z, Desmophen<sup>®</sup> 1900U, Acclaim<sup>®</sup> Polyol 2200, Acclaim<sup>®</sup> Polyol 4000I, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1004, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1010, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1030, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1070, Baycoll<sup>®</sup> BD 1110, Bayfill<sup>®</sup> VPPU 0789, Baygal<sup>®</sup> K55, PET<sup>®</sup> 1004, Polyether<sup>®</sup> S180). Otros homo-poli(óxidos de etileno) adecuados son, por ejemplo, las marcas de Pluriol<sup>®</sup> E de BASF SE, homo-poli(óxidos de propileno) adecuados son, por ejemplo, las marcas de Pluriol<sup>®</sup> P de BASF SE y copolímeros de óxido de etileno y de óxido de propileno mixtos adecuados son, por ejemplo, las marcas Pluronic<sup>®</sup> PE o Pluriol<sup>®</sup> RPE de BASF SE.

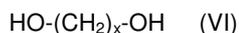
Las sustancias iniciadoras H-funcionales pueden elegirse también de la clase de sustancias de poliésteres, en particular aquellas con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 200 a 4.500 g/mol. Como poliésteres se emplean poliésteres al menos difuncionales. Los poliésteres están constituidos preferentemente por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácido se emplean por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezcla de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si como componente alcohol se emplean poliésteres difuncionales o polifuncionales, se obtienen poliolesterésteres que pueden asimismo servir como sustancias iniciadoras para la preparación de los poliolestercarbonatos. Preferentemente, para la preparación de los polioles de poliolesterésteres se emplean los poliésteres con  $M_n = 150$  a 2.000 g/mol.

Además, como sustancias iniciadoras H-funcionales pueden emplearse polidiolcarbonatos, en particular aquellos con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo desde 150 hasta 4.500 g/mol, preferentemente 500 a 2.500, que se preparan, por ejemplo, por reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliésteres o poliésteres. Ejemplos de policarbonatos se encuentran por ejemplo en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, como polidiolcarbonatos se pueden usar los tipos de Desmophen<sup>®</sup> C de Bayer MaterialScience AG, tales como por ejemplo Desmophen<sup>®</sup> C 1100 o Desmophen<sup>®</sup> C 2200.

En una realización adicional de la invención, se pueden emplear poliolestercarbonatos como sustancias iniciadoras H-funcionales. En particular, se emplean los poliolestercarbonatos que son obtenibles por los procedimientos de acuerdo con la invención descritos aquí. Estos poliolestercarbonatos empleados como sustancias iniciadoras H-funcionales se prepararon de antemano para esto en una etapa de reacción aparte.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales tienen en general una funcionalidad (es decir número de átomos de H por molécula que son activos para la polimerización) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras H-funcionales se emplean bien individualmente o bien como una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales preferentes son alcoholes de la fórmula general (VI)



en la que  $x$  es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de alcoholes de acuerdo con la fórmula (VI) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Sustancias iniciadoras H-funcionales preferentes adicionales son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (VI) con  $\epsilon$ -caprolactona, por ejemplo productos de reacción de trimetilolpropano con  $\epsilon$ -caprolactona, productos de reacción de glicerol con  $\epsilon$ -caprolactona y productos de reacción de pentaeritritol con  $\epsilon$ -caprolactona. Además, preferentemente se emplean como sustancias iniciadoras H-funcionales agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y poliésteres formados a partir de unidades de poli(óxido de alquileno) recurrentes.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales son con particular preferencia uno o más compuestos elegidos del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, poliésteres di- y trifuncionales, en los que el poliéster está constituido por una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional y óxido de propileno o una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional, óxido de propileno y óxido de etileno. Los poliésteres tienen preferentemente un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 62 a 4.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3 y en particular un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 62 a 3.000 g/mol y una funcionalidad

de 2 a 3.

La preparación de los polioletercarbonatos se lleva a cabo por adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H-funcionales. En el contexto de la invención, "H-funcional" se entiende como que significa el número de átomos de H por molécula del compuesto de partida que son activos para la alcoxilación.

