

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 498**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/56** (2006.01)

**C08G 18/71** (2006.01)

**C08G 2/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2013 PCT/EP2013/076642**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2013 E 13805383 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2935387**

54 Título: **Copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO**

30 Prioridad:

**21.12.2012 EP 12199059**

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

**25.07.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS ERNST;  
GÜRTLER, CHRISTOPH;  
LEITNER, WALTER;  
VOGT, HENNING y  
BARATH, GABOR**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 626 498 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

Copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO, que comprende la etapa de la polimerización de formaldehído en un recipiente de reacción en presencia de un catalizador, teniendo lugar la polimerización de formaldehído además en presencia de un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff con la obtención de un producto intermedio y este se hace reaccionar con un isocianato. La invención se refiere además a copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO que pueden obtenerse mediante un procedimiento de este tipo así como a su uso para la preparación de polímeros de poliuretano.
- 10 El documento GB 1164997 describe el enlace de polioxipropileno-poliol con formaldehído con la formación de unidades de acetal para dar poliols con una funcionalidad > 3. Sin embargo, los catalizadores ácidos de Brönstedt empleados no son adecuados para la polimerización de formaldehído y también debido a las relaciones molares descritas de formaldehído con respecto a poliols, los productos divulgados no pueden presentar una estructura de copolímero de bloque.
- 15 El documento GB 807589 describe copolímeros de bloques que contienen unidades de polioximetileno además de otras unidades de polímero y policondensado. Los copolímeros de bloques descritos presentan un peso molecular  $\geq 4500$  g/moles. Sin embargo, los polímeros con alto peso molecular, no son adecuados para el uso como unidad estructural de poliuretano.
- 20 El documento EP 1 418 190 A1 describe copolímeros de polieterdioles y formaldehído con un peso molecular  $\geq 15000$  g/moles. Tampoco estos polímeros, debido al alto peso molecular, no son adecuados para el uso como unidad estructural de poliuretano.
- 25 El documento US 3.754.053 describe copolímeros de bloques con un peso molecular  $\geq 10000$  g/moles, que contienen al menos un segmento de polioximetileno y al menos dos segmentos de polioxialquileo. Los copolímeros de bloques descritos están limitados fundamentalmente a una funcionalidad máxima de  $F \leq 2$ . Para las aplicaciones de poliuretano es interesante, sin embargo, además de polímeros con una funcionalidad de  $F = 2$ , especialmente también el acceso a polímeros con una funcionalidad  $F > 2$ . También en este caso los polímeros descritos, debido a su alto peso molecular, no son adecuados para aplicaciones como unidad estructural de poliuretano.
- 30 El documento US 4.352.914 describe derivados de metilol (=hemiacetal) especiales de bisfenoles y cetonas, que se preparan mediante reacción de dichos bisfenoles o cetonas con formaldehído y se obtienen como mezcla con productos de condensación de mayor peso molecular de dichos derivados de metilol. Los productos así obtenidos no presentan una estructura de copolímero de bloque.
- 35 En el documento US 2002/0016395 y el documento JP 04-306215 se describen copolímeros de bloques que contienen unidades de polioximetileno y unidades de poliolefina. También en este caso, los productos de acuerdo con la invención tienen pesos moleculares  $\geq 10000$  g/moles y, por lo tanto, no son adecuados para el uso como unidad estructural de poliuretano.
- 40 Todos los copolímeros de bloques que contienen polioximetileno descritos presentan pesos moleculares  $\geq 4500$  g/moles y, debido a las propiedades asociadas con esto (alta viscosidad, baja funcionalidad debido a la masa) no son adecuados para el uso como prepolímeros en el ámbito de los poliuretanos. Así mismo, se reducen las propiedades mecánicas de los poliuretanos producidos a partir de los mismos con el uso de dioles y poliols de alto peso molecular.
- 45 El documento US 3.575.930 describe la reacción de paraformaldehído terminado en dihidroxi  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  con  $n = 2-64$  con diisocianatos para dar polímeros de polioximetileno terminados en isocianato, que pueden hacerse reaccionar en la reacción con dioles para dar poliuretanos. El paraformaldehído empleado, debido a la ausencia de unidades oligoméricas adicionales y su alta cristalinidad parcial, se diferencia en principio de los copolímeros de bloques de polioximetileno de acuerdo con la invención, lo que repercute en propiedades físicas tales como temperatura de transición vítrea, punto de fusión y viscosidad.
- 50 Los copolímeros de bloques de bajo peso molecular bifuncionales o de mayor funcionalidad, que contienen unidades de polioximetileno además de otras unidades estructurales oligoméricas, no son conocidos. Además, es desconocida la reacción de copolímeros de bloques que contienen unidades de polioximetileno con isocianatos para la preparación de poliuretanos.
- Por lo tanto, existía el objetivo de proporcionar copolímeros de bloques de polioximetileno para aplicaciones de poliuretano, que pueden reaccionar con isocianatos y emplearse por lo tanto en el ámbito del poliuretano.
- 55 De acuerdo con la invención, este objetivo se consiguió mediante un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO, que comprende la etapa de la polimerización de formaldehído en presencia de un catalizador, teniendo lugar la polimerización de formaldehído además en presencia

