

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 753**

51 Int. Cl.:

C08G 64/32 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2011** **E 11793465 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.10.2014** **EP 2652008**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos con grupos terminales hidroxilo primarios y polímeros de poliuretano preparados a partir de los mismos**

30 Prioridad:

17.12.2010 EP 10195634

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

29.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFMANN, JÖRG;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
NEFZGER, HARTMUT;
HAHN, NORBERT;
LORENZ, KLAUS y
MÜLLER, THOMAS ERNST**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 525 753 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

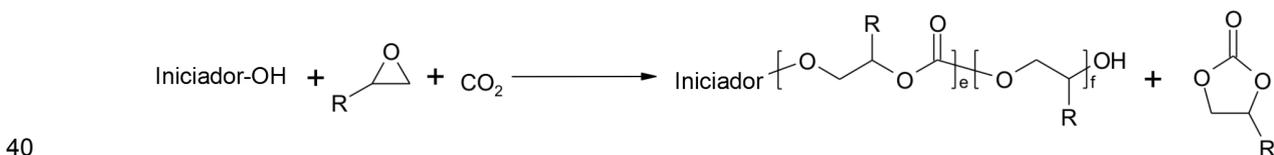
Procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos con grupos terminales hidroxilo primarios y polímeros de poliuretano preparados a partir de los mismos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos con grupos terminales hidroxilo primarios, que comprende las etapas de reacción de un compuesto iniciador que contiene átomos de hidrógeno activos con un epóxido y dióxido de carbono bajo catálisis de cianuro bimetálico, reacción del producto obtenido con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico y la reacción de este producto obtenido con óxido de etileno en presencia de un catalizador que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, excluyendo aminas terciarias no cíclicas con sustituyentes idénticos. La invención además se refiere a polioletercarbonatos que se pueden obtener por medio de este procedimiento, a composiciones que comprenden estos polioles y a polímeros de poliuretano basados en estos polioles.

15 Los polioléteres de cadena larga preparados por medio de catálisis de cianuro bimetálico (catálisis DMC) también son denominados poliéteres IMPACT. Contienen predominantemente grupos terminales de hidroxilo secundarios debido al sistema. El uso de mezclas de óxido de etileno/óxido de propileno (OE/OP) es posible únicamente hasta un determinado contenido de OE; de este modo, los polioléteres de cadena larga predominantemente con grupos terminales de hidroxilo primarios no son accesibles por medio del procedimiento de impacto. En su lugar, dichos poliéteres se obtienen o bien por medio de un procedimiento en el cual se lleva a cabo la catálisis exclusivamente por medio de catálisis convencional de base (por ejemplo KOH), o en un procedimiento de dos etapas en el cual se polimeriza un bloque terminal de OE sobre un poliéter de IMPACT-PO obtenido por medio de catálisis DMC, dado el caso un copoliéter de OP/OE o un poliéter que presenta un bloque terminal mixto de OP/OE.

20 Generalmente, el procedimiento de KOH tiene la desventaja de que se debe separar este catalizador de manera costosa, por ejemplo por medio de neutralización y filtración. Además, se forman grupos terminales olefínicos no deseados en forma de subproductos, especialmente en el caso de poliéteres de cadena larga. Dichos grupos terminales olefínicos o grupos terminales de éter alílico reducen la funcionalidad de estos poliéteres y hacen que su uso en determinadas aplicaciones resulte difícil. También conducen a productos de poliuretano (PU) de peor calidad.

30 Se ha investigado profundamente durante más de 40 años la preparación de polioletercarbonatos por medio de la reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y de dióxido de carbono en presencia o ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad de H (iniciadores) (por ejemplo, Inoue et al., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Por ejemplo, esta reacción que usa un compuesto iniciador con funcionalidad de H se muestra esquemáticamente en el esquema (I), en el que R representa un resto orgánico, tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales puede también contener heteroátomos, tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y en el que e y f representan un número entero, y en el que el producto mostrado para el polioletercarbonato en el esquema (I) debe entenderse como que significa que es posible encontrar bloques con la estructura mostrada en el polioletercarbonato obtenido, pero la secuencia, número, longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no se encuentran limitados al polioletercarbonato mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero, tal como CO₂, en un polímero. El carbonato cíclico mostrado en la fórmula (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno) se forma como producto adicional, propiamente como subproducto.



45 El documento de Estados Unidos 4.487.853 divulga un procedimiento para la preparación de un polioleteréster con un elevado contenido de grupos hidroxilo primarios. En el este procedimiento, se hace reaccionar a) el producto de reacción de un condensado de un poliol con un óxido de alquileo con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico y b) óxido de etileno a una temperatura de 50 °C a 125 °C. Se obtiene el condensado a partir de un poliol que tiene de 2 a 8 grupos hidroxilo y un peso equivalente desde 30 hasta 45 y un óxido de alquileo que tiene de 2 a 4 átomos de carbono y sus mezclas. El condensado tiene un peso equivalente desde 500 a 10.000. Tras la reacción con el anhídrido de ácido carboxílico cíclico, se obtiene un semiéster. La reacción de a) con óxido de alquileo se realiza en presencia de una cantidad activa de una amina, óxido o catalizador de metal divalente. La proporción de equivalentes del anhídrido con respecto a los equivalentes del condensado se encuentra dentro del intervalo desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 1:2 y la proporción molar de óxido de etileno con respecto a anhídrido se encuentra dentro del intervalo desde aproximadamente 2:1 hasta aproximadamente 1,5:1. Además, se divulga un poliuretano a partir de la reacción de un poliisocianato orgánico con dichos polioles. No obstante, el documento de Estados Unidos 4.487.853 no describe el modo en el que los polioléteres preparados por medio de catálisis DMC se pueden convertir en polioles con grupos terminales hidroxilo primarios con un gasto de procedimiento que sea lo más bajo posible.

55

Por consiguiente, existe además la necesidad de procedimientos de preparación de polioletercarbonatos con grupos terminales hidroxilo primarios, y en particular de aquellos procedimientos que conviertan los polioletercarbonatos preparados por medio de catálisis DMC.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado que se puede conseguir el objetivo por medio de un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos con grupos terminales hidroxilo primarios, que comprende las etapas de:

1. reacción de un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno activos con dióxido de carbono y con al menos un epóxido (óxido de alquileno) de fórmula general (II):



10 en la que R1 representa hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo y con la condición de que ≥ 0 en peso hasta $\leq 30\%$ en peso, en base a la cantidad total del epóxido empleado (II), sea óxido de etileno, llevándose a cabo la reacción en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico (catalizador DMC) y en la que preferentemente el producto bruto de esta reacción no sufre purificación adicional con la excepción de una posible etapa de destilación;

15 2. reacción del producto obtenido en la etapa 1 con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; y
3. reacción del producto obtenido en la etapa 2 con óxido de etileno en presencia de un catalizador que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, excluyendo aminas terciarias no cíclicas con sustituyentes idénticos.

20 Una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que los polioletercarbonatos preparados por medio de catálisis de DMC, que incluso a pesos moleculares medios elevados muestran una desviación técnica insignificante o nula de la funcionalidad OH a partir de la funcionalidad OH ideal, reaccionan para dar lugar a polioletercarbonatos con un contenido relativamente elevado de grupos terminales de hidroxilo primarios (a continuación también abreviados como "grupos OH primarios"). Debido a que se suprime la retirada del catalizador tras la primera etapa, se puede conseguir una simplificación del procedimiento total.

25 Preferentemente, los compuestos iniciadores que contienen átomos de hidrógeno activos (también denominados sustancia iniciadora con funcionalidad H) que se emplean en la etapa 1, son compuestos con pesos moleculares (promedio en número) desde ≥ 18 g/mol hasta ≤ 2.000 g/mol, preferentemente desde ≥ 62 g/mol hasta ≤ 2.000 g/mol, y con un número de grupos hidroxilo por molécula desde ≥ 1 hasta ≤ 8 , preferentemente desde ≥ 2 hasta ≤ 4 . Ejemplos de estos son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, glicerol, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, azúcar de caña, almidón degradado y/o agua.

30 Las sustancias iniciadoras con funcionalidad de H (compuestos iniciadores) que se emplean preferentemente de forma particular en la etapa 1 son los compuestos con pesos moleculares medios en número desde ≥ 450 g/mol hasta ≤ 2.000 g/mol o una mezcla de a) compuestos con pesos moleculares medios expresados en número desde ≥ 62 g/mol hasta < 450 g/mol (también denominados "compuestos iniciadores de peso molecular bajo" a continuación) y b) compuestos con pesos moleculares medios en número desde ≥ 450 g/mol hasta ≤ 2.000 g/mol (también denominados "polioles iniciadores" a continuación), que contienen preferentemente cada uno de ellos ≥ 1 hasta ≤ 8 , preferentemente ≥ 2 hasta ≤ 5 grupos hidroxilo.

35 Ejemplos de compuestos iniciadores de bajo peso molecular son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, glicerol, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol y/o azúcar de caña. Ejemplos de polioles iniciadores son, por ejemplo, polioléteres, que se han preparado, por ejemplo, a partir de los compuestos iniciadores de bajo peso molecular anteriormente mencionados y epóxidos, o poliol(óxido de alquileno)carbonatos que se han preparado, por ejemplo, a partir de los compuestos iniciadores anteriormente mencionados, epóxidos y CO_2 , presentando estos polioles iniciadores pesos moleculares medios expresados en número desde ≥ 450 g/mol hasta ≤ 2.000 g/mol.