5 Los catalizadores de DMC se conocen básicamente por la técnica anterior (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores de DMC, que se describen por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649 tienen una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y hacen posible la preparación de polioléteres a concentraciones de catalizadores muy bajas (25 ppm o menos), de tal forma que en general separar el catalizador del producto finalizado ya no es necesario. Los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando de formación de complejos orgánico (por ejemplo terc-butanol), también contienen un poliéter con un peso molecular promedio en número de más de 500 g/mol, son un ejemplo típico.

15 Los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención se obtienen, por ejemplo, por un procedimiento en el que

(i) en la primera etapa una solución acuosa de una sal metálica se hace reaccionar con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos de formación de complejos orgánicos, por ejemplo de un éter o alcohol,

20 (ii) en la segunda etapa el sólido se separa por técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración) de la suspensión obtenida en (i),

(iii) si es apropiado, en una tercera etapa el sólido que se ha aislado se lava con una solución acuosa de un ligando de formación de complejos orgánicos (por ejemplo por resuspensión y nuevo aislamiento subsiguiente por filtración y centrifugación),

25 (iv) el sólido obtenido, dado el caso después de pulverización, se seca subsiguientemente a temperaturas de en general 20-120 °C y a presiones de en general 10 pascales (0,1 mbar) a presión normal (101300 pascales (1013 mbar)),

30 y en el que en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa), se añaden uno o más ligandos de formación de complejos orgánicos, preferentemente en exceso (en base al compuesto de cianuro bimetálico) y dado el caso se añaden otros componentes de formación de complejos.

35 Los compuestos de cianuro bimetálico contenidos en el catalizador de DMC de acuerdo con la invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua. Por ejemplo, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, en base a la sal de cianuro metálico, tal como, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y se añaden después a la suspensión formada dimetoxietano (glima) o *terc*-butanol (preferentemente en exceso, en base a hexacianocobaltato de cinc).

40 Ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También se pueden emplear mezclas de diversas sales metálicas.

Ejemplos de sales de cianuro metálicas adecuadas son hexacianocobaltato (III) de sodio, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio y hexacianocobaltato de litio (III).

45 Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados a) son hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Ejemplos adicionales de compuestos de cianuro bimetálico adecuados se encuentran por ejemplo en el documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29-66). Se usa de forma particularmente preferente hexacianocobaltato (III) de cinc.

50 La reacción de la mezcla en bruto que resulta de la etapa (i) con al menos una sustancia aminofuncional se lleva a cabo por ejemplo después de la determinación del contenido de carbonato cíclico en la mezcla en bruto. Preferentemente, se determina el contenido de carbonato cíclico en la mezcla obtenida en la etapa (i) y en la etapa (ii) la sustancia aminofuncional se emplea en una proporción molar de sustancia aminofuncional frente a carbonato cíclico de 1,5:1,0 a 0,5:1,0, particularmente preferente de 1,1:1,0 a 0,9:1,0.

En la reacción de acuerdo con la etapa (ii), se lleva a cabo una reacción del carbonato cíclico con la sustancia aminofuncional. La reacción de acuerdo con la etapa (ii) se lleva a cabo, por ejemplo, a temperaturas de entre 0 y

150 °C, preferentemente 10 a 140 °C, particularmente preferente 20 a 130 °C y muy particularmente preferente 30 a 120 °C. El curso de la reacción puede someterse a seguimiento fácilmente por medio de espectroscopia de infrarrojos y de valoración del índice de amina. En este contexto, la intensidad de la banda de carbonilo del carbonato cíclico a aproximadamente 1800 cm<sup>-1</sup> desaparece en el curso de la reacción y el índice de amina de la mezcla de reacción cae según progresa la reacción de la sustancia aminofuncional empleada con el carbonato cíclico. La banda de carbonilo del polioletercarbonato (1740-1750 cm<sup>-1</sup>) permanece virtualmente inalterada en el curso de la reacción.

Mediante la elección de la sustancia aminofuncional empleada o el uso de mezclas de dos o más sustancias aminofuncionales, en la reacción del carbonato cíclico con estas sustancias aminofuncionales se puede controlar el número de grupos que son reactivos con grupos isocianato por molécula del poliol B) que contiene grupos uretano formados. Por ejemplo, a partir de la reacción de carbonato cíclico con

a) sustancia aminofuncional = amina primaria que tiene un grupo hidroxilo por molécula (tal como, por ejemplo, 2-aminoetanol): da como resultado polioles B) que contienen grupos uretano que tienen 2 grupos hidroxilo por molécula,

b) sustancia aminofuncional = amina secundaria que tiene dos grupos hidroxilo por molécula (tal como, por ejemplo, dietanolamina): da como resultado polioles B) que contienen grupos uretano que tienen 3 grupos hidroxilo por molécula.

