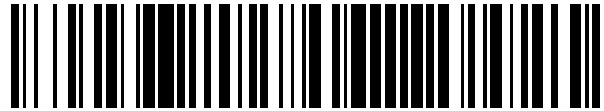


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 467**

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 14166556 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2765151**

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:

09.05.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 611 467 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

La presente invención se refiere a un método para la producción de polieteroles, en particular estructuras de bloque de polieterol.

5 Fundamento

En el marco de la presente divulgación se usan como sinónimos los conceptos "polieteralcohol" y "polieterol".

Desde hace tiempo se conoce la producción de polieteralcoholes mediante polimerización aniónica con apertura de anillo de óxidos de alquileno.

10 Pueden tomarse más detalles de ello por ejemplo del *Kunststoffhandbuch*, volumen VII, Polyurethane, editorial Carl-Hanser, 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 de M. Szycher, *Szycher's Handbook of polyurethanes*, CRC Press, Nueva York 1999, Cap. 5 "Poliols".

La adición de los óxidos de alquileno ocurre comúnmente mediante uso de catalizadores. Para ello, en la técnica se usan catalizadores predominantemente básicos, y entre ellos en particular alcalinos.

15 Los catalizadores básicos, como hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos se cuentan entre los catalizadores estándar para la producción de polieteralcoholes; el hidróxido de potasio (KOH) es el más usado.

También en M. Ionescu, "Chemistry and Technology of poliols for polyurethanes", Rapra Technology, 2005 se describe la producción de polieteralcoholes.

20 El óxido de propileno (PO) y/u óxido de etileno (EO) son frecuentemente productos de partida de óxido de alquileno usados para la producción de polieteralcoholes.

25 Los polieteralcoholes (polieteroles) son productos de partida usados frecuentemente para la producción de poliuretanos (PU). Puesto que al respecto el tipo de polieterol usado tiene una gran influencia en las propiedades del producto de poliuretano, es de gran importancia producir polieteroles con propiedades definidas, dependiendo del tipo de poliuretano deseado. Por ello, frecuentemente es necesario producir polieteroles con estructuras de bloque, por ejemplo polieteroles con un bloque semilla (núcleo) de PO y un bloque terminal (cubierta) de EO.

Al respecto, en muchas aplicaciones es deseable una elevada cantidad de EO en el bloque terminal, por ejemplo en la producción de poliuretanos, puesto que el EO como reactivo en la producción de polieteroles, suministra grupos OH primarios en el polieterol, lo cual eleva la reactividad del polieterol en la formación de uretano.

30 Como se mencionó, la adición de los óxidos cíclicos de alquileno, por ejemplo sobre compuestos que tienen grupos OH, ocurre comúnmente mediante uso de catalizadores. Los catalizadores orgánicos para polimerización con apertura de anillo de óxidos de alquileno son discutidos detalladamente en el libro de Ionescu (M. Ionescu, *Chemistry and Technology of polyols for polyurethanes*, Rapra Technology, 2005). Al respecto, son exclusivamente nucleófilos en N, los cuales en la homopolimerización de EO conducen a rendimientos ordinarios, sin embargo para óxido de propileno (PO) y otros monómeros sustituidos permiten solamente la producción de oligómeros de bajo peso molecular (<5 PO por grupo OH del iniciador). Por ello, con estos catalizadores de amina tampoco es posible producir copolímeros de bloque que consistan en un núcleo (bloque núcleo) de óxidos de alquileno sustituidos (por ejemplo óxido de propileno u óxido de butileno) y una cobertura (bloque terminal) de EO.

40 La última cobertura mencionada de, por ejemplo bloques de óxido de polipropileno (PPO) con una baja cantidad de EO, por consiguiente la adición de un bloque de óxido de polietileno a un bloque de óxido de polipropileno, no es realizable de manera bien definida tampoco con otros catalizadores establecidos de introducción de grupo alcoxi, como DMC (cianuro metálico doble). Con KOH como catalizador es posible esto, sin embargo el producto tiene que ser reacondicionado nuevamente después de ello, de manera costosa.