45 Preferentemente, el epóxido de fórmula general (II) es un epóxido terminal con un sustituyente R1, que puede ser hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo. En conexión con la invención completa, generalmente el término "alquilo" incluye sustituyentes del grupo n-alquilo, tal como metilo, etilo o propilo, alquilo ramificado y/o cicloalquilo. En relación con la invención completa, generalmente el término "arilo" incluye sustituyentes del grupo de sustituyentes carbo- o heteroarílicos mononucleares, tales como fenilo y/o sustituyentes carbo- o heteroarílicos polinucleares. Es posible que también se puedan emplear varias mezclas de varios epóxidos en el procedimiento de acuerdo con la invención, con tal de que los constituyentes de la mezcla de epóxidos se encuentren todos dentro de la fórmula general (II). Si se usan mezclas de varios epóxidos, también es posible modificar la proporción de mezcla de los epóxidos paso a paso o de forma continua durante la dosificación. Generalmente, se pueden emplear epóxidos que tienen 2-24 átomos de carbono para el procedimiento de acuerdo con la invención. Por ejemplo, los óxidos de alquileno que tienen 2-24 átomos de carbono son, uno o más compuestos escogidos entre el grupo constituido por

5 óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-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 C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol, y derivados de glicidol, tales como, por ejemplo, éter de glicidilo y metilo, éter de glicidilo y etilo, éter de 2-etilhexilo y glicidilo, éter de alilo y glicidilo, metacrilato de glicidilo y alcoxisilanos con funcionalidad de epóxido, tales como, por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiletildietoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, en cada caso con la condición de que $\geq 0\%$ en peso hasta $\leq 30\%$ en peso, en base a la cantidad total de epóxido (II) empleado, sea óxido de etileno. Preferentemente, se emplean, como óxidos de alquileo, $\geq 0\%$ en peso hasta $\leq 30\%$ en peso (en base a la cantidad total de epóxido (I) empleado) de óxido de etileno y $\geq 30\%$ en peso hasta $\leq 100\%$ en peso (en base a la cantidad total de epóxido (II) empleado) de óxido de propileno, preferentemente de forma particular óxido de propileno puro.

20 Los catalizadores de cianuro bimetálico (catalizadores DMC) que son apropiados para la etapa 1 (copolimerización) del procedimiento de acuerdo con la invención son conocidos en principio de la técnica anterior (véase por ejemplo el documento US-A 3 404 109, el documento US-A 3 829 505, el documento US-A 3 941 849 y el documento US-A 5 158 922). Los catalizadores DMC que se describen por ejemplo en el documento US-A5 470 813, el documento EP-A 700 949, el documento EP-A 743 093, el documento EP-A 761 708, el documento WO 97/40086, el documento WO 98/16310 y el documento WO 00/47649, tienen una actividad muy elevada en la homopolimerización de epóxidos y hacen posible la preparación de poliéteres a concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de manera que en general no resulta necesario separar el catalizador del producto terminado. Los catalizadores 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 complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol) también contienen un poliéter con un peso molecular promedio en número mayor que 500 g/mol, son un ejemplo típico.

30 También es posible emplear catalizadores DMC alcalinos, divulgados en el n° de solicitud EP 10163170.3.

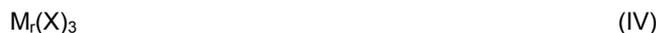
Preferentemente, las sales de metal libres de cianuro que son apropiadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico tienen la fórmula general (III)



en la que

35 M se selecciona de los cationes de metal Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ y Cu²⁺, preferentemente M es Zn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ o Ni²⁺,
X es uno o más aniones (es decir, diferentes), preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
40 n es 1 si X = sulfato, carbonato u oxalato y
n es 2 si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales de metal libres de cianuro apropiadas tienen la fórmula general (IV)



en la que

45 M se selecciona de los cationes de metal Fe³⁺, Al³⁺ y Cr³⁺,
X es uno o más aniones (es decir, diferentes), preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
r es 2 si X = sulfato, carbonato u oxalato y
50 r es 1 si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o sales de metal libres de cianuro apropiadas tienen la fórmula general (V)



en la que

M se selecciona de cationes de metal Mo⁴⁺, V⁴⁺ y W⁴⁺,

ES 2 525 753 T3

X es uno o más aniones (es decir, diferentes), preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

s es 2 si X = sulfato, carbonato u oxalato y

5 s es 4 si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o sales de metal libres de cianuro apropiadas tienen la fórmula general (VI)



en la que

M se selecciona de cationes de metal Mo^{6+} y W^{6+} ,

10 X es uno o más aniones (es decir, diferentes), preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

t es 3 si X = sulfato, carbonato u oxalato y

t es 6 si X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato.

15 Ejemplos de sales de metal libres de cianuro apropiadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También se pueden emplear mezclas de distintas sales de metales.

20 Las sales de cianuro de metal que son apropiadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetalico preferentemente tienen la fórmula general (VII)



en la que

M' se selecciona de uno o más cationes de metal del grupo constituido por Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V), preferentemente M' es uno o más cationes de metal del grupo constituido por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II).

25 Y se selecciona de uno o más cationes de metal del grupo constituido por metal alcalino (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir, Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}).

A se selecciona de uno o más aniones del grupo constituido por haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato o nitrato y

30 a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores de a, b y c de forma que la sal de cianuro de metal tenga electroneutralidad, a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c tiene preferentemente el valor de 0.

35 Ejemplos de sales de cianuro de metal apropiadas son hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio y hexacianocobaltato (III) de litio.

Los compuestos de cianuro bimetalico preferidos que contienen los catalizadores DMC de acuerdo con la invención son los compuestos de fórmula general (VIII)



en la que M es como se ha definido en la fórmula (III) a (VI) y

40 M' es como se ha definido en la fórmula (VII), y

x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de manera que el compuesto de cianuro bimetalico tenga electroneutralidad.

Preferentemente,

x = 3, x' = 1, y = 6 y z = 2,

45 M = Zn (II), Fe(II), Co(II) o Ni(II) y

M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) o Ir(III).

Ejemplos de compuestos de cianuro bimetalico apropiados son hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro bimetalico apropiados se encuentran, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 5 158 922 (columna 8, líneas 29-66). Preferentemente, se usa cianocobaltato (III) de cinc de forma particular.

50 Los ligandos complejantes orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se divulgan, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 5 158 922 (véase en particular la columna 6, líneas 9 a 65), el documento de Estados Unidos 3 404 109, el documento de Estados Unidos 3 829 505, el documento de Estados

Unidos 3 941 849, el documento EP-A 700 949, el documento EP-A 761 708, el documento JP 4 145 123, el documento de Estados Unidos 5 470 813, el documento EP-A 743 093 y el documento WO-A 97/40086. Por ejemplo, se emplean los compuestos orgánicos con hetero átomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble, como ligandos complejantes orgánicos.

5 Ligandos complejantes orgánicos preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Ligandos complejantes orgánicos particularmente preferidos son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-ol y 2-metil-3-butin-2-ol) y compuestos que contienen grupos éter tanto alifáticos como cicloalifáticos y grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo, mono-terc-butil éter de etilenglicol, mono-terc-butil éter de dietilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol y 3-metil-3-oxoetan-metanol). Los ligandos complejantes orgánicos que son más preferidos se seleccionan entre uno o más compuestos del grupo constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, mono-terc-butil éter de etilenglicol y 3-metil-3-oxoetan-metanol.

15 Opcionalmente se emplean, en la preparación de catalizadores DMC, uno o más componente(s) complejante(s) de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán de polialquilenglicol, éteres de glicidilo de polialquilenglicol, poli(acrilamida, poli(ácido acrilamido-co-acrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo, acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, éter de metilo y polivinilo, éter de etilo y polivinilo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), metil polivinil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, ácido maleico y copolímeros de anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o éteres de glicidilo, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polifuncionales, ácidos biliares o sales, sus ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados o compuestos iónicos tensioactivos o de interfase activa.

25 Preferentemente, en la primera etapa de la preparación de los catalizadores DMC, se hacen reaccionar las soluciones acuosas de la sal de metal (por ejemplo, cloruro de cinc), empleadas en un exceso estequiométrico (al menos 50% en moles), en base a la sal de cianuro de metal (es decir, al menos una proporción molar de sal de metal libre de cianuro con respecto a sal de cianuro de metal de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro de metal (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio), en presencia de los ligandos complejantes orgánicos (por ejemplo, terc-butanol), de manera que se forme una suspensión que contenga el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, sal de metal libre de cianuro en exceso y el ligando complejante orgánico. En este contexto, el ligando complejante orgánico puede estar presente en la solución acuosa de la sal de metal libre de cianuro y/o de la sal de cianuro de metal, o se añade directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Se ha comprobado que resulta ventajoso mezclar las soluciones acuosas de sal de metal libre de cianuro y de sal de cianuro de metal y ligando complejante orgánico con agitación vigorosa. 30 Posteriormente, se trata opcionalmente la suspensión formada en la primera etapa con otro componente complejante. En este contexto, preferentemente se emplea el componente complejante en una mezcla con agua y el ligando complejante orgánico. Un procedimiento preferido para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se realiza empleando una boquilla de mezcla, de forma particularmente preferida empleando un dispersador de chorro como se describe en el documento WO-A 01/39883.