de un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff, obteniéndose un producto intermedio con un peso molecular promedio en número de  $< 4500$  g/moles y el producto intermedio obtenido se hace reaccionar con un isocianato para dar un copolímero de bloques de polioximetileno modificado con NCO.

5 Sorprendentemente se descubrió que los copolímeros de bloques de polioximetileno obtenidos pueden hacerse reaccionar directamente a continuación de su preparación (*in situ*), o tras aislamiento (*ex situ*) con isocianatos para dar compuestos análogos de poliuretano, sin que sea necesaria la adición de catalizadores adicionales u otros aditivos. Los copolímeros de bloques de polioximetileno de bajo peso molecular obtenidos ofrecen una serie de ventajas frente a los polímeros bifuncionales o de funcionalidad superior existentes. De este modo, pueden controlarse de manera dirigida determinadas propiedades físicas tales como temperaturas de transición vítrea, intervalos de fusión y viscosidades a lo largo de la longitud de los bloques de polioximetileno en relación con los oligómeros adicionales.

10 Con respecto a los homopolímeros de polioximetileno de igual peso molecular, la cristalinidad parcial en los copolímeros de bloques de polioximetileno de acuerdo con la invención está normalmente disminuida, lo que lleva habitualmente así mismo a una disminución de temperaturas de transición vítrea, puntos de fusión y viscosidades. La presencia de bloques de oligómero adicionales, que proceden de una molécula iniciadora, lleva además normalmente a un aumento de la estabilidad química y térmica.

Los homopolímeros de polioximetileno están normalmente limitados a una funcionalidad  $F \leq 2$ . A través del uso de compuestos iniciadores con una funcionalidad  $F \geq 2$  (por ejemplo  $\geq 3$ ) es posible, en contraposición a esto, el acceso a copolímeros de bloques de polioximetileno con una funcionalidad  $F \geq 2$ .

20 Con respecto a los polieterpolioles de igual peso molecular, el porcentaje de unidades de polioxialquileno, que se preparan a partir de los óxidos de alquileo correspondientes, está reducido en porcentaje de polioximetileno, lo que lleva a un balance energético ventajoso del producto. Propiedades físicas tales como temperaturas de transición vítrea, intervalos de fusión y viscosidades, pueden controlarse de manera dirigida para un peso molecular dado a lo largo de la longitud de los bloques de polioximetileno en relación a los bloques de poliéter.

25 Los copolímeros de bloques de polioximetileno en el sentido de la invención designan compuestos poliméricos que contienen al menos un bloque de polioximetileno así como al menos un bloque oligomérico adicional y preferentemente no superan un peso molecular que se encuentra en el intervalo de cuatros cifras medias.