45 Como otras clases de catalizadores, desde hace algunos años se conocen carbenos heterocíclicos con N (NHC), como iniciadores o bien catalizadores orgánicos para la polimerización con apertura de anillo (Dove et al., *Polymer* 47 (2006), 4018). También Raynaud et al. (*JACS*, 131 (2009), 3201) describieron brevemente la apertura estequiométrica de anillo de óxido de etileno (EO) en solución, en la que después de prolongados tiempos de reacción surgen oligómeros zwitteriónicos de PEG (polietilenglicol). Estos son transformados en dioles mediante la detención con agua de la reacción de la mezcla de reacción; de modo alternativo pueden ajustarse también otras funcionalidades terminales mediante transferencia de las cadenas PEG a nucleófilos (por ejemplo bencilésteres en la detención de la reacción con bencilalcohol, azidas en la detención de la reacción con trimetilsililazida). En el documento WO2009/013344 de los mismos autores, se describen también las mismas formas de proceder, en el

que se reivindican como monómeros todos los óxidos de alquileo técnicos relevantes, así como catalizadores de todas las estructuras de carbeno corrientes. Sin embargo, sólo se indican ejemplos concretos de ejecución para EO. No obstante, ya tres años antes Mason et al. (Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. polym. Chem., 2006, 47, 99-100) describieron la polimerización catalítica con apertura de anillo de óxido de etileno.

- 5 Con ello, se impuso como objetivo preparar un método para la producción de polieteroles, que fuera adecuado en particular para la producción de estructuras de bloque y garantizara tanto como fuera posible una cobertura con EO.

Además, el método debería exhibir tan pocas reacciones secundarias como fuera posible y ser tan fácil de ejecutar como fuera posible, así como transcurrir tan rápido como fuera posible. Los productos del método, por consiguiente los polieteroles, deberían ser bien adecuados para la producción de poliuretanos (PU).

- 10 Descripción de la invención

Se encontró ahora de manera sorprendente que mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de óxidos de alquileo, usando como catalizador por lo menos un carbeno heterocíclico en N, pudieron lograrse los objetivos mencionados anteriormente.

- 15 Con ello, el objetivo de la presente invención es un método para la producción de polieteroles mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de óxido de propileno, con al menos un compuesto al menos difuncional, que es reactivo con óxidos de alquileo, en el que como catalizador se usa por lo menos un carbeno heterocíclico en N.

- 20 El uso de acuerdo con la invención de un carbeno heterocíclico en N, como catalizador para la polimerización catalítica con apertura de anillo de óxido de propileno, hace posible, entre otros, la producción de polieteroles de copolímero de bloque de alto peso molecular, por ejemplo con coberturas terminales de EO. Los polieteroles producidos de este modo son adecuados de manera sobresaliente para una transformación adicional hasta poliuretanos, por su elevada reactividad debida a los grupos OH primarios, por ejemplo para la aplicación como espumas blandas moldeadas.

- 25 La extensión de las reacciones secundarias que ocurren por uso de óxido de propileno, como la formación de productos secundarios insaturados como alilalcoholes, es claramente reducida por uso del método de acuerdo con la invención, en comparación con métodos convencionales, como la catálisis con KOH.

Otra ventaja del método de acuerdo con la invención radica en que se omiten las etapas de procesamiento de neutralización y filtración, que son necesarias en la producción catalizada por KOH.

- 30 Además, en la aplicación del método de acuerdo con la invención, por regla general son necesarias concentraciones de catalizador más bajas, comparadas con el método convencional catalizado por KOH, y por regla general las temperaturas de reacción son más bajas. Esto significa que la actividad del catalizador de acuerdo con la invención es claramente mayor comparada con la de los catalizadores convencionales, como catalizadores de KOH o amina.

- 35 Además, mediante aplicación del método de acuerdo con la invención, por regla general, la viscosidad de la mezcla de reacción es inferior a la del método convencional catalizado por KOH, lo cual hace posible una mejor disipación del calor de reacción.