40 En la segunda etapa, se aísla el sólido (es decir, el precursor del catalizador de acuerdo con la invención) a partir de la suspensión por medio de técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

En una variante de realización preferida para la preparación del catalizador, en una tercera etapa del procedimiento se lava posteriormente el sólido que se ha aislado con una solución acuosa del ligando complejante orgánico (por ejemplo, por medio de re-suspensión y subsiguiente nuevo aislamiento por medio de filtración o centrifugación). De este modo, por ejemplo, se pueden retirar sub-productos solubles en agua, tales como cloruro de potasio, del catalizador. Preferentemente, la cantidad de ligando complejante orgánico en la solución de lavado acuosa se encuentra entre un 40 y un 80% en peso, en base a la solución total.

En la tercera etapa, se añaden opcionalmente componentes complejantes adicionales a la solución de lavado acuosa, preferentemente dentro del intervalo de entre un 0,5 y un 5% en peso, en base a la solución total.

50 Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Para ello, por ejemplo, se puede repetir la primera operación de lavado. No obstante, es preferible usar soluciones no acuosas para las operaciones de lavado adicionales, por ejemplo, una mezcla de ligando complejante orgánico y componentes complejantes adicionales.

El sólido que ha sido aislado y dado el caso lavado, a continuación se seca, dado el caso tras pulverización, a temperaturas en general de 20-100 °C, y bajo presiones en general de 0,01 kPa (0,1 mbar) hasta presión normal (101,3 kPa (1013 mbar)).

Un procedimiento preferido para aislar los catalizadores de DMC de la suspensión por medio de filtración, lavado de la torta filtrante y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

Se puede emplear el catalizador, por ejemplo, en una proporción, en base al peso total del compuesto iniciador y

epóxido (II) empleado, desde ≥ 1 ppm hasta ≤ 1.000 ppm y preferentemente desde ≥ 10 ppm hasta ≤ 500 ppm.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se prevé que en la etapa 1 el epóxido (II) contenga óxido de etileno en una cantidad de como máximo un 30% en peso. Se ha encontrado que con contenidos más elevados de óxido de etileno no se obtienen productos de reacción satisfactorios para el procesado adicional en las etapas posteriores del procedimiento.

En el contexto de la presente invención, se prevé que el producto bruto de la reacción de la etapa 1 no experimente purificación adicional con la excepción de una posible etapa de destilación. Por consiguiente, esta etapa de destilación es opcional. Por medio de destilación, por ejemplo, se puede retirar el epóxido (II) que no ha reaccionado del poliol obtenido. Las etapas de purificación que no se usan precisamente sobre el producto serían, por ejemplo, una filtración, una extracción con disolvente o una purificación cromatográfica. En este caso existe una ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención, ya que se evitan etapas de purificación de alto coste para los polioléteres preparados por medio del procedimiento de KOH. No es necesaria una etapa de purificación por separado debido a que los catalizadores de cianuro bimetalico pueden permanecer en el producto bruto sin interferir en las reacciones posteriores, y además se requieren únicamente en pequeñas cantidades.

En la etapa 1 (copolimerización) se puede llevar a cabo la dosificación de uno o más epóxidos y del dióxido de carbono simultáneamente o secuencialmente, siendo posible añadir la cantidad total de dióxido de carbono toda de una vez o por medio de dosificación durante el tiempo de reacción. Preferentemente, se dosifica el dióxido de carbono. La dosificación de uno o más epóxidos se lleva a cabo simultáneamente o secuencialmente con respecto a la dosificación de dióxido de carbono. Si se emplean distintos epóxidos para la síntesis de los polioletercarbonatos, su dosificación se puede llevar a cabo simultáneamente o secuencialmente por medio de dosificaciones separadas en cada caso, o por medio de una o más dosificaciones, en las que al menos se dosifican dos epóxidos en forma de mezcla. Por medio de la naturaleza de la dosificación de los epóxidos y del dióxido de carbono, es posible sintetizar polioletercarbonatos aleatorios, alternantes, de tipo bloque o de tipo gradiente. Preferentemente, la concentración de epóxidos libres durante la reacción en la mezcla de reacción es > 0 hasta un 40% en peso, de forma particularmente preferida $> 0-25\%$ en peso, del modo más preferido $> 0-15\%$ en peso (en cada caso en base al peso de la mezcla de reacción).

Preferentemente, se emplea un exceso de dióxido de carbono, en base a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polioletercarbonato, ya que debido a la lentitud del dióxido de carbono para reaccionar resulta ventajoso un exceso de dióxido de carbono. Se puede determinar la cantidad de dióxido de carbono por medio de la presión total bajo las condiciones de reacción particulares. Se ha comprobado que el intervalo de 0,001 a 12 MPa (0,01 a 120 bar), preferentemente de 0,01 a 11 MPa (0,1 a 110 bar), de forma particularmente preferida de 0,1 a 10 MPa (1 a 100 bar) resulta ventajoso como presión total (absoluta) para la copolimerización para la preparación de los polioletercarbonatos. Además, se ha comprobado para el procedimiento de acuerdo con la invención que la copolimerización para la preparación de polioletercarbonatos se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de forma particularmente preferida de 70 a 140 °C y de forma muy particularmente preferida de 90 a 130 °C. Si se establecen temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción se detiene. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta en gran medida la cantidad de subproductos no deseados. Además, se debe garantizar que, con la elección de presión y temperatura, pasa la mayor cantidad posible de CO₂ desde el estado gaseoso hasta el estado líquido y/o líquido supercrítico. No obstante, también se puede añadir CO₂ al reactor en forma de sólido y posteriormente puede pasar al estado líquido y/o líquido supercrítico en las condiciones de reacción escogidas.

En una forma de realización adicional de la etapa 1 del procedimiento de acuerdo con la invención (también denominada "uso semicontinuo" a continuación), se introducen inicialmente uno o más polioles iniciadores, dióxido de carbono y el catalizador de DMC en el sistema de reactor en la etapa 1, y se añaden de forma continua uno o más compuestos iniciadores de bajo peso molecular junto con uno o más óxidos de alquileo (B1). La suma de las cantidades de los polioles iniciadores y compuestos iniciadores de bajo peso molecular empleados corresponde en este caso a la cantidad total de compuestos iniciadores empleados en la etapa 1. Preferentemente, la dosificación de los compuestos iniciadores de bajo peso molecular y de uno o más óxidos de alquileo se concluye simultáneamente, o en primer lugar se dosifican los compuestos iniciadores de bajo peso molecular y una primera cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo juntos y posteriormente se dosifica la segunda cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo, correspondiendo la suma de la primera cantidad parcial y la segunda cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la cantidad total de uno o más óxidos de alquileo empleados en la etapa 1. La primera cantidad parcial es de un 60 a un 90% en peso y la segunda cantidad parcial es de un 40 a un 10% en peso de la cantidad total de óxido de alquileo empleado en la etapa 1. Una vez que se han dosificado estas sustancias iniciadoras, puede transcurrir una fase posterior a la reacción, en la cual se puede cuantificar el consumo de óxido de alquileo por medio del control de la presión. Cuando se alcanza presión constante, se puede evacuar el producto del reactor (dado el caso tras aplicar vacío o por medio de arrastre para retirar los óxidos de alquileo que no han reaccionado). Preferentemente, la cantidad de compuestos iniciadores que se dosifican continuamente en el interior del reactor durante la reacción es de al menos un 20% en equivalentes molares, de forma particularmente preferida de un 70 a un 95% en equivalentes molares (en cada caso en base a la cantidad total de compuestos iniciadores).

En una forma de realización adicional de la etapa 1 del procedimiento de acuerdo con la invención (también denominada "uso continuo" a continuación), se retira continuamente el producto resultante de la etapa 1 del reactor. En el presente procedimiento, se introducen inicialmente uno o más polioles iniciadores, dióxido de carbono y catalizador DMC en el sistema del reactor en la etapa 1 y se alimentan continuamente uno o más compuestos iniciadores de bajo peso molecular junto con uno o más óxidos de alquileo (B1) y un catalizador DMC y se retira el producto resultante de la etapa 1 continuamente del reactor, manteniéndose constante la presión, dado el caso, a la presión total anteriormente mencionada durante el procedimiento por medio de la dosificación posterior de dióxido de carbono.

Los reactores particularmente preferidos son: reactor de tubo, tanque agitado, reactor de bucle. En la preparación de los polioletercarbonatos en un tanque agitado, por cuestiones de seguridad el contenido de epóxido libre (óxido de alquileo) de la mezcla de reacción del tanque agitado no debería exceder un 15% en peso (véase, por ejemplo, el documento WO-A 2004/081082; página 3; línea 14). En la preparación de los polioletercarbonatos en el uso semi-continuo y también en el uso continuo, por consiguiente se debería ajustar la velocidad de dosificación del epóxido de manera que el epóxido reaccione suficientemente rápido y el contenido de epóxido libre de la mezcla de reacción del tanque agitado debido a la dosificación de epóxido no supere un 15% en peso. Es posible alimentar el dióxido de carbono continuamente o discontinuamente. La presión de dióxido de carbono puede variar durante la copolimerización. Es posible aumentar gradualmente o rebajar o mantener constante la presión de CO₂ durante la adición del epóxido. También se puede llevar a cabo una parte de la adición del epóxido en ausencia de CO₂, por ejemplo con el fin de crear una sección parcial del copolímero resultante de epóxido puro.

