

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 524**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2011 E 11718752 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2569349**

54 Título: **Método para la producción de polieteroles**

30 Prioridad:

14.05.2010 EP 10162850

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

09.09.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**DEGLMANN, PETER;
ZARBAKSH, SIRUS;
LÖFFLER, ACHIM y
WISS, KERSTIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 492 524 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

Método para la producción de polieteroles

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la producción de polieteroles, en particular estructuras de bloque de polieterol, a catalizadores novedosos para el uso en estos procedimientos, así como a polieteroles que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. La presente invención se refiere además al uso de los polieteroles que pueden producirse de acuerdo con la invención, para producir poliuretanos.

Antecedentes

En el contexto de la presente divulgación, los términos "polieteralcohol" y "polieterol" se usan como sinónimos.

10 Se conoce desde hace mucho tiempo la producción de los polieteralcoholes mediante polimerización de apertura de anillo aniónica de óxidos de alquileno.

Detalles adicionales a este respecto pueden extraerse, por ejemplo, en *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, *Polyurethane*, Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1ª edición 1966, publicado por Dr. R. Vieweg y Dr. A. Höchtlen, así como 2ª edición 1983 y 3ª edición 1993, publicado por Dr. G. Oertel, o pueden extraerse de M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Nueva York 1999, capítulo. 5 "Polyols".

15 La reacción de adición de los óxidos de alquileno tiene lugar generalmente con el uso de catalizadores. Los catalizadores usados para este propósito en la técnica son principalmente catalizadores básicos, y en particular catalizadores alcalinos.

20 Los compuestos básicos tales como hidróxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal alcalinotérreo, figuran entre los catalizadores convencionales en la producción de polieteralcoholes; hidróxido de potasio (KOH) es el más ampliamente usado.

La producción de polieteralcoholes también se describe en M. Ionescu, "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", Rapra Technology, 2005.

Productos de partida de óxido de alquileno usados a menudo para la producción de polieteralcoholes son óxido de propileno (PO) y/u óxido de etileno (EO).

25 Los polieteralcoholes (polieteroles) son productos de partida usados frecuentemente para la producción de poliuretanos (PU). Dado que el tipo del polieterol usado a este respecto tiene una influencia mayor sobre las propiedades del producto de poliuretano, es muy importante producir polieteroles con propiedades definidas, en una función del poliuretano deseado. Por lo tanto con frecuencia es necesario también producir polieteroles con estructuras de bloque, por ejemplo polieteroles con un bloque de núcleo (*core*) de PO y que tienen un bloque de extremo (*cap*) de EO.

30

A este respecto, en muchas aplicaciones, por ejemplo en la producción de poliuretanos, se desea un alto porcentaje de EO en el bloque de extremo, dado que como educto en la producción de polieteroles, suministra grupos OH primarios en el polieterol, lo que aumenta la reactividad del polieterol en la uretanización.

35 Tal como se mencionó, la reacción de adición de los óxidos de alquileno cíclicos, por ejemplo sobre compuestos que contienen grupos OH, tiene lugar habitualmente con el uso de catalizadores.

El libro de Ionescu da una discusión detallada de organocatalizadores para la polimerización de apertura de anillo de óxidos de alquileno (M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology, 2005). A este respecto se trata exclusivamente de N-nucleófilos, que llevan a conversiones aceptables en la homopolimerización de EO, pero en el caso de óxido de propileno (PO) y de otros monómeros sustituidos sólo permiten producir oligómeros de bajo peso molecular (< 5 PO por grupo OH del iniciador). Por lo tanto, tampoco esos catalizadores de amina permiten la producción de copolímeros de bloque compuestos de un *core* (bloque de núcleo) de óxidos de alquileno sustituidos (por ejemplo, óxido de propileno u óxido de butileno) y de un *cap* (bloque de extremo) de EO.

40

45 El bloque de extremo mencionado en último lugar de, por ejemplo, bloques de poli(óxido de propileno) (PPO) con un pequeño porcentaje de EO, es decir, la unión de un bloque de poli(óxido de etileno) a un bloque de poli(óxido de propileno), se logra de manera bien definida también con otros catalizadores de alcoxilación establecidos, tal como DMC (cianuro de metal doble). Con KOH como catalizador, esto es posible, sin embargo entonces se requiere un tratamiento subsiguiente costoso del producto.