- 40 Y finalmente con el procesamiento adicional del polieterol producido de acuerdo con la invención hasta tener poliuretanos, puede ajustarse dentro de amplios límites la reactividad (tiempo de curado) del poliuretano así obtenible. Por ello, esto conduce a que el catalizador NHC de acuerdo con la invención pueda ser usado también como catalizador para la producción de poliuretano; en caso de que al final del método de acuerdo con la invención, el catalizador NHC de acuerdo con la invención no esté inactivado y con ello permanezca en el producto de polieterol, puede en consecuencia aumentarse la reactividad del polioliol en un método para la producción de PU (o reducirse la cantidad de catalizador regular de PU). Con ello, el concepto "detención de la reacción" significa la desactivación del catalizador mediante transformación química, por ejemplo mediante hidrólisis u oxidación.

- 45 Con ello, el método de acuerdo con la invención para la producción de polieteroles, mediante uso de un carbeno heterocíclico en N como catalizador para la polimerización catalítica con apertura de anillo de óxido de propileno, ofrece numerosas ventajas respecto a los métodos establecidos.

- 50 Con ello se halló una clase novedosa de catalizador activo, para la polimerización por apertura de anillo de óxido de propileno. Con el catalizador de acuerdo con la invención también es posible la copolimerización, por ejemplo con lactonas, lactidas y/o siloxanos cíclicos.

Son ejemplos de lactonas adecuadas para la copolimerización con óxidos de alquileo, lactonas sustituidas o no

5 sustituidas, con anillos de 4 o más miembros, 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, metoxi- 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 -butirolactona, y mezclas de ellas. En una forma de realización se usa ϵ -caprolactona.

Debido a la elevada actividad del catalizador es posible alcanzar con óxido de propileno un elevado grado de introducción de grupo alcoxi.

10 Los productos de polieterol pueden ser usados por ejemplo como constituyentes del componente A de sistemas de PU, para aplicaciones de espuma blanda (espuma blanda en bloque, espuma blanda moldeada), para aplicaciones de espuma dura y para elastómeros, recubrimiento y adhesivos, como aceites soporte así como sustancias con actividad superficial para productos químicos usados en cosméticos y hogar, así como para la química de la construcción.

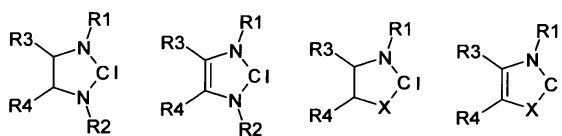
15 Pudo mostrarse que la reacción de PO con cantidades catalíticas de NHC en presencia de un iniciador que tiene grupos OH, conduce a óxido de polialquileno con distribución estrecha de masa, como se reconoce a partir de las polidispersidades (véase ejemplo 2).

Así mismo, se halló sorprendentemente que los NHC en presencia de otros catalizadores orgánicos están en capacidad de transformar el óxido de alquileno monosustituido, óxido de propileno en reacción igualmente catalítica como estequiométrica no sólo hasta oligómeros, sino también hasta los correspondientes polieteroles (con elevado M_w , por ejemplo hasta 12.000 g/mol).

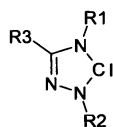
20 Así mismo, con ello es posible por primera vez con catalizadores NHC, obtener copolímeros aleatorios así como de bloque, a partir de los monómeros mencionados anteriormente, en particular núcleos de PPG cubiertos con EO.

Preferiblemente se usa un catalizador de acuerdo con la invención.

El catalizador de acuerdo con la invención es elegido preferiblemente a partir del grupo que comprende:



25 y



Al respecto, es válido que: X es elegido de entre el grupo que comprende O y S; R1 es elegido de entre el grupo que comprende alquilo, arilo; R2, en caso de estar presente, es elegido asimismo de entre el grupo que comprende alquilo, arilo; R3 y R4 son elegidos en cada caso de entre el grupo que comprende H, alquilo, arilo.

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

Al respecto, los grupos alquilo son elegidos preferiblemente de entre el grupo que comprende metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, se prefieren de modo particular metilo, etilo, iso-propilo, tert-butilo.

Los grupos arilo son elegidos preferiblemente de entre el grupo que comprende fenilo y mesitilo.

35 En caso de que el radical R2 no esté presente, preferiblemente R1 es un grupo alquilo o mesitilo secundario o terciario, preferiblemente de modo particular un grupo alquilo terciario s.