Se puede copolimerizar (adicionalmente) la mezcla catalizador activado-iniciador con epóxido y dióxido de carbono en el tanque agitado, pero también en otro recipiente de reacción (reactor de tubo o reactor de bucle).

En el caso de un reactor de tubo, se bombean continuamente el catalizador activado y el iniciador y el epóxido y el dióxido de carbono a través de un tubo. Las proporciones molares de los miembros de la reacción varían de acuerdo con el polímero deseado. En una forma de realización preferida, se dosifica el dióxido de carbono en su forma supercrítica, es decir en forma virtualmente líquida, con el fin de dar lugar a una mejor miscibilidad posible de los componentes. Se instalan ventajosamente elementos de mezcla para una mezcla más uniforme de los miembros de la reacción, tal como los comercializados, por Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH. De hecho, con frecuencia no resulta posible, en términos de aparato, establecer condiciones de flujo turbulento con buena mezcla uniforme, de manera que únicamente esté presente un perfil de flujo laminar.

Se pueden usar incluso reactores de bucle para la preparación de los polioletercarbonatos. Estos son reactores de tubo con reciclaje de sustancias. El uso de un reactor de bucle es una ventaja en particular porque se puede llevar a cabo una retro-mezcla, de manera que la concentración de epóxido debería ser baja. Con el fin de realizar la conversión completa, con frecuencia se instala un tubo ("tubo de residencia") aguas abajo.

Los polioletercarbonatos obtenidos de acuerdo con la invención tienen una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de forma particularmente preferida de 1 a 6 y de forma muy particularmente preferida de 2 a 4. Preferentemente, el peso molecular es de 400 a 10.000 g/mol y de forma particularmente preferida de 500 a 6.000 g/mol.

Las etapas de activación (en presencia o ausencia de dióxido de carbono) para la activación del catalizador de DMC empleado pueden preceder a la etapa 1. Si se lleva a cabo la copolimerización en un tanque agitado, la etapa precedente para la activación del catalizador DMC se lleva a cabo, por ejemplo, en el tanque agitado que posteriormente se emplea para la copolimerización, o alternativamente en un reactor aguas arriba, que a su vez puede ser un reactor de tubo o un tanque agitado. Si la copolimerización se lleva a cabo en un reactor de tubo, la etapa precedente para la activación del catalizador DMC se puede llevar a cabo, por ejemplo, en una primera sección parcial del reactor de tubo, o en un reactor aguas arriba, que a su vez puede ser un reactor de tubo o un tanque agitado.

Una etapa en la cual se añade una cantidad de parte del epóxido (II), dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC y posteriormente se interrumpe la adición, observándose un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una disminución de la presión en el reactor (si se lleva a cabo la reacción en un tanque agitado) debido a una reacción química exotérmica posterior, es denominada etapa de activación del catalizador de DMC. La etapa del procedimiento de activación es el lapso de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta el punto caliente. En general, la etapa de secado del catalizador de DMC y, dado el caso, del compuesto iniciador con funcionalidad de H por medio de temperatura elevada y/o presión reducida, puede preceder a la etapa de activación, no formando parte esta etapa de secado de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

En la etapa 2 del procedimiento de acuerdo con la invención, el producto de la etapa 1 se hace reaccionar de forma adicional. En esta reacción, se hacen reaccionar los grupos hidroxilo del polioletercarbonato obtenido con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico. Se obtienen un enlace de éster con el polioletercarbonato y un grupo carboxilo libre adicional por medio de apertura del grupo anhídrido. Opcionalmente, la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula. Preferentemente, esta es una

molécula orgánica, de manera que el catalizador es una amina orgánica. No obstante, se excluyen las aminas terciarias cíclicas con sustituyentes idénticos. Un ejemplo de dicha amina que no es apropiada es trietilamina. Si se emplea un catalizador, es ventajosamente el mismo catalizador que en la etapa subsiguiente 3.

5 La cantidad de catalizador que contiene nitrógeno, basada en el peso total de la mezcla de reacción de la etapa 2, puede ser, por ejemplo de ≥ 10 ppm a ≤ 10.000 ppm, preferentemente de ≥ 50 ppm a ≤ 5.000 ppm y más preferentemente ≥ 100 ppm a ≤ 2.000 ppm. En este contexto, la temperatura de reacción de la etapa 2, puede ser de ≥ 70 °C a ≤ 150 °C y preferentemente de ≥ 80 °C a ≤ 135 °C.

10 La etapa 3 del procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a la reacción del producto obtenido en la etapa 2 con óxido de etileno. Por medio de la reacción de los grupos hidroxilo del polietercarbonato, se forman grupos hidroxialquilo con apertura de anillo. Preferentemente, $\geq 80\%$, $\geq 90\%$ o $\geq 95\%$ de los grupos carboxilo reacciona con el epóxido y preferentemente se obtiene un contenido de grupos hidroxilo primarios desde $\geq 50\%$ hasta $\leq 100\%$ o desde $\geq 60\%$ en moles hasta $\leq 90\%$ en moles.

15 Se prevé de acuerdo con la invención que esta reacción se lleve a cabo en presencia de un catalizador que contenga al menos un átomo de nitrógeno por molécula. Preferentemente, esta es una molécula orgánica, de manera que el catalizador es una amina orgánica. No obstante, las aminas terciarias no cíclicas con sustituyentes idénticos quedan excluidas de acuerdo con la invención. Un ejemplo de dicha amina que no es apropiada es trietilamina.

20 La cantidad de catalizador que contiene nitrógeno, basada en el peso total de la mezcla de reacción de la etapa 3, puede ser, por ejemplo de ≥ 10 ppm a ≤ 10.000 ppm, preferentemente de ≥ 50 ppm a ≤ 5.000 ppm y más preferentemente de ≥ 100 ppm a ≤ 2.000 ppm. En este contexto, la temperatura de reacción de la etapa 3, puede ser de ≥ 70 °C a ≤ 150 °C y preferentemente de ≥ 80 °C a ≤ 135 °C.

Ventajosamente esta etapa sigue a la etapa 2 directamente, de manera que se añade óxido de etileno a la mezcla de reacción de la etapa 2 tras el final de la reacción con el anhídrido de ácido carboxílico cíclico.

25 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto iniciador empleado en la etapa 1, es un poliol(oxialquileno) (es decir, un polioléter) o un poliol(oxialquileno)carbonato (es decir, un producto que se puede obtener partiendo de un compuesto iniciador con funcionalidad H por medio de copolimerización de dióxido de carbono con epóxido), en cada caso con una funcionalidad media de $\geq 2,0$ a $\leq 5,0$ y un peso molecular promedio en número de ≥ 450 g/mol hasta ≤ 1.000 g/mol. La funcionalidad media también puede ser de $\geq 2,3$ a $\leq 4,0$. Estos polioles de poliol(oxialquilenos) y poliol(oxialquileno)carbonatos también pueden tener un índice de OH desde 200 mg de KOH/g hasta ≤ 300 mg de KOH/g. El índice de OH se puede determinar conforme a la norma DIN 53240.

35 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, en el epóxido de fórmula general (II), R1 es hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, ciclohexilo y/o fenilo. Preferentemente, R1 es metilo en este caso. El epóxido empleado es entonces óxido de propileno. De igual forma, se prefieren mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno, de manera que se obtengan bloques de poliéter mixtos. También se pueden emplear varias mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con proporciones de mezcla diferentes en sucesión.

40 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador de cianuro bimetálico de la etapa 1 comprende cinc, cobalto y terc-butanol. Preferentemente, este catalizador comprende adicionalmente \geq un 5% en peso hasta \leq un 80% en peso, en base a la cantidad de catalizador, de un poliéter con un peso molecular promedio en número de ≥ 500 g/mol. El contenido de poliéter también puede ser de \geq un 10% en peso hasta \leq un 70% en peso y de forma particularmente preferida de \geq un 15% en peso hasta \leq un 60% en peso. Por ejemplo, poliéteres particularmente apropiados son polioléteres con una funcionalidad medida de OH de 2 a 8 y un peso molecular promedio en número desde ≥ 1.000 g/mol hasta ≤ 10.000 g/mol y preferentemente desde ≥ 1.000 g/mol hasta ≤ 5.000 g/mol. Se pueden mencionar como ejemplo poliol(oxipropilenos), en particular dioles y/o trioles con un peso molecular promedio en número desde ≥ 1.000 g/mol hasta ≤ 4.000 g/mol.