30 Un bloque de polioximetileno en el sentido de la invención comprende al menos una y preferentemente como máximo 150 unidades de oximetileno unidas directamente entre sí. Un bloque oligomérico adicional en el sentido de la invención se diferencia estructuralmente de un bloque de polioximetileno y está construido por monómeros distintos de formaldehído, no descartándose la presencia de grupos oximetileno en el bloque oligomérico adicional. La incorporación del bloque oligomérico adicional puede tener lugar en el sentido de la invención de manera sencilla mediante el uso de compuestos iniciadores oligoméricos. El compuesto iniciador oligomérico se incorpora entonces como bloque oligomérico adicional en el copolímero de bloques de polioximetileno de acuerdo con la invención o es constituyente del bloque oligomérico adicional. El compuesto iniciador oligomérico puede construirse opcionalmente inmediatamente antes de la etapa de acuerdo con la invención de la polimerización de formaldehído a partir de los monómeros y dado el caso un compuesto iniciador con un menor peso molecular. Las propiedades del bloque oligomérico pueden ajustarse a través del número y el tipo de los monómeros contenidos.

40 Como producto intermedio en el sentido de acuerdo con la invención se entiende el producto de reacción tras la reacción del compuesto iniciador con formaldehído, que puede ajustarse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención fácilmente a un peso molecular promedio en número de  $< 4500$  g/moles. El formaldehído puede emplearse en estado gaseoso, dado el caso como mezcla con gases inertes tales como por ejemplo nitrógeno o argón y/o con dióxido de carbono gaseoso, supercrítico o líquido o como solución de formaldehído. En el caso de las soluciones de formaldehído puede tratarse de soluciones acuosas de formaldehído con un contenido en formaldehído de entre el 1 % en peso y el 37 % en peso, que pueden contener opcionalmente hasta el 15 % en peso de metanol como estabilizador. Como alternativa, pueden emplearse soluciones de formaldehído en disolventes orgánicos polares tales como por ejemplo metanol o alcoholes mono- o polihidroxilados superiores, 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí, con agua y/u otros disolventes. La presencia de sustancias adicionales en disolución está así mismo incluida. Se prefiere el uso de formaldehído gaseoso. Se prefiere especialmente el uso de mezclas de formaldehído gaseoso con argón y/o dióxido de carbono. Así mismo se prefiere el uso de soluciones de formaldehído en disolventes orgánicos polares apróticos tales como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí, y/u otros disolventes.

55 Como alternativa el formaldehído puede generarse *in situ* a partir de una fuente de formaldehído adecuada. Como fuente de formaldehído pueden emplearse sustancias que contienen formaldehído químicamente unido, habitualmente en forma de grupos oximetileno y que, en condiciones adecuadas, pueden liberar formaldehído. Las

condiciones adecuadas para la liberación pueden incluir por ejemplo temperaturas elevadas y/o el uso de catalizadores y/o la presencia de ácidos, bases u otros reactivos que llevan a la liberación de formaldehído monomérico. Fuentes de formaldehído preferidas son 1,3,5-trioxano, paraformaldehído, polioximetileno, dimetilacetal, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano y/o 1,3-dioxepano, se prefieren especialmente 1,3,5-trioxano y paraformaldehído.

En el caso de los compuestos iniciadores se trata en el sentido de la invención de compuestos bi- o polifuncionales con un peso molecular promedio en número  $M_n$  de por ejemplo entre 100 y 3000 g/moles. La funcionalidad se produce a través de grupos funcionales desprotonables, que contienen heteroátomos, terminales o dispuestos a lo largo de la cadena de polímero tales como por ejemplo grupo hidroxilo, grupos tiol, grupos amino, grupos ácido carboxílico o derivados de ácido carboxílico tales como por ejemplo amidas. Un hidrógeno unido a N, O o S se denomina hidrógeno activo de Zerewitinoff (o "hidrógeno activo"), cuando este, según un procedimiento descubierto por Zerewitinoff, proporciona metano mediante reacción con yoduro de metilmagnesio. Los compuestos iniciadores tienen normalmente una funcionalidad  $\geq 2$ , por ejemplo en un intervalo de  $\geq 2$  a  $\leq 6$ , preferentemente de  $\geq 2$  a  $\leq 4$  y de manera especialmente preferente de  $\geq 2$  a  $\leq 3$ .