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

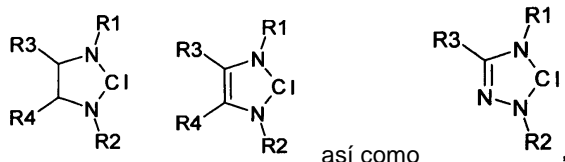
Así mismo, en el caso en que los dos grupos R1 y R2 estén presentes, preferiblemente al menos uno de los dos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo secundario, como por ejemplo iso-propilo.

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

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

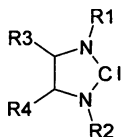
De modo particularmente preferido en una forma de realización de la invención, en que están presentes ambos grupos R1 y R2, ambos radicales R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

5 Se prefieren también las siguientes estructuras:



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

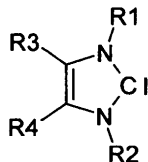
En una forma preferida de realización de la invención, se usa el siguiente catalizador:



10 en el que R1, R2, R3, R4 son en forma general y en forma preferida, como se definió anteriormente.

Con ello, preferiblemente al menos uno de ambos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo primario; así mismo, de modo preferido al menos uno de ambos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo secundario. De modo particular preferiblemente, ambos radicales R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

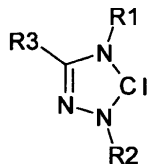
En otra forma preferida de realización de la invención, se usa el siguiente catalizador:



15 en el que R1, R2, R3, R4 son en forma general y en forma preferida, como se definió anteriormente.

Con ello, preferiblemente al menos uno de ambos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo primario; así mismo, preferiblemente al menos uno de ambos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo secundario. De modo particular, preferiblemente ambos radicales R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

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



en el que R1, R2, R3, R4 son en forma general y en forma preferida, como se definió anteriormente.

25 Con ello, preferiblemente al menos uno de ambos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo primario; así mismo, preferiblemente al menos uno de los dos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo secundario. De modo particular, preferiblemente ambos radicales R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

Comúnmente se usa el catalizador de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,001 a 1,5 % en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1,0 % en peso, de modo particular preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 0,7 % en peso, referido a la cantidad de iniciador más óxido(s) de alquileo.

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

En el marco de la presente invención, el compuesto al menos difuncional, que es reactivo con óxidos de alquileo, es denominado también como iniciador.

El compuesto al menos difuncional que es reactivo con óxidos de alquileo, es elegido en una forma de realización preferida de entre el grupo que comprende polioles, en particular glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos con anillo abierto y grupo epóxido, trimetilolpropano, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, melamina, así como mezclas de por lo menos dos de los compuestos citados.

Así mismo, de modo opuesto al método catalizado por DMC, como componentes iniciadores pueden usarse aminas o aminoalcoholes.

Preferiblemente se usan compuestos del grupo que comprende hexametilendiamina, etilendiamina, propilendiamina, ortociclohexanodiamina, aminociclohexanoalquilamina, y aminas aromáticas elegidas de entre el grupo que contiene toluendiamina (TDA), difenilmetanodiamina (MDA) o MDA (p-MDA), poliméricos. En el caso de TDA se usan en particular los isómeros 2,3- y 3,4, también denominados TDA adyacentes.

La adición de óxido de propileno es ejecutada preferiblemente a una temperatura entre 60 y 150 °C, de modo particular preferiblemente a 80-130°C, y de modo muy particularmente preferido a 90-120°C, y una presión entre 0,1 a 9 bar.

Una vez finalizada la dosificación de óxido de propileno, comúnmente sigue una fase de reacción posterior, en la cual el óxido de propileno termina su reacción. Comúnmente sigue un acondicionamiento del producto de reacción, por ejemplo mediante una destilación para separar los componentes fácilmente volátiles, el cual es realizado preferiblemente bajo vacío; se suprime el costoso acondicionamiento adicional corriente del método con catálisis por KOH, por neutralización del catalizador y filtración de la sal obtenida con ello. Además, durante, antes o después de la destilación puede realizarse también arrastre con un gas inerte o vapor. El arrastre con vapor tiene lugar por regla general en un intervalo de temperatura de 60-150°C y un intervalo de presión de 15-1013 mbar. El gas inerte o el vapor son introducidos comúnmente con 1-1900 kg/m³/h. los datos de volumen se refieren al volumen del reactor.