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

50 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador empleado en la etapa 3, se selecciona del grupo que comprende:

(A) aminas de fórmula general (IX):

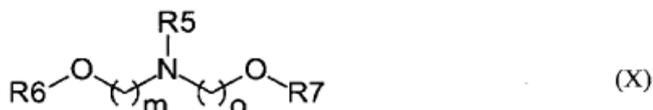


en la que:

- 5 R2 y R3 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R2 y R3 junto con el átomo de N que los porta forman un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 n es un número entero de 1 a 10;
 R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R4 representa $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R41})(\text{R42})$, en la que

- 10 R41 y R42 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R41 y R42 junto con el átomo de N que los porta forman un heterociclo alifático, insaturado o
 aromático;
 x es un número entero de 1 a 10,

(B) aminas de fórmula general (X):



- 15 en la que:

R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;
 R6 y R7 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo;
 m y o son independientemente entre sí un número entero de 1 a 10;

y/o:

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

De igual forma, el catalizador que se puede emplear opcionalmente en la etapa 2 del procedimiento se puede escoger entre los grupos (A), (B) y/o (C) descritos.

- 25 Se pueden describir las aminas de fórmula general (IX) en el sentido más amplio como aminoalcoholes o sus éteres. Si R4 es hidrógeno, se pueden incorporar los catalizadores a una matriz de poliuretano cuando se hace reaccionar el polioletercarbonato con un poliisocianato. Esto resulta ventajoso con el fin de evitar la salida del catalizador, que en el caso de las aminas puede venir acompañada de problemas de olor inconvenientes, sobre la superficie de poliuretano, la problemática del denominado "fogging" (empañamiento) o de los VOC (compuestos orgánicos volátiles).

- 30 Se pueden describir las aminas de fórmula general (X) en el sentido más amplio como amino(bis)alcoholes o sus éteres. Si R6 o R7 son hidrógeno, de igual forma estos catalizadores se pueden incorporar a una matriz de poliuretano.

- 35 Es preferible, en la amina de fórmula general (IX), que R2 y R3 sean metilo, R4 sea hidrógeno y que n sea 2, o que R2 y R3 sean metilo, R4 sea $-(\text{CH}_2)_2-\text{M}(\text{CH}_3)_2$ y n sea 2. En total, el resultado es bien N,N-dimetiletanolamina o bis(2-(dimetilamino)etil)éter.

Además es preferible que en la amina de fórmula general (X) R5 sea metilo, R6 y R7 sean hidrógeno, m sea 2 y o sea 2. En total, esto tiene como resultado N-metildietanolamina.

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

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa 3, el catalizador, que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, está presente en un contenido desde ≥ 500 ppm hasta ≤ 1.500 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción. El contenido de catalizador puede también ser de ≥ 750 ppm hasta ≤ 1.250 ppm. Por consiguiente, lo mismo aplica si dicho catalizador también se emplea en la etapa 2.

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

5 Es además objeto de la presente invención un polioletercarbonato con grupos terminales de hidroxilo primarios que se puedan obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con la invención y que comprenden un bloque de polietercarbonato, un grupo hidroxietilo terminal y una unidad de diéster que une el bloque de polietercarbonato y el grupo hidroxietilo terminal, y en el que la proporción molar de los dobles enlaces terminales, basada en todos los grupos terminales del polioletercarbonato, es desde ≥ 0 miliequivalentes por kg hasta ≤ 10 miliequivalentes por kg. El polioletercarbonato se puede obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con la invención y se obtiene, en particular, por medio del presente procedimiento. Para los detalles de su formación, se remite por tanto a las explicaciones relativas al procedimiento.

Por ejemplo, el bloque de polietercarbonato puede ser, por ejemplo, sin estar limitado a, un bloque, iniciado sobre un alcohol di-, tri-, tetra- o pentafuncional, de dióxido de carbono con óxido de etileno, óxido de propileno, u óxido de etileno/óxido de propileno y/o cualquier secuencia deseadas de estos bloques. El número de unidades monoméricas del bloque de polietercarbonato puede estar dentro del intervalo desde ≥ 10 unidades monoméricas hasta ≤ 5.000 unidades monoméricas, preferentemente desde ≥ 50 unidades monoméricas hasta ≤ 1.000 unidades monoméricas.

El bloque de polietercarbonato está seguido por una unidad de diéster, que se puede atribuir al producto de reacción de un grupo terminal OH del bloque de polietercarbonato con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico. En primer lugar, se forma un hemiéster por medio de apertura de anillo, y posteriormente reacciona con óxido de etileno para dar el grupo hidroxietilo terminal. Ejemplos de anhídrido de ácido carboxílico cíclico son anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidrofáltico, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido de ácido maleico.

El polioletercarbonato de acuerdo con la invención se distingue porque el contenido de dobles enlaces terminales, basado en todos los grupos terminales del polioletercarbonato (por el que se entiende en la presente memoria la totalidad de moléculas de polioletercarbonato) se encuentra dentro del intervalo desde ≥ 0 a ≤ 10 miliequivalentes por kg, independientemente del peso molecular. Para todos los fines prácticos, de este modo se encuentra libre de grupos terminales insaturados. Estos grupos terminales conducirían a una menor funcionalidad del polietercarbonato y provocarían desventajas correspondientes en la preparación de los polímeros de poliuretano. Se evitan estos dobles enlaces terminales, por ejemplo, por medio de polimerización del bloque de polietercarbonato sobre el alcohol iniciador por medio de catálisis de DMC. Se puede analizar la ausencia de grupos terminales insaturados del polioletercarbonato de acuerdo con la invención por medio de espectroscopia RMN-¹H. Otro procedimiento habitual es la determinación de los dobles enlaces terminales por medio de acetato de mercurio de acuerdo con ISO 17710. El contenido también puede ser desde ≥ 0 miliequivalentes por kg hasta ≤ 5 miliequivalentes por kg. Además, los polioletercarbonatos de acuerdo con la invención pueden tener funcionalidades dentro del intervalo desde ≥ 2 hasta ≤ 6 , y pesos moleculares dentro del intervalo desde ≥ 1.800 Da hasta ≤ 20.000 Da.

En una forma de realización del polioletercarbonato de acuerdo con la invención, la proporción molar de grupos hidroxilo primarios es desde \geq un 50% en moles hasta \leq un 100% en moles. Debe entenderse que esto significa la proporción molar de grupos hidroxilo primarios en relación con los grupos hidroxilo secundarios en el polioletercarbonato en total, es decir, no referida a una molécula individual. Se puede determinar, por ejemplo, por medio de espectroscopia RMN-¹H. El contenido también puede estar dentro del intervalo desde \geq un 55% molar hasta \leq un 90% molar o desde \geq un 60% molar hasta \leq un 85% molar.

En una forma de realización adicional del polioletercarbonato de acuerdo con la invención, este tiene un índice de OH desde ≥ 10 mg de KOH/g hasta ≤ 100 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo puede estar determinado conforme a la norma DIN 53240 y también puede ser desde ≥ 15 mg de KOH/g hasta ≤ 80 mg de KOH/g o desde ≥ 20 mg de KOH/g hasta ≤ 50 mg de KOH/g.

En una forma de realización adicional del polioletercarbonato de acuerdo con la invención, este tiene un índice de ácido desde $\geq 0,01$ mg de KOH/g hasta ≤ 5 mg de KOH/g. El índice de ácido puede determinarse conforme a la norma DIN 53402 y también puede ser desde $\geq 0,02$ mg de KOH/g hasta $\leq 4,9$ mg de KOH/g o desde $\geq 0,02$ mg de KOH/g hasta $\leq 4,8$ mg de KOH/g.

50 Otro objeto de la presente invención es una composición de polioletercarbonato que comprende un polioletercarbonato de acuerdo con la invención y además:

(A) aminas de fórmula general (XI):

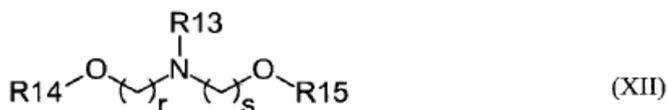


en la que:

- 5 R8 y R9 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R8 y R9 junto con el átomo de N que los porta forman un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 p es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;
 R10 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R10 representa $-(\text{CH}_2)_y\text{-N(R11)(R12)}$, en la que:

- 10 R11 y R12 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R11 y R12 junto con el átomo de N que los porta forman un heterociclo alifático, insaturado o
 aromático;
 y es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

(B) aminas de fórmula general (XII):



15 en la que:

- R13 es hidrógeno, alquilo arilo;
 R14 y R15 son independientemente entre sí hidrógeno, alquilo o arilo;
 r y s son independientemente entre sí un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

- 20 y/o:
 (C) diazabicyclo[2.2.2]octano, diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, dialquibencilamina, dimetilpiperazina, éter 2,2'-
 dimorfolinildietílico y/o piridina.

25 En determinadas variantes, también se pueden usar dichos compuestos como los denominados catalizadores de expansión, es decir preferentemente catalizan la reacción de los grupos isocianato con agua para formar dióxido de carbono y, en menor medida, también su reacción con grupos hidroxilo para formar grupos uretano. Por tanto, la presente composición se puede emplear directamente además en la preparación de poliuretanos. Si están presentes átomos de hidrógeno activo de Zerewitinoff, se pueden incorporar estos catalizadores a una matriz de poliuretano. Esto reduce el contenido de sustancias orgánicas volátiles en el poliuretano. Se prefieren N,N-dimetiletanolamina, éter bis(2-(dimetilamino)etílico), N-metildietanolamina o diazabicyclo[2.2.2]octano.