50 Como clase adicional de catalizadores se conocen carbenos N-heterocíclicos (NHC) desde hace algunos años como iniciadores u organocatalizadores para la polimerización de apertura de anillo (Dove y col., *Polymer* 47 (2006), 4018). La apertura de anillo estequiométrica de óxido de etileno (EO) en disolución también se ha descrito recientemente por Raynaud y col. (*JACS*, 131 (2009), 3201), generando los tiempos de reacción largos en este caso oligómeros de PEG (polietilenglicol) zwitteriónicos. Con la extinción de la mezcla de reacción con agua, éstos se

5 convierten en dioles; como alternativa, pueden ajustarse otras funcionalidades terminales mediante transferencia de cadenas de PEG sobre nucleófilos (por ejemplo, ésteres bencílicos con la extinción con alcohol bencílico, azidas con la extinción con trimetilsililazida). El mismo modo de proceder se describe también por los mismos autores en la solicitud de patente WO 2009/013344, reivindicándose como monómeros todos los óxidos de alquileno técnicamente relevantes, así como los catalizadores reivindicados todas las estructuras de carbeno habituales. Sin embargo, ejemplos de realización concretos se dan sólo para EO. No obstante, la de polimerización de apertura de anillo catalítica de óxido de etileno se describió ya tres años antes por Mason y col., (Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 2006, 47, 99-100).

10 Por lo tanto, se planteaba el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de polieteroles, que sea adecuado en particular para la producción de estructuras de bloque, que permita de la manera más posible bloques de extremo de EO.

Además, el procedimiento además presentará el menor número posible de reacciones secundarias y será fácil de llevar a cabo, así como discurrirá lo más rápido posible. Los productos del procedimiento, es decir, los polieteroles, serán muy adecuados para la producción de poliuretanos (PU).

15 **Descripción de la invención**

De manera sorprendente, ahora se ha encontrado que el objetivo mencionado anteriormente se podría conseguir mediante polimerización de apertura de anillo catalítica de óxidos de alquileno con el uso de al menos un carbeno N-heterocíclico como catalizador.

20 El objetivo de la presente invención es por lo tanto un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de polieteroles mediante polimerización de apertura de anillo catalítica de óxido de propileno con al menos un compuesto al menos difuncional, que es reactivo con óxidos de alquileno, usándose al menos un carbeno N-heterocíclico como catalizador.

25 Además, son otros objetos de la presente invención los polieteroles que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 11 y su uso para la producción de poliuretanos, de acuerdo con la reivindicación 12.

30 El uso de acuerdo con la invención de un carbeno N-heterocíclico como catalizador para polimerización de apertura de anillo catalítica de óxidos de alquileno permite entre otras cosas la producción de polieteroles de copolímero de bloque de peso alto molecular, por ejemplo con bloques de extremo de EO. Los polieteroles así producidos son, debido a su alta reactividad, debido a los grupos OH primarios, son extraordinariamente adecuados para una reacción adicional para dar poliuretanos, por ejemplo, para la aplicación como espumas flexibles moldeadas.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de polieteroles con el uso de un carbeno N-heterocíclico como catalizador para la polimerización de apertura de anillo catalítica de óxidos de alquileno es particularmente adecuado para óxidos de alquileno sustituidos, tal como por ejemplo óxido de propileno u óxido de butileno. Cuando se usa el procedimiento de acuerdo con la invención, la extensión de reacciones secundarias que aparecen con estos eductos, tal como la formación de productos secundarios insaturados, tales como alcoholes alílicos, se reduce claramente en comparación con procedimientos convencionales, tales como los de catálisis de KOH.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención se basa en que se suprimen las etapas de tratamiento de neutralización y filtración que son necesarias en la producción catalizada por KOH de polieteroles.

40 Cuando se usa el procedimiento de acuerdo con la invención, las concentraciones de catalizador necesarias son sin embargo generalmente más bajas que para el procedimiento catalizado por KOH convencional, y las temperaturas de reacción son generalmente más bajas. Esto significa que la actividad del catalizador de acuerdo con la invención es claramente más alta que la de los catalizadores convencionales, tales como catalizadores de KOH o catalizadores de amina.

45 Además, cuando se usa el procedimiento de acuerdo con la invención, la viscosidad de la mezcla de reacción es generalmente más baja que en el procedimiento catalizado por KOH convencional, lo que permite una mejor disipación del calor de reacción.