De modo opcional, se inactiva entonces el catalizador de acuerdo con la invención, por ejemplo mediante oxidación o hidrólisis.

Además, es otro objetivo de la invención un método para la producción de polieteroles, como se definió anteriormente, en el que el polieterol con está provisto de una cobertura terminal de EO.

Además, en esta divulgación se describe un método para la producción de un poliuretano, mediante la reacción de un polieterpoliol producible de acuerdo con el método de acuerdo con la invención, con uno o varios diisocianatos (o poliisocianatos).

[0059] La producción de los poliuretanos puede ocurrir según los métodos conocidos, de manera continua o discontinua, por ejemplo con extrusores de reacción o el método de la banda según "un disparo" o el método de prepolímero (también método de prepolímero en varias etapas como se describe en US6790916B2), preferiblemente según el método de "un disparo". En estos métodos pueden mezclarse mutuamente, de manera sucesiva o simultánea, los componentes de poliesterol, agente de alargamiento de cadena, isocianato y dado el caso sustancias auxiliares y aditivos (en particular agentes estabilizadores contra UV) que entran en reacción, en el que la reacción inicia inmediatamente.

La producción de los poliuretanos ocurre por regla general mediante reacción de diisocianatos con compuestos con por lo menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato, preferiblemente alcoholes difuncionales, de modo particular preferiblemente con los polieteroles producibles de acuerdo con la invención.

Como diisocianatos se usan comúnmente diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo difenilmetano-diisocianato (MDI), toluidendiisocianato (TDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametildiisocianato, 2-metilpentametileno-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.

Como compuestos reactivos frente a isocianatos, como se describió, se usan preferiblemente los polieteralcoholes de acuerdo con la invención. En la mezcla con éstos pueden usarse compuestos de polihidroxilo conocidos en general, con pesos moleculares de 500 a 8000 g/ mol, preferiblemente de 600 a 6000 g/ mol, en particular de 800 a 4000 g/ mol, y preferiblemente con una funcionalidad promedio de 1,8 a 2,6, preferiblemente 1,9 a 2,2, en particular

2, por ejemplo poliesteralcoholes, polieteralcoholes y/o policarbonatodiolos.

A los compuestos reactivos frente a isocianatos pertenecen también los agentes de alargamiento de cadena. Como agentes de alargamiento de cadena pueden usarse compuestos conocidos en general en particular difuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileo, 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 radical oxialquileo, preferiblemente los correspondientes oligo-poliioxipropilenglicoles, en el que pueden usarse también mezclas de los agentes de alargamiento de cadena. Como agentes de alargamiento 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-hidroxietoxi)-benceno (1,4-HQEE). Como agentes de alargamiento de cadena se prefieren etilenglicol y hexanodiol, de modo particular preferiblemente etilenglicol.

Comúnmente se usan catalizadores que aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos hidroxilo de los componentes constituyentes, por ejemplo aminas terciarias, 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 ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño como diacetato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquilo de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos dibutilestañodiacetato, dibutil estañodilaurato o similares. Los catalizadores son usados comúnmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto de polihidroxilo.

Aparte de catalizadores, a los componentes constituyentes pueden añadirse también sustancias auxiliares comunes. Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad superficial, agentes ignífugos, agentes formadores de núcleo, lubricantes y auxiliares para retiro del molde, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizantes contra la hidrólisis, luz, calor, oxidación o descoloración, agentes protectores contra la degradación microbiana, sustancias orgánicas y/o inorgánicas de relleno, agentes de refuerzo y plastificantes.

En la literatura especializada se encuentran más detalles sobre las sustancias auxiliares y aditivos mencionados anteriormente, por ejemplo en "Plastics Additive Handbook", 5ª edición, H. Zweifel, editor, Hanser Publishers, Múnich, 2001, H. Saunders y K. C. Frisch "High polymers", volumen XVI, Polyurethane, partes 1 y 2, Verlag Interscience Publishers 1962 and 1964, Taschenbuch für Kunststoff-Additive de R. Gächter y H. Müller (editorial Hanser Múnich 1990) o DEA29 01 774.