30 La proporción en peso de estos compuestos (A), (B) y (C), con respecto al polioletercarbonato de acuerdo con la invención, puede ser, por ejemplo, desde ≥ 10 ppm hasta ≤ 10.000 ppm, preferentemente desde ≥ 50 ppm hasta ≤ 5.000 ppm y más preferentemente desde ≥ 100 ppm hasta ≤ 2.000 ppm.

35 Un objeto adicional de la presente invención es un polímero de poliuretano que se puede obtener a partir de la reacción de un poliisocianato con un polioletercarbonato de acuerdo con la invención o una composición de polioletercarbonato de acuerdo con la invención. El término "polímero de poliuretano" también incluye, de acuerdo con la invención, prepolímeros que se pueden obtener a partir de la reacción de un poliisocianato con un polioletercarbonato de acuerdo con la invención o una composición de polioletercarbonato de acuerdo con la invención.

40 Los polioletercarbonatos de acuerdo con la invención son apropiados, por ejemplo, para la producción de espumas flexibles de poliuretano, preferentemente de espumas flexibles de poliuretano con una densidad aparente conforme a la norma DIN EN ISO 3386-1-98 dentro del intervalo desde ≥ 10 kg/m³ hasta ≤ 150 kg/m³, preferentemente desde ≥ 20 kg/m³ hasta ≤ 70 kg/m³, y una resistencia a la compresión de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98 dentro del intervalo desde $\geq 0,5$ kPa hasta ≤ 20 kPa (a una deformación de un 40% y el cuarto ciclo). Para la producción de espumas flexibles de poliuretano, se hacen reaccionar los componentes de reacción por medio del procedimiento de una etapa que se conoce de por sí, usándose con frecuencia los equipos mecánicos que se describen, por ejemplo,
 45 en el documento EP-A 355 000. Detalles de los equipos de procesado que también se consideran de acuerdo con la invención se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen VII, dirigido por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1993, por ejemplo, en las páginas 139 a 265. Se pueden producir las espumas flexibles de poliuretano en forma de espumas moldeadas o también en forma de espumas de bloque. Por tanto, son objeto de la invención un

procedimiento para la producción de espumas flexibles de poliuretano, las espumas flexibles de poliuretano producidas por medio de este procedimiento, las espumas de bloque flexibles de poliuretano y las espumas moldeadas flexibles de poliuretano producidas por medio de este procedimiento, el uso de las espumas flexibles de poliuretano para la producción de piezas de moldeo y las propias piezas de moldeo. Las espumas flexibles de poliuretano que se pueden obtener de acuerdo con la invención tienen, por ejemplo, el siguiente uso: acolchados para muebles, insertos textiles, colchones, asientos para automóvil, reposa-cabezas, reposa-brazos esponjas y elementos estructurales.

El índice (index) indica la proporción en porcentaje de la cantidad de isocianato realmente empleada con respecto a la cantidad estequiométrica (NCO), es decir, la cantidad de grupos isocianato calculados para la reacción de los equivalentes OH.

$$\text{Índice} = \left[\frac{\text{cantidad de isocianato empleada}}{\text{cantidad de isocianato calculada}} \right] \cdot 100 \quad (\text{XIII})$$

Preferentemente, las espumas flexibles de poliuretano en el sentido de la presente invención son los polímeros de poliuretano cuya densidad aparente de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra dentro del intervalo desde $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ hasta $\leq 150 \text{ kg/m}^3$, preferentemente dentro del intervalo desde $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ hasta $\leq 70 \text{ kg/m}^3$, y cuya resistencia a la compresión de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98 se encuentra dentro del intervalo desde $\geq 0,5 \text{ kPa}$ hasta $\leq 20 \text{ kPa}$ (a una deformación de un 40% y el cuarto ciclo).

La presente invención se explica de manera adicional con ayuda de los ejemplos siguientes.

Ejemplos

Los materiales y abreviaturas usados tienen el siguiente significado y las siguientes fuentes de suministro:

- 2,2,2-Diazabicyclooctano: Aldrich.
 Anhídrido de ácido tetrahidrofáltico (THPA): Aldrich.
 Tegostab® B8681: preparación de polisiloxanos organo-modificados, empresa Evonik Goldschmidt.
 Tegostab® B 8715LF: preparación de polisiloxanos organo-modificados, empresa Evonik Goldschmidt.
 PET 1: poliéter con un índice de OH de aproximadamente 28 mg de KOH/g, preparado por medio de adición de óxido de propileno y óxido de etileno, catalizada por KOH, en una proporción en peso de 85 a 15, usando una mezcla de glicerol y sorbitol como compuestos iniciadores, con aproximadamente un 85% en moles de grupos OH primarios, y que contiene un 8,6% en peso de carga (copolímero esencialmente de estireno y acrilonitrilo).
 PET 2: poliéter con un índice de OH de aproximadamente 28 mg de KOH/g, preparado por medio de adición de óxido de propileno y óxido de etileno, catalizada por KOH, en una proporción en peso de 85 a 15, usando glicerol como compuesto iniciador, con aproximadamente un 85% en moles de grupos OH primarios.
 PET 3: poliéter con un índice de OH de aproximadamente 37 mg de KOH/g, preparado por medio de adición de óxido de propileno y óxido de etileno, catalizada por KOH, en una proporción en peso de 27 a 73, usando glicerol como compuesto iniciador.
 Amina 1: catalizador de amina (2,2,2-diazabicyclooctano, 33% en peso de concentración en dipropilenglicol).
 Amina 2: catalizador de amina (éter bis(dimetilaminoetilico), 70% en peso de concentración en dipropilenglicol).
 Amina 3: N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina.
 Amina 4: catalizador de amina Dabco® NE 300, empresa Air Products, Hamburgo, Alemania.
 Solución de urea (50% de concentración en H₂O): solución de urea en agua (concentración de un 50% en peso)
 Cat Sn: octoato de estaño (II)
 MDI 1: mezcla que contiene un 57% en peso de 4,4'-difenilmetanodiisocianato, un 25% en peso de 2,4'-difenilmetanodiisocianato y un 18% en peso de polifenilpolimetilendiisocianato ("MDI polinuclear") con un contenido de NCO de un 32,5% en peso.
 TDI 1: mezcla de un 80% en peso de 2,4-toluidendiisocianato y un 20% en peso de 2,6-toluidendiisocianato.

Los análisis de llevaron a cabo como se muestra a continuación:

Viscosidad dinámica: reómetro MCR 51 de Anton Paar de acuerdo con DIN 53019 con un cono de medición de CP 50-1 (diámetro 50 mm, ángulo de 1°) a velocidades de cizalladura de 25, 100, 200 y 500 s⁻¹. Los polioletercarbonatos de acuerdo con la invención muestran viscosidades que son independientes de la velocidad de cizalladura.

Determinación del contenido molar de grupos OH primarios: por medio de RMN-¹H (Bruker, DPX 400, deuteriocloroformo)

Índice de hidroxilo: conforme a la norma DIN 53240.

Índice de ácido: conforme a la norma DIN 53402.

Se determinó la relación de los grupos OH secundarios y primarios por medio de RMN-1H (Bruker DPX 400, deuteriocloroformo).

5 Se determinaron la proporción de CO₂ incorporado en el polioletercarbonato resultante y la proporción de carbonato de propileno con respecto a polioletercarbonato por medio de RMN-¹H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz, programa de pulso zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). Se disolvió la muestra en cloroformo deuterado en cada caso. Las resonancias relevantes en RMN-¹H (referidas a TMS= 0 ppm) fueron las siguientes:

10 Carbonato cíclico (que se formó como sub-producto) con resonancia a 4,5 ppm, carbonato, procedente del dióxido de carbono incorporado en el polioletercarbonato, que resuena a un valor de 5,1 a 4,8 ppm, OP sin reaccionar con una resonancia a 2,4 ppm, polioléter (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) que resuena a un valor de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado como molécula iniciadora (si se encuentra presente) con una resonancia a un valor de 1,6 a 1,52 ppm.

La proporción molar del carbonato incorporado en el polímero de la mezcla de reacción se calcula de acuerdo con la fórmula (XIV) como se muestra a continuación, usándose las siguientes abreviaturas:

15 F(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo H).
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para el polioletercarbonato y un átomo de H para carbonato cíclico.
 F(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para OP libre que no ha reaccionado.
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para polioléter.
 20 F(1,6-1,52) = área de la resonancia desde 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador), si se encuentra presente.

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

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

25 Se calculó el contenido en peso (en % en peso) del carbonato unido a polímero (LC') en la mezcla de reacción de acuerdo con la fórmula (XV)

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

calculándose el valor de N (N del "denominador") de acuerdo con la fórmula (XVI):

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

30 El factor 102 resulta de la suma de los pesos moleculares de CO₂ (peso molecular 44 g/mol) y 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 (si se encuentra presente).