50 Y por último, cuando los polieteroles producidos de acuerdo con la invención son procesados adicionalmente para dar poliuretanos, la reactividad (tiempo de endurecimiento) del poliuretano resultante puede ajustarse dentro de límites amplios. La razón de esto es que el catalizador de NHC puede usarse también como catalizador para la producción de poliuretano; dado que el catalizador de NHC no es extinguido al final del procedimiento de acuerdo con la invención y por lo tanto permanece dentro del producto de polieterol, la reactividad del poliol por lo tanto se puede incrementar en un procedimiento para la producción de PU (o la cantidad de catalizador de PU regular puede ser reducida). En este sentido el término "extinción" significa la desactivación del catalizador por reacción química, por ejemplo, mediante hidrólisis u oxidación.

Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de polieteroles con el uso de un carbeno N-heterocíclico como catalizador para la polimerización de apertura de anillo catalítica de óxidos de alquileno ofrece numerosas ventajas con respecto a los procedimientos establecidos.

- 5 Una clase novedosa de catalizador de alta actividad por lo tanto se ha encontrado para la polimerización de apertura de anillo de óxidos de alquileno. Con el catalizador de acuerdo con la invención es también posible la copolimerización, por ejemplo con lactonas, lactida y/o siloxanos cíclicos.

10 Ejemplos de lactonas adecuadas para la copolimerización con óxidos de alquileno son lactonas sustituidas o no sustituidas con anillos de 4 miembros o más grandes, tales como por ejemplo β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, metil- ϵ -caprolactona, β,β -dimetil- β -propiolactona, β -metil- β -propiolactona, α -metil- β -propiolactona, α,α -bis(clorometil)-propiolactona, metiloxi- ϵ -caprolactona, etoxi- ϵ -caprolactona, ciclohexil- ϵ -caprolactona, fenil- ϵ -caprolactona, bencil- ϵ -caprolactona, ζ -enantolactona, η -caprilolactona, α,β,γ -trimetoxi- δ -valerolactona, o β -butirolactonas, y mezclas de las mismas. En una forma de realización se usa ϵ -caprolactona.

Gracias a la alta actividad del catalizador, es posible lograr altos grados de alcoxilación, en particular también con óxidos de alquileno sustituidos, tales como óxido de propileno.

- 15 Los productos de polieterol pueden usarse por ejemplo como un constituyente del componente A de sistemas de PU para aplicaciones de espuma flexible (espuma flexible en bloque, espuma flexible moldeada), para aplicaciones de espuma rígida y para elastómeros, revestimientos y adhesivos, como aceites de vehículo, y también en forma de sustancias tensoactivas para productos químicos cosméticos y domésticos, así como para la química de la construcción.

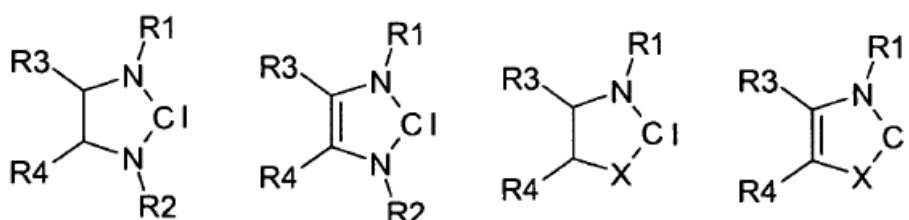
- 20 Pudo mostrarse que la reacción de EO y PO con cantidades catalíticas de NHC en presencia de un iniciador que contiene grupos OH conduce a poli(óxido de alquileno) con distribución de masa estrecha, tal como puede verse a partir de los datos de polidispersidad (véase el ejemplo 2).

25 De manera sorprendente, también se ha encontrado que, a diferencia de otros organocatalizadores, NHC puede proporcionar una reacción que es igualmente catalítica y estequiométrica para conversión de óxidos de alquileno mono- y disustituidos, en particular, óxido de propileno y óxido de butileno, para dar no simplemente oligómeros sino también los polieteroles correspondientes (con alto Mw, por ejemplo hasta 12.000 g/mol).

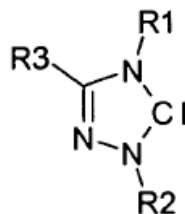
Así mismo, con catalizadores de NHC por lo tanto también es posible por primera vez obtener copolímeros aleatorios y también de bloque a partir de los monómeros mencionados anteriormente, en particular núcleos de PPG con bloques de extremo de EO.

- 30 Preferentemente se usa un catalizador de acuerdo con la invención.