Los equipos para la producción de poliuretanos son conocidos por los expertos; véase por ejemplo Kunststoffhandbuch, volumen VII, Polyurethane, editorial Carl-Hanser, Múnich 1ª edición 1966, editado por Dr. R Vieweg y Dr. A. Höchtlen, así como 2ª edición 1983 y la 3ª edición editada nuevamente en 1993, editada por Dr. G. Oertel.

Se describe aquí, como se mencionó, también el uso de un polieterpoliol producido según el método de acuerdo con la invención, para la producción de poliuretanos (a continuación denominados también como PUR), en particular espumas blandas de PUR, espumas duras de PUR, espumas duras de poliisocianurato (PIR), materiales celulares o no celulares de PUR o dispersiones de poliuretano. Entre otros, los poliuretanos descritos anteriormente pueden ser usados para la producción de colchones, suelas de zapato, juntas, mangueras, suelos, perfiles, lacas, adhesivos, selladores, esquís, asientos para automóviles, pistas en estadios, tableros de instrumentos, diversos cuerpos moldeados, masas de relleno, láminas, fibras, suelos no tejidos y/o fundidos.

40 Ejemplos

A continuación se citan algunos ejemplos para la ilustración de la invención. Al respecto, los ejemplos sirven sólo para propósitos ilustrativos y en ningún caso deberían limitar la extensión de las reivindicaciones.

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención)

Se colocaron 25,0 g de dietilenglicol y 0,42 g de 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 115°C y se dosificaron 62,37 g de óxido de etileno. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 3 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 78,4 g de producto.

Número OH: 328,6 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 62,7 mPas

50 Ejemplo 2:

Se colocaron 18,42 g de dietilenglicol y 1,37 g de 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio en un reactor de 300 ml. A

continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 115°C y se dosificaron 201,58 g de óxido de propileno contra una restricción de presión de 7,6 bar. El tiempo de dosificación fue de 8 horas y 10 minutos. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 4 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 200,14 g de producto.

5 Número OH: 106,5 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 140 mPas

Polidispersidad GPC: 1,098

Ejemplo 3:

10 Se colocaron 18,42 g de dietilenglicol y 1,00 g de 2-carboxilato de 1-butil-3-metilimidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 115°C y se dosificaron 201,58 g de óxido de propileno contra una restricción de presión de 7,6 bar. El tiempo de dosificación fue de 10 horas y 15 minutos. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 4 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 200,14 g de producto.

Número OH: 88,1 mg de KOH/g

15 Viscosidad (25°C): 137 mPas

Ejemplo 4:

20 Se colocaron 18,42 g de dietilenglicol y 0,85 g de 2-carboxilato de 1-etil-3-metilimidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 115°C y se dosificaron 201,58 g de óxido de propileno contra una restricción de presión de 7,6 bar. El tiempo de dosificación fue de 8 horas y 20 minutos. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 4 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 200,14 g de producto.

Número OH: 89 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 126 mPas

Ejemplo 5:

25 Se colocaron 18,42 g de dietilenglicol y 1,3 g de 2-carboxilato de di-tert-butil-imidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 115°C y se dosificaron 201,58 g de óxido de propileno contra una restricción de presión de 7,6 bar. Después de 6 horas la presión superó 7,6 bar y no descendió tampoco después de un paso de dosificación. Después de ello se interrumpió la reacción. Se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 91,14 g de producto.

30

Número OH: 223 de mg KOH/g

Viscosidad (25°C): 51 mPas

Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención):

35 Se colocaron 25,0 g de dietilenglicol y 0,42 g de 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 115°C y se dosificaron 62,27 g de óxido de etileno. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 2 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 83,1 g de producto.

Número OH: 318 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 62,7 mPas

40 **Ejemplo 7 (no de acuerdo con la invención):**

45 Se colocaron en un reactor de 300 ml, 135,00 g de un polipropilenglicol con un número de hidroxilo de 108 mg KOH/g, iniciado con dietilenglicol catalizado con 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio. Se añadieron 0,77 g de 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio y se calentó del reactor a 100°C. Después de un secado al vacío se dosificaron 12,5 g de óxido de etileno. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 3 h se redujo la presión por 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 144 g de un producto claro.