Se calculó la proporción en peso (en % en peso) del carbonato cíclico (CC') de la mezcla de reacción de acuerdo con la fórmula (XVII)

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

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

40 A partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción, con el fin de calcular la composición referida a la proporción de polímero (constituida por polioléter, que se formó a partir del iniciador y de óxido de propileno durante las etapas de activación que tuvieron lugar en condiciones libres de CO₂, y polioletercarbonato, formado a partir del iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tuvieron lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, el carbonato de propileno cíclico y cualquier óxido de propileno presente que no hubiera reaccionado) por cálculo. Se convirtió la proporción en peso de las unidades recurrentes de carbonato en el polioletercarbonato en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor F = 44/(44+58). Se estandariza el dato del contenido de CO₂ del polioletercarbonato con respecto a la proporción de la molécula de polioletercarbonato que se

formó durante la copolimerización y, dado el caso, las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir, en este caso no se tuvo en cuenta la proporción de la molécula de polioletercarbonato que procede del iniciador (1,8-octanodiol, si se encuentra presente) y a partir de la reacción del iniciador con epóxido que se añadió bajo condiciones libres de CO₂).

5 Se determinó la densidad aparente de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98.

Se determinó la resistencia a la compresión de acuerdo con DIN EN ISO 3386-1-98 (a una deformación de un 40% y el cuarto ciclo).

Se determinaron la resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura de acuerdo con DIN EN ISO 1798.

10 Se determinaron la deformación por compresión remanente DVR a un 50% (Ct) y DVR a un 75% (Ct) de acuerdo con DIN EN ISO 1856-2001-03 a una deformación de un 50% y un 75%.

1. Preparación de los precursores catalizados por DMC:

Precursor A:

15 Inicialmente se introdujeron 141 mg de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) y 51 g de 1,8-octanodiol seco (iniciador) en un reactor de presión de 1 litro con un dispositivo de dosificación de gas. Se calentó el reactor hasta 130 °C y se volvió inerte por medio de la introducción repetida de nitrógeno hasta aproximadamente 0,5 MPa (5 bar) y posteriormente caída de presión hasta aproximadamente 0,1 MPa (1 bar). Se llevó a cabo esta operación 3 veces. Se dosificaron rápidamente 25 g de óxido de propileno (OP) en el interior del reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂. El comienzo de la reacción se manifestó por medio de un pico de temperatura ("punto caliente") y por medio de una disminución de presión hasta aproximadamente la presión de partida (aproximadamente 0,1 MPa (1 bar)). Después de la primera disminución de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP y posteriormente 19 g de OP, produciéndose como resultado de lo mismo en cada caso un pico de temperatura y una disminución de presión. Después de haber introducido 5 MPa (50 bar) de CO₂ en el reactor, se dosificaron rápidamente 50 g de OP, dando como resultado un pico de temperatura que apareció después de un tiempo de espera. Al mismo tiempo, la presión de dióxido de carbono CO₂ comenzó a disminuir. Se reguló la presión de manera que cuando disminuyó por debajo de un valor fijado, se añadió CO₂ nuevo. Únicamente entonces se bombeó de forma continua el óxido de propileno (435 g) restante al interior del reactor a aproximadamente 1,8 g/min, mientras que después de 10 minutos la temperatura se rebajó hasta 105 °C en etapas de 5 °C por cada cinco minutos. Cuando hubo concluido la adición de OP, se continuó la agitación (1.500 rpm) durante otros 60 minutos a 105 °C bajo la presión anteriormente mencionada. Finalmente, se separaron los constituyentes volátiles de forma sencilla del producto por medio de evaporación de película fina.

El índice de OH del precursor A fue de 65,0 mg de KOH/g a una viscosidad (25 °C) de 1.375 mPas. El contenido de CO₂ en el producto fue de aproximadamente 14% en peso.

Precursor B:

35 Inicialmente se introdujeron 134 mg de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) y 160 g de un polioliol de poli(oxipropileno) trifuncional con un índice de OH = 235 mg de KOH/g, como iniciador, en un reactor de presión de 1 litro con un dispositivo de dosificación de gas. Se calentó el reactor hasta 130 °C y se volvió inerte por medio de la introducción repetida de nitrógeno hasta aproximadamente 0,5 MPa (5 bar) y posteriormente caída de presión hasta aproximadamente 0,1 MPa (1 bar). Se llevó a cabo esta operación 3 veces. Se dosificaron rápidamente 24 g de óxido de propileno (OP) en el interior del reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂. El comienzo de la reacción se manifestó por medio de un pico de temperatura ("punto caliente") y por medio de una disminución de presión hasta aproximadamente la presión de partida (aproximadamente 0,1 MPa (1 bar)). Después de la primera disminución de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP y posteriormente 18 g de OP, produciéndose como resultado de lo mismo en cada caso un pico de temperatura y una disminución de presión. Después de haber introducido 5 MPa (50 bar) de CO₂ en el reactor, se dosificaron rápidamente 48 g de OP, dando como resultado un pico de temperatura que apareció después de un tiempo de espera. Al mismo tiempo, la presión de dióxido de carbono CO₂ comenzó a disminuir. Se reguló la presión de manera que cuando disminuyó por debajo de un valor fijado, se añadió CO₂ nuevo. Únicamente entonces se bombeó de forma continua el óxido de propileno (508 g) al interior del reactor a aproximadamente 1,8 g/min, mientras que después de 10 minutos la temperatura se rebajó hasta 105 °C en etapas de 5 °C por cada cinco minutos. Cuando hubo concluido la adición de OP, se continuó la agitación (1.500 rpm) durante otros 60 minutos a 105 °C bajo la presión anteriormente mencionada. Finalmente, se separaron los constituyentes volátiles de forma sencilla del producto por medio de evaporación de película fina.

El índice de OH del precursor B fue de 47,1 mg de KOH/g a una viscosidad (25 °C) de 8.820 mPas. El contenido de CO₂ en el producto fue de aproximadamente 15% en peso.

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

Ejemplo 1

Inicialmente, se introdujeron 400 g de precursor A catalizado por DMC, 74,04 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico y 0,474 g (920 ppm, en base a la mezcla total) de 2,2,2-diazabicyclooctano en el interior de una reactor de presión de acero de alta calidad de 1 litro bajo nitrógeno. La proporción molar entre el anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor A fue de 1,05/1. Posteriormente se calentó la mezcla hasta 125 °C y se agitó a esta temperatura durante 60 minutos. A continuación, se añadieron 40,84 g de óxido de etileno al reactor a 125 °C durante un período de 60 minutos. La proporción molar entre óxido de etileno y grupos hidroxilo del precursor A fue de 2/1. Después de un tiempo de reacción a 125 °C hasta que la presión del reactor fue constante (3 h), se destilaron las proporciones volátiles del reactor de forma sencilla a vacío a 90 °C durante 30 minutos y posteriormente se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

Índice de OH:	53,6 mg de KOH/g
Índice de ácido:	0,08 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C):	6.415 mPas
Grupos OH primarios:	83%

Ejemplo 2

Inicialmente, se introdujeron 500 g de precursor B catalizado por DMC, 67,1 g de anhídrido de ácido tetrahidroftálico y 0,60 g (1.000 ppm, en base al lote total) de 2,2,2-diazabicyclooctano en el interior de una reactor de presión de acero de alta calidad de 1 litro bajo nitrógeno. La proporción molar entre el anhídrido y los grupos hidroxilo del precursor B fue de 1,05/1. Posteriormente se calentó la mezcla hasta 125 °C y se agitó a esta temperatura durante 60 minutos. A continuación, se añadieron 37 g de óxido de etileno al reactor a 125 °C durante un período de 60 minutos. La proporción molar entre óxido de etileno y grupos hidroxilo del precursor B fue de 2/1. Después de un tiempo de reacción a 125 °C hasta que la presión del reactor fue constante (3 h), se destilaron las proporciones volátiles del reactor de forma sencilla a vacío a 90 °C durante 30 minutos y posteriormente se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente.

Propiedades del producto:

Índice de OH:	42,8 mg de KOH/g
Índice de ácido:	1,06 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C):	28.350 mPas
Grupos OH primarios:	82%

25 3. Producción de espumas de bloque flexibles de poliuretano

Se hacen reaccionar las sustancias de partida que se muestran en los ejemplos de la Tabla 1 siguiente unas con otras según el procedimiento convencional de procesado para la producción de espumas de poliuretano por medio de un procedimiento de una etapa.

Tabla 1: Producción y evaluación de las espumas de bloque flexibles de poliuretano

		3	4
		(comp.)	
Componente A			
PET 1	[pt. en p.]	96,58	77,26
Poliol del Ejemplo 2	[pt. en p.]		19,32
Agua (añadida)	[pt. en p.]	2,01	2,01
Tegostab® B 8681	[pt. en p.]	0,39	0,39
Amina 1	[pt. en p.]	0,16	0,16
Amina 2	[pt. en p.]	0,05	0,05
Solución de urea (al 50% en H ₂ O)	[pt. en p.]	0,39	0,39
Dietanolamina		0,26	0,26
Cat. de Sn		0,16	0,16

30

(continuación)

		3	4
		(comp.)	
Componente B			
TDI 1	[MV]	28,01	28,49
Índice		110	110
Resultado:			
Tiempo de inicio	[s]	11	11
Tiempo de subida	[s]	90	95
Evaluación de la espuma		fina	fina
Estructura celular		buena	buena
Densidad aparente	[kg/m ³]	44,7	48,1
Resistencia a la tracción	[kPa]	94	94
Alargamiento de rotura	[%]	106	104
Resistencia a la compresión	[kPa]	4,84	5,06
Abreviaturas: comp. = ejemplo de comparación; pt. en p. = partes en peso; MV = proporción en peso del componente A con respecto al componente B al índice indicado y en base a 100 partes en peso del componente A.			