Como disolventes pueden emplearse por ejemplo agua, metanol o alcoholes mono- o polihidroxilados superiores, disolventes orgánicos no polares tales como por ejemplo alcanos lineales o ramificados o mezclas de alcanos, tolueno, los distintos isómeros de xileno o mezclas de los mismos, mesitileno, compuestos aromáticos mono- o polihalogenados o alcanos, éteres de cadena abierta o cíclicos tales como por ejemplo tetrahidrofurano (THF) o metil-*tert*-butil éter (MTBE), ésteres de cadena abierta o cíclicos, o disolventes apróticos polares tales como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletirilenurea o mezclas de los mismos entre sí, con agua y/u otros disolventes. También es posible el uso de dióxido de carbono líquido o supercrítico como disolvente en sustancia pura o como mezcla con uno de los disolventes mencionados anteriormente. Se prefieren éteres de cadena abierta o cíclicos tales como por ejemplo tetrahidrofurano (THF) o metil-*tert*-butil éter (MTBE), ésteres de cadena abierta o cíclicos, disolventes apróticos polares tales como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletirilenurea o mezclas de los mismos entre sí y/u otros disolventes así como dióxido de carbono líquido o supercrítico. Se prefiere especialmente la reacción en ausencia de disolventes, en particular se prefiere la reacción en ausencia de agua como disolvente y/o reactivos acuosos.

La reacción puede llevarse a cabo en el procedimiento discontinuo, en el procedimiento semidiscontinuo o en el procedimiento continuo. En el procedimiento semidiscontinuo preferido se dispone previamente una mezcla de iniciador, catalizador y dado el caso un disolvente y se dosifica formaldehído o la fuente de formaldehído en sustancia pura como gas o líquido o en disolución de la reacción. La cantidad dosificada de formaldehído o equivalentes de formaldehído contenidos en la fuente de formaldehído se selecciona de modo que se consiga el peso molecular deseado del producto intermedio.

La reacción se lleva a cabo por ejemplo a una temperatura entre 20 y 200 °C, preferentemente entre 20 y 120 °C y de manera especialmente preferente entre 40 y 120 °C. En el caso del uso de una fuente de formaldehído, que contiene formaldehído químicamente unido, la temperatura de reacción se encuentra por encima de la temperatura necesaria en las condiciones dadas para la liberación de formaldehído. En el caso de presencia de catalizadores adecuados, que aceleran la liberación de formaldehído, la temperatura de reacción puede encontrarse por debajo de la temperatura necesaria para la liberación no catalizada de formaldehído. Opcionalmente, los catalizadores para la preparación de los copolímeros de bloques de polioximetileno de acuerdo con la invención pueden funcionar así mismo como catalizadores para la liberación de formaldehído.

La presión durante la polimerización de formaldehído en presencia del compuesto iniciador y opcionalmente comonomeros adicionales asciende a de 1 a 200 bar. En el caso del uso de formaldehído gaseoso, la presión asciende preferentemente a de 5 a 100 bar, de manera especialmente preferente de 10 a 50 bar.

El tiempo de reacción para la polimerización asciende por ejemplo a de 0,05 a 120 horas, preferentemente de 0,5 a 48 horas, de manera especialmente preferente de 1 a 24 horas. Como tiempo de reacción se considera el intervalo de tiempo durante el que el catalizador, formaldehído y compuesto iniciador se encuentran a la temperatura de reacción en contacto directo. En particular, en el caso de la realización en el procedimiento semidiscontinuo, tal como por ejemplo en el caso de la introducción de formaldehído gaseoso en la mezcla de reacción, el tiempo de reacción depende de la cantidad del formaldehído dosificado o de los equivalentes de formaldehído dosificados.

La mezcla de producto obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polioximetileno puede emplearse sin etapas de purificación adicionales en la reacción con isocianatos para dar poliuretanos. La reacción adicional puede tener lugar directamente en el presente reactor (*in situ*) o en un segundo reactor sin aislamiento previo de los copolímeros de bloques de polioximetileno. Como alternativa, la mezcla de reacción puede trasladarse temporalmente, por ejemplo tras trasvase o almacenamiento, para la reacción adicional. Preferentemente, para la reacción adicional se emplean mezclas de productos en las que los copolímeros de bloques de polioximetileno se

obtuvieron en ausencia de disolventes.