Con particular preferencia, los polioles B) que contienen grupos uretano de las mezclas de polioles de acuerdo con la invención tienen 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula y índices de OH de 90 a 815 mg de KOH/g. Con particular preferencia, los polioles B) que contienen grupos uretano tienen 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula y índices de OH de 340 a 815 mg de KOH/g. Con muy particular preferencia, los polioles B) que contienen grupos uretano tienen 2 a 3 grupos hidroxilo por molécula e índices de OH de 680 a 815 mg de KOH/g.

Los polioletercarbonatos A) de las mezclas de polioles de acuerdo con la invención tienen pesos moleculares promedio en número de 500 a 10.000 Da, preferentemente de 500 a 8.000 Da, de forma particularmente preferente de 500 a 6.000 Da y de forma muy particularmente preferente de 500 a 4.000 Da. El número de grupos hidroxilo por molécula (funcionalidad) del polioletercarbonato A) es en general de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6, de forma particularmente preferente de 2 a 4 y de forma muy particularmente preferente de 2 a 3.

Las mezclas de polioles de acuerdo con la invención que resultan de la etapa (ii) se obtienen en general en forma de mezclas transparentes a ligeramente turbias que comprenden polioletercarbonatos A) y polioles B) que contienen grupos uretano. Estas mezclas de acuerdo con la invención son materias primas para la preparación de poliuretanos (tales como, por ejemplo, espumas de poliuretano, plásticos de poliuretano, poliuretanos termoplásticos, dispersiones de poliuretano, lacas de poliuretano, adhesivos de poliuretano y sellantes de poliuretano).

La reacción de acuerdo con la etapa (iii) de la mezcla de polioles que resulta de la etapa (ii) con di- o poliisocianato se lleva a cabo por procedimientos conocidos por sí mismos. En este contexto, la mezcla de polioles que resulta de la etapa (ii) se puede emplear tanto en presencia de disolventes orgánicos como en formulación acuosa o en una forma libre de disolvente.

Como di- y/o poliisocianato se pueden emplear di- y/o poliisocianatos orgánicos y/o modificados. Estos se conocen básicamente por la persona experta en la técnica y se describen por ejemplo en el documento "Kunststoffhandbuch", volumen 7 "Polyurethane", capítulo 5.1, por ejemplo poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos de la fórmula Q(NCO)<sub>n</sub>, en la que n = 2-4, preferentemente 2 y Q indica un radical hidrocarburo alifático que tiene 2-18, preferentemente 6-10 átomos de C, un radical hidrocarburo alifático que tiene 4-15, preferentemente 5-10 átomos de C, un radical hidrocarburo aromático que tiene 6-15, preferentemente 6-13 átomos de C, o un radical hidrocarburo aralifático que tiene 8-15, preferentemente 8-13 átomos de C, por ejemplo aquellos isocianatos tal como se describen en el documento DE-OS 2 832 253, páginas 10-11.

Las mezclas de polioles de acuerdo con la invención se pueden mezclar también con polioléteres, polieterésteres y/o poliolésteres para reacción con di- y/o poliisocianato. Los polioléteres, polioleterésteres y poliolésteres adecuados tienen un índice de OH de habitualmente 9 a 200, preferentemente de 14 a 180 y con particular preferencia de 28 a 150 mg de KOH/g y una funcionalidad de 1 a 6, preferentemente de 2 a 4 y p con particular preferencia de 2 a 3.

La reacción de acuerdo con la etapa (iii) de la mezcla de polioles resultante de la etapa (ii) con di- y/o poliisocianato se puede llevar a cabo también en presencia de disolventes, agentes de expansión, agentes ignífugos, catalizadores, estabilizadores y/o otras sustancias auxiliares y aditivos, tal como se conoce en principio por la persona experta en la técnica y como se describe, por ejemplo, en "Kunststoffhandbuch", volumen 7, "Polyurethane", capítulo 3.4.