El catalizador de acuerdo con la invención se selecciona preferentemente del grupo que comprende:



y



- 35 A este respecto es válido: X se selecciona del grupo que comprende O y S; R1 se selecciona del grupo que comprende alquilo, arilo; R2, si está presente, se selecciona así mismo del grupo que comprende alquilo, arilo; cada uno de R3 y R4 se selecciona del grupo que comprende H, alquilo, arilo.

Así mismo, son posibles cierres de anillo entre R1 y R3, R3 y R4, así como R4 y R2.

A este respecto los grupos alquilo se seleccionan preferentemente en cada caso del grupo que comprende metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, de manera especialmente preferente metilo, etilo, iso-propilo, terc-butilo.

Los grupos arilo se seleccionan preferentemente en cada caso del grupo que comprende fenilo y mesitilo.

- 5 En caso de que el resto R2 no esté presente, R1 es preferentemente un grupo mesitilo o alquilo secundario o terciario, de manera especialmente preferente un grupo alquilo terciario.

En caso de que estén presentes los dos grupos R1 y R2, preferiblemente al menos uno de los dos restos R1 y R2 sea un grupo alquilo primario, tal como por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

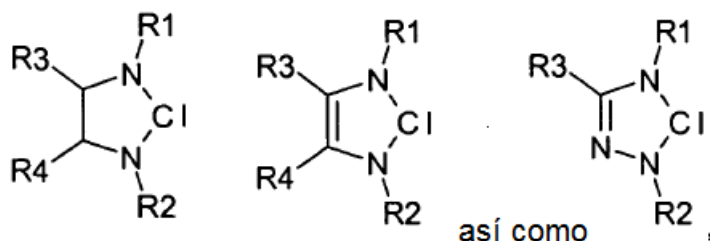
- 10 Así mismo es preferible, en el caso de que los dos grupos R1 y R2 estén presentes, al menos uno de los dos restos R1 y R2 sea un grupo alquilo secundario, tal como por ejemplo, isopropilo.

En una forma de realización preferida de la invención, en la que los dos grupos R1 y R2 están presentes, ambos restos R1 y R2 son grupos alquilo secundarios.

En otra forma de realización preferida de la invención, en la que los dos grupos R1 y R2 están presentes, uno de los dos restos R1 y R2 es un grupo alquilo primario y el otro de los dos restos es un grupo alquilo secundario.

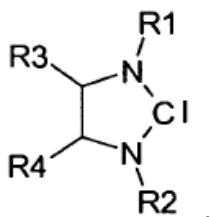
- 15 En una forma de realización de la invención, en la que los dos grupos R1 y R2 están presentes, es particularmente preferible que los dos restos R1 y R2 sean en cada caso grupos alquilo primarios.

Se prefieren también las siguientes estructuras:



en las que R1, R2, R3, R4 son de forma general y de forma preferida tal como se definieron anteriormente.

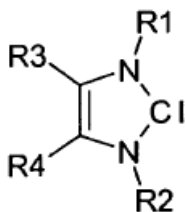
- 20 En una forma de realización preferida se usa el siguiente catalizador:



en la que R1, R2, R3, R4 son de forma general y de forma preferida tal como se definieron anteriormente.

- 25 Por lo tanto preferentemente al menos uno de los dos R1 y R2 es un grupo alquilo primario; así mismo preferentemente al menos uno de los dos restos R1 y R2 es un grupo alquilo secundario. De manera especialmente preferente los dos restos R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

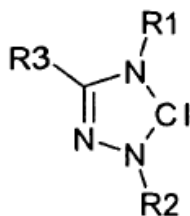
En otra forma de realización preferida de la invención se usa el siguiente catalizador:



en la que R1, R2, R3, R4 son de forma general y de forma preferida tal como se definieron anteriormente.

Por lo tanto preferentemente al menos uno de los dos R1 y R2 es un grupo alquilo primario; así mismo preferentemente al menos uno de los dos restos R1 y R2 es un grupo alquilo secundario. De manera especialmente preferente los dos restos R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

En una forma de realización preferida adicional de la invención se usa el siguiente catalizador:



5

en la que R1, R2, R3, R4 son de forma general y de forma preferida tal como se definieron anteriormente.

Por lo tanto preferentemente al menos uno de los dos R1 y R2 es un grupo alquilo primario; así mismo preferentemente al menos uno de los dos restos R1 y R2 es un grupo alquilo secundario. De manera especialmente preferente los dos restos R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

- 10 Habitualmente el catalizador se usa en una cantidad del 0,001 al 1,5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,01 al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad del 0,1 al 0,7 % en peso, con respecto a la cantidad de iniciador más óxido(s) de alquileo.