Si en el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean soluciones acuosas, entonces se prefiere cuando el agua de solución se separa en una etapa previa a la reacción de isocianato, por ejemplo mediante una etapa de separación. Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo no obstante en ausencia de reactivos acuosos, de modo que no sea necesaria ninguna etapa adicional para la separación del agua de solución.

En el caso de la preparación de los copolímeros de bloques de polioximetileno de bajo peso molecular de acuerdo con la invención en presencia de disolventes, antes de la reacción adicional puede tener lugar una eliminación de los componentes volátiles, por ejemplo mediante destilación de vacío o evaporación de capa fina. Están incluidas así mismo etapas de purificación adicionales tales como por ejemplo extracción, precipitación y/o filtración, por ejemplo para eliminar el catalizador.

A continuación se describen formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Estas pueden combinarse aleatoriamente entre sí, siempre que del contexto no se desprenda inequívocamente lo contrario.

El producto intermedio obtenido (copolímero de bloques de polioximetileno) presenta un peso molecular promedio en número  $M_n$  de  $< 4500$  g/moles, preferentemente  $\leq 3500$  g/moles, y de manera especialmente preferente  $\leq 3000$  g/moles. El peso molecular puede determinarse por medio de cromatografía de permeación en gel frente a patrones de polipropilenglicol o a través del índice de OH. Preferentemente el peso molecular promedio en número  $M_n$  del producto intermedio asciende a de  $\geq 92$  g/moles a  $< 4500$  g/moles, de manera especialmente preferente de  $\geq 500$  g/moles a  $< 4500$  g/moles, más preferentemente de  $\geq 600$  g/moles a  $\leq 3500$  g/moles y de manera muy especialmente preferente de  $\geq 600$  g/moles a  $\leq 3000$  g/moles.

El ajuste del peso molecular a un valor  $< 4500$  g/moles tiene lugar convenientemente a través de la estequiometría de las sustancias empleadas. De este modo, la suma de las cantidades molares  $n_i$  de todos los monómeros  $i$  introducidos en el copolímero de bloques de polioximetileno de acuerdo con la invención, es decir, la suma de la cantidad molar  $n_{FA}$  de formaldehído o de los equivalentes de formaldehído contenidos en la fuente de formaldehído y las cantidades molares de los comonómeros adicionales se selecciona de modo que asciende a

$$M_{Iniciador} + \frac{\sum_i n_i \times M_i}{n_{Iniciador}} < 4500 \text{ g/mol} \quad (\text{Ecuación I}),$$

en la que  $n_{Iniciador}$  corresponde a la cantidad molar y  $M_{Iniciador}$  al peso molecular promedio en número del compuesto iniciador, así como  $M_i$  al peso molecular del monómero respectivo  $i$ .

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador se selecciona del grupo de los catalizadores básicos y/o de los catalizadores ácidos de Lewis. Como catalizador se emplean compuestos que catalizan la polimerización de formaldehído. En este sentido puede tratarse de catalizadores básicos o de catalizadores ácidos de Lewis, que como centro ácido de Lewis contienen por ejemplo un metal del tercer, cuarto o quinto grupo principal, en particular boro, aluminio, estaño o bismuto, un metal del tercer o cuarto grupo secundario o de la serie de los lantanoides, vanadio, molibdeno, wolframio o un metal del octavo a décimo grupo secundario. Se prefieren los catalizadores ácidos de Lewis.

Ejemplos de catalizadores básicos son aminas básicas terciarias o aromáticas tales como por ejemplo trietilamina así como otras trialkilaminas, piridina así como derivados de piridina mono- o polisustituidas, *N*-alquil- o *N*-arilimidazol, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 4-(dimetilamino)-piridina (DMAP), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD). Ejemplos adicionales de catalizadores básicos son compuestos básicos inorgánicos tales como por ejemplo hidróxidos alcalinos, en particular hidróxido de potasio e hidróxido de cesio. No se descarta la adición de aditivos adicionales para aumentar la solubilidad y/o la reactividad, tales como por ejemplo éteres corona o sales de tetraalkilamonio, tetraalkil- o tetraarilfosfonio.