### Ejemplos

El índice de OH se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo piridina como el disolvente en vez de THF/cloruro de metileno. La valoración se llevó a cabo con KOH etanólico 0,5 molar (detección

de punto final por medio de potenciometría). Como sustancia de prueba hizo las veces aceite de ricino con un índice de OH establecido por certificado. El dato de la unidad en "mg/g" se refiere a mg[KOH]/g[polioletercarbonato].

La proporción de carbonato cíclico (carbonato de propileno) a polioletercarbonato se determinó por medio de RMN de <sup>1</sup>H (Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 segundos, 64 exploraciones). La mezcla se disolvió en cloroformo deuterado en cada caso. Las resonancias relevantes en la RMN de <sup>1</sup>H (en base a TMS = 0 ppm) son las siguientes:

resonancia de carbonato cíclico (que se formó como un subproducto) a 4,5 ppm, carbonato que resulta de dióxido de carbono incorporado en el polioletercarbonato (resonancias a de 5,1 a 4,8 ppm), OP que no ha reaccionado con resonancia a 2,4 ppm, polioléter (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado como la molécula iniciadora con una resonancia a de 1,6 a 1,52.

La fracción molar del carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula de acuerdo con la fórmula (VII) como sigue, usándose las siguientes abreviaturas:

A(4,5) = área de resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)

A(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polioletercarbonato y un átomo de carbono para carbonato cíclico.

A(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para OP libre que no ha reaccionado

A(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para polioléter

A(1,6-1,52) = área de la resonancia a de 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador)

Tomando en cuenta las intensidades relativas, el carbonato unido a polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción se convirtió en % mol de acuerdo con la siguiente fórmula (VII)

$$LC = \frac{A(5,1-4,8) - A(4,5)}{A(5,1-4,8) + A(2,4) + 0,33 * A(1,2-1,0) + 0,25 * A(1,6-1,52)} * 100 \quad (VII)$$

El contenido en peso (en % en peso) de carbonato unido a polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (VIII)

$$LC' = \frac{[A(5,1-4,8) - A(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (VIII)$$

calculándose el valor para N ("denominador" N) de acuerdo con la fórmula (IX):

$$N = [A(5,1-4,8) - A(4,5)] * 102 + A(4,5) * 102 + A(2,4) * 58 + 0,33 * A(1,2-1,0) * 58 + 0,25 * A(1,6-1,52) * 146 \quad (IX)$$

El factor 102 resulta de la suma de los pesos moleculares de CO<sub>2</sub> (peso molecular 44 g/mol) y el de óxido de propileno (peso molecular 58 g/mol), el factor 58 resulta del peso molecular de óxido de propileno y el factor 146 resulta del peso molecular del iniciador empleado, 1,8-octanodiol.

El contenido en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (X)

$$CC' = \frac{A(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (X)$$

calculándose el valor de N de acuerdo con la fórmula (IX).

Con el fin de calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición basada en el contenido de polímero (constituido por polioléter que se ha formado a partir del iniciador y del óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO<sub>2</sub> y polioletercarbonato, formado a partir del iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en

- presencia de CO<sub>2</sub> y durante la copolimerización), los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico y cualquier óxido de propileno que no haya reaccionado presente) se eliminaron por cálculo. El contenido en peso de las unidades recurrentes de carbonatos en el polioletercarbonato se convirtió en un contenido en peso de dióxido de carbono por medio del factor  $F = 44/(4 + 58)$ . El contenido de CO<sub>2</sub> en el polioletercarbonato establecido ("CO<sub>2</sub> incorporado"; véanse los ejemplos siguientes y la Tabla 1) está normalizado al contenido de la molécula de polioletercarbonato que se formó durante la copolimerización y dado el caso las etapas de activación en presencia de CO<sub>2</sub> (es decir el contenido de la molécula de polioletercarbonato que resulta del iniciador (1,8-octanodiol) y de la reacción del iniciador con epóxido que se añadió en condiciones libres de CO<sub>2</sub> no se tomó en cuenta aquí).
- 10 La realización de la etapa (i), es decir la preparación de la mezcla en bruto que contiene polioletercarbonato y carbonato cíclico (carbonato de propileno) se llevó a cabo por el procedimiento de acuerdo con el documento WO-A 2008/013731, empleándose 1,8-octanodiol como el poliol iniciador y empleándose óxido de propileno como el óxido de alquileo y el catalizador de DMC empleado se preparó de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994. Se sintetizaron de esta manera dos mezclas en bruto con los siguientes datos característicos:
- 15 Mezcla en bruto 1:
- índice de OH: 59,3 mg de KOH/g
  - CO<sub>2</sub> incorporado: 18,4 % en peso
  - Contenido en polioletercarbonato: 93,7 % en peso
  - Contenido en carbonato de propileno: 6,3 % en peso
- 20 Viscosidad: 3000 mPas (23 °C)