Puede usarse también una mezcla de distintos catalizadores, o una mezcla de catalizadores de acuerdo con la invención con catalizadores convencionales.

- 15 El compuesto al menos difuncional, que es reactivo con óxidos de alquileo, se denomina en el contexto de la presente invención también iniciador.

A este respecto el compuesto al menos difuncional, que es reactivo con óxidos de alquileo, en una forma de realización preferida se selecciona del grupo que comprende polioles, en particular glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C1 a C18, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y de anillo abierto, trimetilolpropano, compuestos de azúcar tales como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihidroxilados, resoles, tales como por ejemplo productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich a partir de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, melamina, así como mezclas de al menos dos de los compuestos expuestos.

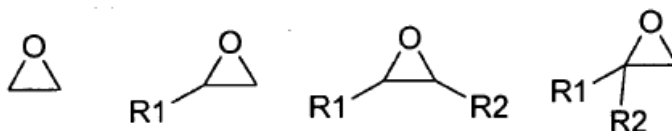
20

Así mismo pueden usarse, a diferencia de procedimientos catalizados con DMC, aminas o aminoalcoholes como componentes de iniciador.

25

Preferentemente se usan compuestos del grupo que comprende hexametilendiamina, etilendiamina, propilendiamina, ortociclohexandiamina, aminociclohexanalquilamina, y aminas aromáticas seleccionadas del grupo que contiene toluendiamina (TDA), difenilmetandiamina (MDA) o MDA polimérica (p-MDA). En el caso de TDA se usan en particular los isómeros 2,3 y 3,4, también como TDA vecinales.

- 30 Óxidos de alquileo adicionales para el procedimiento de acuerdo con la invención de acuerdo con la reivindicación 1 se seleccionan preferentemente del grupo que comprende:



A este respecto es válido: R1 y R2 se seleccionan en cada caso del grupo que comprende alquilo, arilo, alquenido.

- 35 En este caso alquilo significa preferentemente un resto seleccionado del grupo de los compuestos de alquilo C1 a C10, preferentemente compuestos C1 a C2, de manera especialmente preferente compuestos C1.

Arilo significa preferentemente un resto fenilo.

Alquenido significa preferentemente un resto seleccionado del grupo de los compuestos de alquenido C2 a C10, preferentemente un compuesto de alquenido C3.

Se prefieren óxido de etileno (EO) y óxido de butileno.

La reacción de adición de los óxidos de alquileo se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre 60 y 150 °C, de manera especialmente preferente a 80-130 °C, y de manera muy especialmente preferente a 90-120 °C, y a una presión entre 0,1 y 9 bar.

5 Después de finalizar la dosificación de los óxidos de alquileo le sigue habitualmente una fase de reacción posterior, en la que reacciona el óxido de alquileo. Sigue habitualmente un tratamiento del producto de reacción, por ejemplo mediante una destilación para la separación de componentes ligeramente volátiles, que se lleva a cabo preferentemente a vacío; que en procedimientos catalizados por KOH se suprime el tratamiento adicional costoso habitual mediante neutralización del catalizador y filtración de la sal obtenida de este modo. Además, es posible, durante o después del procedimiento de destilación, usar gas inerte o vapor para separación. El procedimiento de separación generalmente tiene lugar dentro del intervalo de temperatura de 60 a 150 °C y dentro del intervalo de presión de 15 a 1013 mbar. El gas inerte o vapor se introduce habitualmente a 1900 kg/m³/h. El dato de volumen se refiere al volumen de reactor.

Otro objeto de la invención se refiere a los polieteroles que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, así como su uso para la producción de poliuretanos.

15 Además es un objeto adicional de la invención un procedimiento para la producción de polieteroles, tal como se definió anteriormente, dotándose el polieterol con un bloque de extremo de EO.

Además la invención se refiere a un procedimiento para la producción de un poliuretano, mediante reacción de un polieterpoliol que puede producirse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención con uno o varios diisocianatos orgánicos (o poliisocianatos).