Número OH: 96 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 128 mPas

Ejemplo 8:

5 Se colocaron 24,41 g de dietilenglicol, 20,56 g de 1,1,3,3,5,5-hexametiltriclosiloxano y 1,73 g de 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 110°C y se dosificaron 185,0 g de óxido de propileno. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 3 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 220,3 g de producto.

Número OH: 110 mg de KOH/g

10 Viscosidad (25°C): 167 mPas

Ejemplo 9:

15 Se colocaron 24,40 g de dietilenglicol, 61,68 g de caprolactona y 1,73 g de 2-carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio en un reactor de 300 ml. A continuación, con nitrógeno se transformó el recipiente en inerte. Se calentó el recipiente a 110°C y se dosificaron 143,91 g de óxido de propileno. Después de un tiempo para la detención de la reacción de 3 h se redujo la presión durante 30 minutos bajo vacío total y a continuación se enfrió a 25°C. Se obtuvieron 202,1 g de producto.

Número OH: 129 mg de KOH/g

Viscosidad (25°C): 281 mPas

Los elevados valores de presión indican una detención de reacción del PO.

20 Con ello mediante el método de acuerdo con la invención, se suministra una alternativa ventajosa para el método convencional, catalizado por KOH o DMC.

25 Los catalizadores novedosos son altamente activos, por lo cual se requiere sólo una baja cantidad de catalizador, y puede realizarse una cobertura terminal con EO de polieteroles de óxidos de alquileo sustituidos, y con ello por consiguiente la construcción de estructuras de bloque de polieterol. También es posible una copolimerización, por ejemplo con lactonas.

Con el uso de PO se evitan ampliamente reacciones secundarias, y por la menor viscosidad de la mezcla de reacción respecto a la catálisis de KOH, puede alcanzarse una mejor disipación de calor.

Además, al final de la reacción no es necesario un procesamiento que consume tiempo, como es la regla general en el método catalizado por KOH.

30 Es posible el uso de aminas como iniciador o coiniciador; y finalmente el catalizador de acuerdo con la invención puede ser usado nuevamente para otras reacciones, por ejemplo la producción de PU.

Los polieteroles producibles de acuerdo con la invención pueden ser usados de manera ventajosa en la producción de poliuretanos.

REIVINDICACIONES

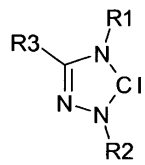
1. Método para la producción de polieteroles mediante polimerización catalítica de óxido de propileno con apertura de anillo, con al menos un compuesto al menos difuncional un cirujano de corazón que y que es reactivo con óxidos de alquileo, en el que como catalizador se usa por lo menos un carbeno heterocíclico en N.

5 2. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos al menos difuncionales que son reactivos con óxidos de alquileo, son elegidos de entre el grupo que comprende polioles, en particular glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos con grupo epóxido y anillo abierto, trimetilopropano, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, melamina, así como mezclas de por lo menos dos de los compuestos citados .

10 3. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el carbeno heterocíclico con N es elegido de entre el grupo de comprende

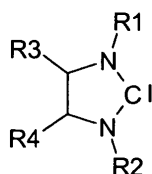


y



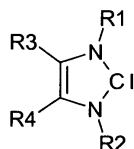
20 en el que X es elegido de entre el grupo que comprende O y S; R1 es elegido de entre el grupo que comprende alquilo, arilo; R2, en caso de estar presente, es elegido de entre el grupo que comprende alquilo, arilo; R3 y R4 son elegidos en cada caso de entre el grupo que comprende H, alquilo, arilo; en el que también son posibles terminaciones de anillo entre R1 y R3, R3 y R4 así como R4 y R2.

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



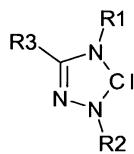
25 en el que R1, R2, R3 y R4 son como se definió anteriormente.

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



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

30 6. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el carbeno heterocíclico con N es



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

7. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que al menos uno de los dos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo primario.
- 5 8. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que al menos uno de los dos radicales R1 y R2 es un grupo alquilo secundario.
9. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que ambos radicales R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.
- 10 10. Método para la producción de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el polieterol está provisto de una cubierta terminal de EO.