Mezcla en bruto 2:

- índice de OH: 65,2 mg de KOH/g
- CO<sub>2</sub> incorporado: 19,9 % en peso
- Contenido en poliolétercarbonato: 89,2 % en peso
- 25 Contenido en carbonato de propileno: 10,8 % en peso
- Viscosidad: 1.250 mPas (23 °C)

**Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)**

- Se introdujeron inicialmente 100 g de mezcla en bruto 1 dentro de un matraz de cuatro bocas de 250 ml con un agitador, embudo de decantación, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno y se calentaron hasta 50 °C. Se añadieron después 3,75 g de 2-aminoetanol gota a gota a 50 °C en el curso de 10 minutos. La mezcla se agitó a 50 °C hasta que ya no fue valorable el índice de amina o hasta que el índice de amina fue constante. El curso de la reacción se sometió a seguimiento además por medio de espectro de infrarrojos. Se encontró que la banda del carbonato cíclico a 1806 cm<sup>-1</sup> desapareció en el curso de la reacción. La banda de los grupos carbonato lineales a 1745 cm<sup>-1</sup> permaneció. Las dos bandas nuevas del grupo uretano formadas se vieron a 1690 cm<sup>-1</sup> (hombro) y 1538 cm<sup>-1</sup>. Se formó una mezcla de polioles con una viscosidad de 6.340 mPa·s (23 °C) y un índice de OH de 130 mg de KOH/g.

**Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)**

- Se introdujeron inicialmente 100 g de mezcla en bruto 2 dentro de un matraz de cuatro bocas de 250 ml con un agitador, embudo de decantación, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno y se calentaron hasta 50 °C. Se añadieron después 6,45 g de 2-aminoetanol gota a gota a 50 °C en el curso de 10 minutos. La mezcla se agitó a 50 °C hasta que ya no fue valorable el índice de amina o hasta que el índice de amina fue constante. El curso de la reacción se sometió a seguimiento además por medio de espectro de infrarrojos. Se encontró que la banda del carbonato cíclico a 1799 cm<sup>-1</sup> desapareció en el curso de la reacción. La banda de los grupos carbonato lineales a 1747 cm<sup>-1</sup> permaneció. Las dos bandas nuevas del grupo uretano formadas se vieron a 1691 cm<sup>-1</sup> (hombro) y 1538 cm<sup>-1</sup>. Se formó una mezcla de polioles con una viscosidad de 3.330 mPa·s (23 °C) y un índice de OH de 156 mg de KOH/g.

**Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)**

- Se introdujeron inicialmente 100 g de mezcla en bruto 1 dentro de un matraz de cuatro bocas de 250 ml con un agitador, embudo de decantación, refrigerante de reflujo y entrada de nitrógeno y se calentaron hasta 80 °C. Se añadieron después 6,45 g de dietanolamina gota a gota a 80 °C en el curso de 10 minutos. La mezcla se agitó a 80

5 °C hasta que ya no fue valorable el índice de amina o hasta que el índice de amina fue constante. El curso de la reacción se sometió a seguimiento además por medio de espectro de infrarrojos. Se encontró que la banda del carbonato cíclico a  $1799\text{ cm}^{-1}$  desapareció en el curso de la reacción. La banda de los grupos carbonato lineales a  $1745\text{ cm}^{-1}$  permaneció. Las dos bandas nuevas del grupo uretano formadas se vieron a  $1695\text{ cm}^{-1}$  (hombro) y  $1541\text{ cm}^{-1}$ . Se formó una mezcla de polioles con una viscosidad de  $5.180\text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y un índice de OH de  $154\text{ mg}$  de KOH/g.

Los ejemplos 1 a 3 demostraron con la ayuda de los datos analíticos que el carbonato cíclico se hizo reaccionar con la ayuda de sustancias aminofuncionales dando polioles que contienen grupos uretano, mientras que el grupo carbonato del poliolétercarbonato no reacciona con la sustancia aminofuncional.