20 La producción de los poliuretanos puede tener lugar de acuerdo con los procedimientos conocidos, de manera discontinua o continua, por ejemplo con extrusoras de reacción o el procedimiento de banda de acuerdo con procedimientos de "un paso" o el procedimiento de prepolimero (también procedimientos de prepolimero de varias etapas tal como en el documento US6790916B2, preferentemente de acuerdo con el procedimiento de "un paso"). En el caso de estos procedimientos pueden mezclarse los componentes que van a la reacción poliésterol, extensores de cadena, isocianato y opcionalmente sustancias auxiliares y aditivos (en particular estabilizadores UV) uno tras otro o simultáneamente entre sí, usándose inmediatamente la reacción.

La producción de los poliuretanos tiene lugar por regla general mediante reacción de diisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato, preferentemente alcoholes difuncionales, de manera especialmente preferente con los polieteroles que pueden producirse de acuerdo con la invención.

30 Como diisocianatos se usan diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos habituales, por ejemplo difenilmetano-diisocianato (MDI), toluilendiisocianato (TDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametileno-diisocianato-1,5, 2-etil-butileno-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmetano-diisocianato.

35 Como compuestos reactivos frente a isocianatos se usan, tal como se describe, preferentemente los polieteralcoholes de acuerdo con la invención. En mezcla con estos pueden usarse compuestos de polihidroxiol conocidos en general con pesos moleculares de 500 a 8000 g/mol, preferentemente de 600 a 6000 g/mol, en particular de 800 a 4000 g/mol, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,6, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular 2, por ejemplo poliésteralcoholes, polieteralcoholes y/o policarbonatodíoles.

40 Entre los compuestos reactivos frente a isocianatos figuran también los agentes de extensión de cadena. Como agentes de extensión de cadena pueden usarse compuestos conocidos en general en particular bifuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodíoles con 2 a 10 átomos de C en el resto alquilo, en particular etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y/o hexanodiol y/o di- y/o tri-oxialquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono en el resto oxialquileo, preferentemente oligo-poliioxipropilenglicoles correspondientes, pudiendo usarse también mezclas de los extensores de cadena. Como extensores de cadena pueden usarse también 1,4-bis-(hidroximetil)-benceno (1,4-BHMB), 1,4-bis-(hidroxietil)-benceno (1,4-BHEB) o 1,4-bis-(2-hidroxi-etoxi)-benceno (1,4-HQEE). Se prefieren como extensores de cadena etilenglicol y hexanodiol, de manera especialmente preferente etilenglicol.

Habitualmente se usan catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales, por ejemplo aminas terciarias, tales como trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares así como en particular compuestos metálicos orgánicos tales como éster de ácido titánico, compuestos de hierro tales como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, tales como diacetato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquil-estaño de ácidos carboxílicos alifáticos tales como diacetato de dibutil-estaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se usan habitualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto de polihidroxiol.

Además de catalizadores pueden agregarse a los componentes estructurales también sustancias auxiliares habituales. Se mencionan por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes retardadores de llama, agentes de

nucleación, lubricantes y agentes de desmoldeo, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizantes con respecto a la hidrólisis, luz, calor, oxidación o decoloración, conservadores para contrarrestar la degradación microbiana, llenadores inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes.

5 Datos más detallados sobre los aditivos y sustancias auxiliares mencionadas anteriormente pueden desprenderse de la bibliografía científica, por ejemplo de "Plastics Additive Handbook", 5ª edición, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001, H. Saunders y K. C. Frisch "High Polymers", volumen XVI, Polyerthane, parte 1 y 2, Verlag Interscience Publishers 1962 y 1964, Taschenbuch für Kunststoff-Additive von R. Gachter y H. Muller (Hanser Verlag München 1990) o documento DEA 29 01 774.

10 Aparatos para la producción de poliuretanos son conocidos por el experto; véase por ejemplo Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyerthane, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1ª edición 1966, publicado por Dr. R Vieweg y Dr. A. Höchtlen, así como 2ª edición 1983 y la 3ª edición revisada 1993, publicada por Dr. G. Oertel.

15 Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a, tal como se mencionó, el uso de un polieterpoliol producido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención para la producción de poliuretanos (denominados a continuación también como PUR), en particular de espuma flexible de PUR, espuma rígida de PUR, espuma rígida de poliisocianurato (PIR), materiales de PUR celulares o no celulares, o dispersiones de poliuretano. Los poliuretanos descritos anteriormente pueden usarse, entre otras cosas, para la producción de colchones, suelas de zapatos, juntas, mangueras, cubiertas de piso, perfiles, pinturas, adhesivos, selladores, esquíes, asientos de automóviles, pistas de atletismo en estadios, paneles de instrumentos, molduras diversas, composiciones para macetas, láminas, fibras, materiales no tejidos, y/o suelos fundidos.