5 Se sometieron las espumas de bloque flexibles de poliuretano obtenidas a evaluación visual. Se clasificaron las espumas de bloques flexibles de poliuretano (“evaluación de espuma”) con ayuda de una escala de gruesa-media-fina. En el presente documento la calificación de “gruesa” significa que la espuma tiene menos de aproximadamente 5 células por cm. La calificación de “media” significa que la espuma tiene más de aproximadamente 5 células por cm y menos de aproximadamente 12 células por cm, y la calificación de “fina” significa que la espuma tiene más de aproximadamente 12 células por cm.

10 Se clasificó la calidad de las espumas de bloques flexibles de poliuretano con respecto a la estructura celular con ayuda de una escala de mala-media-buena. En el presente documento, una calificación de “mala” significa que la espuma no tiene una estructura celular uniforme y/o presenta defectos visibles. Una calificación de “media” significa que la espuma tiene una estructura celular principalmente uniforme con unos pocos defectos visibles, y una calificación de “buena” significa que la espuma tiene una estructura celular uniforme sin defectos visibles.

15 La espuma de bloque flexible de poliuretano de acuerdo con la invención (Ejemplo 4), en la que se procesó el polioliol del Ejemplo 2, se produjo como la espuma flexible basada en polioliol PET 1 puro con una formulación que no se modificó (Ejemplo de Comparación 3), es decir, no existieron diferencias sustanciales con el Ejemplo de Comparación 3 con respecto al procesado, resistencia a la compresión y propiedades de tracción.

4. Producción de espumas moldeadas flexibles de poliuretano

20 Se hacen reaccionar las sustancias de partida que se recogen en los ejemplos de la Tabla 2 siguiente unas con otras según el procedimiento convencional de procesado para la producción de espumas moldeadas flexibles de poliuretano por medio de un procedimiento de una etapa. Se introduce la mezcla de reacción en un molde de metal de 9,7 l de volumen calentado a 60 °C, y se desmoldea trascurridos 5 minutos. Se escoge la cantidad de materias primas empleadas de manera que se obtenga una densidad de la pieza de moldeo calculada de aproximadamente 57 kg/m³. La Tabla 2 muestra la densidad de la pieza de moldeo obtenida de este modo, que se determinó conforme a la norma DIN EN ISO 3386-1-98.

Tabla 2: Producción y evaluación de las espumas moldeadas flexibles de poliuretano

		5	6	7
Componente A				
PET 1	[pt. en p.]	75,61	75,61	56,10
PET 2	[pt. en p.]	2,44	2,44	2,44
Polioliol del Ejemplo 2	[pt. en p.]	19,51	19,51	39,02
Dietanolamina	[pt. en p.]	0,98	0,98	0,98
Tegostab B 8715 LF	[pt. en p.]	0,98	0,98	0,98

(continuación)

		5	6	7
Componente A				
Amina 3	[pt. en p.]	0,39	0,39	0,39
Amina 4	[pt. en p.]	0,10	0,10	0,10
Componente B				
MDI 1	[MV]	48,46	53,85	54,54
Índice		90	100	100
Resultado:				
Densidad aparente	[kg/m ³]	56,5	56,7	58,3
Resistencia a la compresión	[kPa]	6,55	9,29	10,99
Resistencia a la tracción	[kPa]	134	167	175
Alargamiento de rotura	[%]	104	96	83
DVR 50%/22h/70 °C	[%]	7,2	7,0	7,2
DVR 75%/22h/70 °C	[%]	9,2	8,3	9,2
Abreviaturas: pt. en p. = partes en peso; MV = proporción en peso del componente A con respecto al componente B al índice indicado y en base a 100 partes en peso del componente A.				

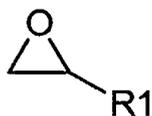
Se pudieron procesar los polioletercarbonatos de acuerdo con la invención para dar lugar a espumas moldeadas flexibles de poliuretano sin problemas (Ejemplos 5 a 7), presentando las espumas moldeadas flexibles de poliuretano un buen nivel de propiedades.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos con grupos terminales hidroxilo primarios, que comprende las etapas:

- 5 1. reacción de un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno activos con dióxido de carbono y con un epóxido de fórmula general (II):



(II)

en la que R1 representa hidrógeno, un resto alquilo o un resto arilo y con la condición de que $\geq 0\%$ en peso hasta $\leq 30\%$ en peso, en base a la cantidad total del epóxido (II) empleado, sea óxido de etileno, llevándose a cabo la reacción en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico;

- 10 2. reacción del producto obtenido en la etapa 1 con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; y
3. reacción del producto obtenido en la etapa 2 con óxido de etileno en presencia de un catalizador que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, excluyendo aminas terciarias no cíclicas con sustituyentes idénticos.

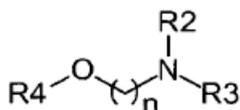
15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto iniciador empleado en la etapa 1 es un poliol(oxialquileno) o un poliol(oxialquileno)carbonato que presenta un número de grupos hidroxilo por molécula desde $\geq 2,0$ hasta $\leq 5,0$ y un peso molecular promedio en número desde ≥ 450 g/mol hasta ≤ 2.000 g/mol.

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

20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el anhídrido de ácido carboxílico cíclico empleado en la etapa 2 se selecciona del grupo que comprende anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido succínico y/o anhídrido de ácido maleico.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador empleado en la etapa 3 se selecciona del grupo que comprende:

(A) aminas de fórmula general (IX):



(IX)

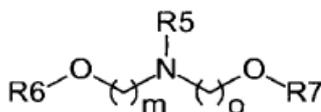
25

en la que:

R2 y R3 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo; o
R2 y R3, junto con el átomo de N que los porta, forman un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
n es un número entero de 1 a 10;
R4 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
30 R4 representa $-(CH_2)_x-N(R41)(R42)$, en la que

R41 y R42 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo; o
R41 y R42, junto con el átomo de N que los porta, forman un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
x es un número entero de 1 a 10,

35 (B) aminas de fórmula general (X):



(X)

en la que:

R5 es hidrógeno, alquilo o arilo;
R6 y R7 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo;
m y o son, independientemente entre sí, un número entero de 1 a 10;

40

y/o:

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

- 5 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa 2 la proporción molar de anhídrido cíclico con respecto a grupos hidroxilo en el producto obtenido en la etapa 1 es desde $\geq 0,75:1$ hasta $\leq 1,3:1$.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa 3 el catalizador, que contiene al menos un átomo de nitrógeno por molécula, está presente en una proporción desde ≥ 500 ppm hasta ≤ 1.500 ppm, en base al peso total de la mezcla de reacción de las etapas 2 y 3.
- 10 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa 3 la proporción molar de óxido de etileno con respecto a grupos hidroxilo en el producto obtenido en la etapa 1 es desde $\geq 0,90:1$ hasta $\leq 5,0:1$.
9. Polioletercarbonato con grupos terminales hidroxilo primarios que se pueda obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un bloque de polietercarbonato, un grupo hidroxietilo terminal y una unidad de diéster que une el bloque de polietercarbonato y el grupo hidroxietilo terminal, y en el que la proporción molar de dobles enlaces terminales, en base a todos los grupos terminales del polioletercarbonato, es desde ≥ 0 miliequivalentes por kg hasta ≤ 10 miliequivalentes por kg.
- 15 10. Polioletercarbonato de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la proporción molar de grupos hidroxilo primarios es desde $\geq 50\%$ en moles hasta $\leq 100\%$ en moles.
11. Polioletercarbonato de acuerdo con la reivindicación 9, con un índice de OH desde ≥ 10 mg de KOH/g hasta ≤ 100 mg de KOH/g.
- 20 12. Polioletercarbonato de acuerdo con la reivindicación 9, con un índice de ácido desde $\geq 0,01$ mg de KOH/g hasta ≤ 5 mg de KOH/g.
13. Composición de polioletercarbonato que comprende un polioletercarbonato de acuerdo con la reivindicación 10 y además:

(A) aminas de fórmula general (XI):



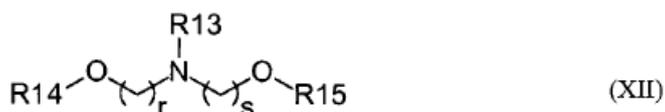
25

en la que:

- 30 R8 y R9 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R8 y R9 junto con el átomo de N que los porta forman un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 p es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;
 R10 es hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R10 representa $-(\text{CH}_2)_y\text{-N(R11)(R12)}$, en la que:

- 35 R11 y R12 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo; o
 R11 y R12 junto con el átomo de N que los porta forman un heterociclo alifático, insaturado o aromático;
 y es un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

(B) aminas de fórmula general (XII):



en la que:

- 40 R13 es hidrógeno, alquilo arilo;
 R14 y R15 son, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo o arilo;
 r y s son, independientemente entre sí, un número entero de 1 a 10, es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10;

y/o:

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

- 5 14. Polímero de poliuretano que se pueda obtener a partir de la reacción de un poliisocianato con un polioletercarbonato, de acuerdo con la reivindicación 9, o una composición de polioletercarbonato de acuerdo con la reivindicación 13.
15. Polímero de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 14, que es una espuma de bloque flexible de poliuretano, o una espuma moldeada flexible de poliuretano.