Los catalizadores ácidos de Lewis contienen como centro ácido de Lewis uno o varios átomos de metal insaturados por coordinación, tales como por ejemplo metales del tercer, cuarto o quinto grupo principal, en particular boro, aluminio, estaño o bismuto, metales del tercer y cuarto grupo secundario así como metales de la serie de los lantanoides, vanadio, molibdeno, wolframio, metales del octavo al décimo grupo secundario, en particular hierro, cobalto, níquel, rodio, iridio, paladio, platino, cobre o zinc. El centro ácido de Lewis insaturado por coordinación se caracteriza porque al mismo pueden unirse moléculas nucleófilas. El centro ácido de Lewis insaturado por coordinación puede estar presente ya en el compuesto empleado como catalizador o se forma en la mezcla de reacción, por ejemplo mediante escisión de una molécula nucleófila débilmente unida. Se prefieren especialmente

catalizadores ácidos de Lewis que como centro ácido de Lewis contienen uno o varios átomos de estaño, bismuto, vanadio o molibdeno, tales como por ejemplo dilaurato de dibutilestaño (DBTL), óxido de dibutilestaño, tris(2-etilhexanoato) de bismuto, ortovanadato de litio o molibdato de litio.

5 El catalizador se emplea habitualmente en la relación molar 1:10000 a 10:1, preferentemente de 1:1000 a 1:1, de manera especialmente preferente de 1:1000 a 1:10 con respecto a los grupos funcionales contenidos en el compuesto iniciador.

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción del producto intermedio con el isocianato se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es el mismo catalizador que en la polimerización de formaldehído precedente.

10 Una forma de realización de este tipo tiene también la ventaja de que el catalizador, que se emplea para la polimerización de formaldehído, no tiene que separarse antes de la reacción con el isocianato, de modo que el procedimiento de acuerdo con la invención también puede llevarse a cabo como procedimiento "en un solo recipiente".

15 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la molécula iniciadora presenta un peso molecular promedio en número  $M_n$  de  $\geq 62$  g/moles a  $\leq 4470$  g/moles, preferentemente de  $\geq 90$  g/moles a  $\leq 3470$  g/moles, de manera especialmente preferente de  $\geq 100$  g/moles a  $\leq 3000$  g/moles y de manera muy especialmente preferente de  $\geq 350$  g/moles a  $\leq 3000$  g/moles.

20 En una forma de realización adicional, la molécula iniciadora es un compuesto iniciador oligomérico con al menos dos átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff y un peso molecular promedio en número  $M_n$  de  $\geq 100$  g/moles a  $\leq 4470$  g/moles, preferentemente de  $\geq 210$  g/moles a  $\leq 3470$  g/moles y de manera especialmente preferente de  $\geq 350$  g/moles a  $\leq 3000$  g/moles. El peso molecular promedio en número  $M_n$  de la molécula iniciadora puede determinarse de igual forma que el peso molecular promedio en número  $M_n$  del producto intermedio de acuerdo con la invención por medio de cromatografía de permeación en gel o a través del índice de OH.

25 En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la molécula iniciadora se selecciona del grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles, polieteresterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles. Los polioles pueden presentar por ejemplo un peso molecular promedio en número  $M_n$  de  $\geq 62$  g/moles a  $\leq 8000$  g/moles, preferentemente de  $\geq 90$  g/moles a  $\leq 5000$  g/moles y de manera especialmente preferente de  $\geq 92$  g/moles a  $\leq 2000$  g/moles.

30 La funcionalidad OH promedio de los polioles es  $\geq 2$ , por ejemplo en un intervalo de  $\geq 2$  a  $\leq 6$ , preferentemente de  $\geq 2,0$  a  $\leq 4$  y de manera especialmente preferente de  $\geq 2,0$  a  $\leq 3$ .