20 La presente invención se refiere además al uso de un carbeno N-heterocíclico, tal como se definió anteriormente, como catalizador en un procedimiento para la producción de polieteroles.

Ejemplos

A continuación se exponen algunos ejemplos para la ilustración de la invención. A este respecto los ejemplos no sólo sirven para fines ilustrativos y no limitarán en modo alguno el alcance de las reivindicaciones.

25 Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

25,0 g de dietilenglicol y 0,42 g de 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 115 °C y se añadieron 62,37 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de reacción de 3 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 78,4 g de producto.

30 Índice de OH: 328,6 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C): 62,7 mPas

Ejemplo 2:

35 18,42 g de dietilenglicol y 1,37 g de 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 115 °C y se añadieron 201,58 g de óxido de propileno usando un limitador de presión de 7,6 bar. El tiempo de dosificación ascendió a 8 horas 10 minutos. Después de un tiempo de reacción de 4 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 200,14 g de producto.

40 Índice de OH: 106,5 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C): 140 mPas
Polidispersidad GPC: 1,098

Ejemplo 3:

45 18,42 g de dietilenglicol y 1,00 g de 1-butil-3-metilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 115 °C y se añadieron 201,58 g de óxido de propileno usando un limitador de presión de 7,6 bar. El tiempo de dosificación ascendió a 10 horas 15 minutos. Después de un tiempo de reacción de 4 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 200,14 g de producto.

Índice de OH: 88,1 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C): 137 mPas

Ejemplo 4:

50 18,42 g de dietilenglicol y 0,85 g de 1-etil-3-metilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 115 °C y se añadieron 201,58 g de óxido de propileno usando un limitador de presión de 7,6 bar. El tiempo de dosificación ascendió a 8 horas 20 minutos. Después de un tiempo de reacción de 4 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 200,14 g de producto.

Índice de OH: 89 mg de KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 126 mPas

Ejemplo 5:

5 18,42 g de dietilenglicol y 1,3 g di-terc-butil-imidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 115 °C y se añadieron 201,58 g de óxido de propileno usando un limitador de presión de 7,6 bar. Después de 6 horas la presión superó 7,6 bar de presión y ya no cayó también después de una parada de dosificación. Después de esto se detuvo la reacción. Se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 91,14 g de producto.

10 Índice de OH: 223 mg de KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 51 mPas

Ejemplo 6: (no de acuerdo con la invención)

15 25,0 g de dietilenglicol y 0,42 g de 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 115 °C y se añadieron 62,27 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de reacción de 2 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 83,1 g de producto.

Índice de OH: 318 mg de KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 62,7 mPas

Ejemplo 7:

20 135,00 g de un dietilenglicol iniciado con polipropilenglicol catalizado con 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato con un índice de hidroxilo de 108 mg de KOH/g se cargaron en un reactor de 300 ml. Se añadieron 0,77 g de 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato y se calentó el reactor hasta 100 °C. Después de un secado a vacío se dosificaron 12,5 g de óxido de etileno. Después de un tiempo de reacción de 3 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 144 g de un producto transparente.

25 Índice de OH: 96 mg de KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 128 mPas

Ejemplo 8:

30 24,41 g de dietilenglicol, 20,56 g de 1,1,3,3,5,5-hexametiltriciclosiloxano y 1,73 g de 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 110 °C y se dosificaron 185,0 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 3 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 220,3 g de producto.

Índice de OH: 110 mg de KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 167 mPas

35 Ejemplo 9:

40 24,40 g de dietilenglicol, 61,68 g de caprolactona y 1,73 g de 1,3-dimetilimidazolio-2-carboxilato se dispusieron previamente en un reactor de 300 ml. A continuación se inertizó el recipiente con nitrógeno. El recipiente se calentó hasta 110 °C y se dosificaron 143,91 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 3 h se evacuó durante 30 minutos a vacío completo y a continuación se enfrió hasta 25 °C. Se obtuvieron 202,1 g de producto.

Índice de OH: 129 mg de KOH/g
 Viscosidad (25 °C): 281 mPas

Los valores de presión elevados indican el consumo de PO en la reacción.

Por lo tanto mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se proporciona una alternativa ventajosa a los procedimientos catalizados por KOH o DMC convencionales.