10 **Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)**

15 Se mezclaron  $50,0\text{ g}$  de la mezcla de polioles del Ejemplo 2 con  $29,8\text{ g}$  de Desmodur<sup>®</sup> N 3390 BA (poliisocianato alifático de Bayer MaterialScience AG, fuerza del 90 % en acetato de butilo con un contenido en acetato de butilo del 19,6 % en peso) agitando. Esta mezcla se extendió en una placa de vidrio como una película húmeda con un grosor de película de  $50\text{ }\mu\text{m}$  con la ayuda de una unidad de extensión de película comercialmente disponible. Después de evaporación del disolvente (acetato de butilo) al aire a temperatura ambiente, la placa de vidrio se mantuvo a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos y después a temperatura ambiente durante 24 horas. Se obtuvo una película de laca transparente que tenía una buena resistencia a xileno (92 pasadas dobles con una almohadilla de algodón impregnada antes de que el daño llegase a ser visible) y a gasolina de alto octanaje (97 pasadas dobles con una almohadilla de algodón impregnada antes de que el daño llegase a ser visible).

20 El Ejemplo 4 demuestra que las mezclas de polirol obtenibles por el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden procesar con isocianato dando poliuretanos, dando en este caso una película de laca de poliuretano, sin procesamiento adicional.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de mezclas de polioles que comprenden polioletercarbonatos y polioles que contienen grupos uretano, **caracterizado porque**
  - 5 (i) en una primera etapa uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono se adicionan a una o más sustancias iniciadoras H-funcionales en presencia de al menos un catalizador de DCM ("copolimerización") y
  - (ii) en una segunda etapa se añade al menos una sustancia aminofuncional a la mezcla en bruto formada en la etapa (i).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que:
  - (iii) la mezcla de polioles que resulta de la etapa (ii) se hace reaccionar con di- y/o poliisocianato.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que como sustancias aminofuncionales se emplean aminas primarias alifáticas, cicloalifáticas y/o heterocíclicas.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que como sustancias aminofuncionales se emplean monoaminas primarias, monoaminas secundarias, diaminas con grupos amino primarios y/o secundarios y/o aminas hidroxifuncionales con grupos amino primarios o secundarios.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que como sustancias aminofuncionales se emplean 2-amino-etanol, 2-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-1-butanol, 4-amino-1-butanol, 4-(2-hidroxietil)-piperidina, 4-(2-hidroxietil)-piperazina, 2-aminociclohexanol, 4-aminociclohexanol, 2-aminociclopentanol, dietanolamina, bis-(2-hidroxipropil)-amina y/o diaminas con grupos amino primarios y/o secundarios (tales como, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-bis-(metilamino)-etano, 1,3-
- 20 diaminopentano, 1,6-diaminohexano, 1,8-diaminooctano, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, 1,2-diaminociclohexano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, isofofonadiamina, piperazina, 3-aminopirrolidina, 2-(aminometil)-piperidina, 4-(aminometil)-piperidina, 3-aminopiperidina, 4-aminopiperidina, 2-aminometilpiperidina, 4-aminometilpiperidina, 2-aminometilpirrolidina, piperazina; polieterdiaminas).
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa (ii) se lleva a cabo en menos de 12 horas después de la etapa (i).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que se determina el contenido de carbonato cíclico en la mezcla obtenida en la etapa (i), y en la etapa (ii) la sustancia aminofuncional se emplea en una proporción molar de sustancia aminofuncional frente a carbonato cíclico de 1,5: 1,0 a 0,5: 1,0.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la reacción de acuerdo con la etapa (ii) se lleva a cabo a temperaturas de entre 0 y 150 °C.
9. Mezclas de polioles obtenibles por un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.
10. Poliuretano obtenible por un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2.
11. Uso de las mezclas de polioles de acuerdo con la reivindicación 1 como una materia prima para la preparación de poliuretano.
- 35 12. Uso de las mezclas de polioles de acuerdo con la reivindicación 1 como materia prima para la preparación de prepolímeros isocianato-funcionales, como materia prima para la preparación de dispersiones de poliuretano acuosas o como materia prima para la preparación de lacas, adhesivos, sellantes y plásticos.