45 Los nuevos catalizadores son altamente activos, por lo que sólo se necesita una pequeña cantidad del catalizador, y puede llevarse a cabo bloque de extremo de EO de polieteroles de óxidos de alquileo sustituidos, y es decir, por lo tanto la construcción de estructuras de bloque de polieterol. También es posible una copolimerización, por ejemplo con lactonas.

50 Reacciones secundarias en el caso del uso de PO se evitan en su mayor parte, y mediante la viscosidad menor con respecto a la catálisis por KOH de la mezcla de reacción puede conseguirse una mejor disipación de calor.

Además, no hay un requerimiento de tratamiento que consuma tiempo, que es una característica general de los procedimientos catalizados por KOH, al final de la reacción.

Es posible el uso de aminas como iniciador o coiniciador; y por último puede usarse adicionalmente el catalizador de acuerdo con la invención con reacciones adicionales, por ejemplo de la producción de PU.

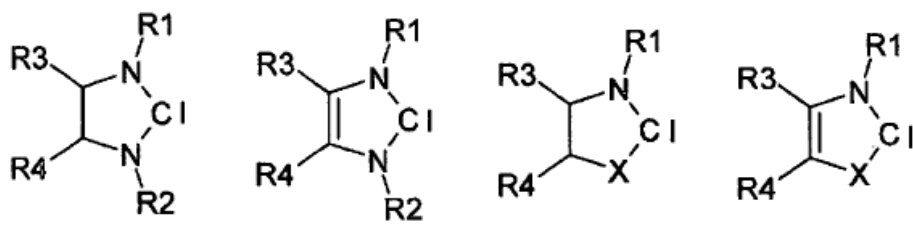
Los polieteroles que pueden producirse de acuerdo con la invención pueden usarse además de manera ventajosa en la producción de poliuretanos.

REIVINDICACIONES

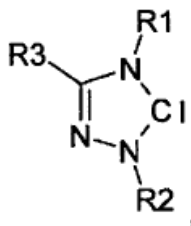
1. Procedimiento para la producción de polieteroles mediante polimerización de apertura de anillo catalítica de óxido de propileno con al menos un compuesto al menos difuncional, que es reactivo con óxidos de alquileno, usándose al menos un carbeno N-heterocíclico como catalizador, no extinguiéndose el catalizador al final de procedimiento y permaneciendo en el polieterpoliol.

2. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los compuestos al menos difuncionales, que son reactivos con óxidos de alquileno, se seleccionan del grupo que comprende polioles, en particular glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y de anillo abierto, trimetilopropano, compuestos de azúcar tales como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihidroxilados, resoles, tales como por ejemplo productos de condensación oligoméricos de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, melamina, así como mezclas de al menos dos de los compuestos expuestos.

3. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbeno N-heterocíclico se selecciona del grupo que comprende

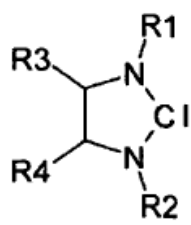


y



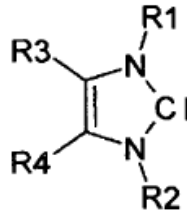
en las que X se selecciona del grupo que comprende O y S; R1 se selecciona del grupo que comprende alquilo, arilo; R2, si está presente, se selecciona del grupo que comprende alquilo, arilo; R3 y R4 en cada caso se seleccionan del grupo que comprende H, alquilo, arilo; siendo posibles también cierres de anillo entre R1 y R3, R3 y R4 así como R4 y R2.

4. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbeno N-heterocíclico es



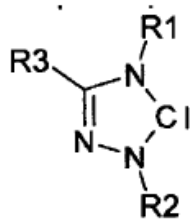
en la que R1, R2, R3 y R4 son tal como se definió anteriormente.

5. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbeno N-heterocíclico es



en la que R1, R2, R3 y R4 son tal como se definió anteriormente.

6. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el carbono N-heterocíclico es



5

en el que R1, R2, R3 son tal como se definió anteriormente.

7. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que al menos uno de los dos restos R1 y R2 es un grupo alquilo primario.

8. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que al menos uno de los dos restos R1 y R2 es un grupo alquilo secundario.

9. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que los dos restos R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

10. Procedimiento para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el polieterol está dotado de un bloque de extremo de EO.

11. Polieteroles, que pueden producirse de acuerdo con el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Uso de los polieteroles de acuerdo con la reivindicación 11 para la producción de poliuretanos.