Los polieterpolioles que pueden usarse son por ejemplo politetrametilenglicolpoliéteres, tal como pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano por medio de apertura de anillo catiónica.

Polieterpolioles igualmente adecuados son productos de adición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/o epiclorhidrina en moléculas iniciadoras di- o polifuncionales.

35 Moléculas iniciadoras adecuadas para los polieterpolioles son por ejemplo agua, etilenglicol, dietilenglicol, butildiglicol, glicerol, dietilenglicol, trimetilopropano, propilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, etilendiamina, toluendiamina, trietanolamina, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol así como ésteres de bajo peso molecular, que presentan grupos hidroxilo de polioles de este tipo con ácidos dicarboxílicos.

40 Poliesterpolioles adecuados son, entre otros, policondensados de di- así como además tri- y tetraoles y ácidos di- así como además tri- y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres, pueden usarse también los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres.

45 Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol e isómeros, neopentilglicol o éster de neopentilglicol del ácido hidroxipivalico. Además, pueden emplearse también polioles tales como trimetilopropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de tris-hidroxietilo.

50 Como ácidos policarboxílicos pueden emplearse por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido succínico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico, ácido dodecanodico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido graso dímero, ácido graso trímero, ácido cítrico o ácido trimelítico. Como fuente de iniciador pueden usarse también los anhídridos correspondientes.

Siempre que la funcionalidad media del polioliol que va a esterificarse sea  $> 2$ , pueden usarse conjuntamente además

también ácidos monocarboxílicos tales como por ejemplo ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Los ácidos hidroxicarboxílicos, que pueden usarse conjuntamente como componentes de reacción en la preparación de un poliésterpoliol con grupos hidroxilo terminales, son por ejemplo ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Lactonas adecuadas son, entre otras, caprolactona, butirolactona y homólogos.

Los policarbonatopolioles que pueden usarse son policarbonatos que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo policarbonatodiolos. Estos pueden obtenerse mediante reacción de derivados de ácido carbónico, tales como carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con polioles, preferentemente dioles.

Ejemplos de dioles de este tipo son etilenglicol, propano-1,2- y 1,3-diol, butano-1,3- y 1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A y dioles modificados con lactona del tipo mencionado anteriormente.

Los polieterésterpolioles que pueden usarse son aquellos compuestos que contienen grupos éter, grupos éster y grupos OH. Los ácidos dicarboxílicos orgánicos con hasta 12 átomos de carbono son adecuados para la preparación de los polieterésterpolioles, preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos con  $\geq 4$  a  $\leq 6$  átomos de carbono o ácidos dicarboxílicos aromáticos, que se usan individualmente o en mezcla. A modo de ejemplo se mencionan ácido subérico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido malónico, ácido ftálico, ácido pimélico y ácido sebácico así como en particular ácido glutárico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido tereftálico y ácido isotereftálico. Como derivados de estos ácidos pueden emplearse por ejemplo sus anhídridos así como sus ésteres y hemiésteres con alcoholes monofuncionales, de bajo peso molecular con  $\geq 1$  a  $\leq 4$  átomos de carbono.

Como componente adicional para la preparación de los polieterésterpolioles se emplean polieterpolioles que se obtienen mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras tales como por ejemplo alcoholes polihidroxilados. Las moléculas iniciadoras son al menos difuncionales, pero pueden contener opcionalmente también porcentajes de moléculas iniciadoras polifuncionales, en particular trifuncionales.

Moléculas iniciadoras para estos polieterpolioles son por ejemplo dioles con pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de preferentemente  $\geq 18$  g/moles a  $\leq 400$  g/moles o de  $\geq 62$  g/moles a  $\leq 200$  g/moles tal como etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, penteno-1,5-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, hexano-1,6-diol, heptano-1,7-diol, octano-1,8-diol, decano-1,10-diol, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2-dimetil-propano-1,3-diol, 3-metil-pentano-1,5-diol, 2-butil-2-etil-propano-1,3-diol, 2-buten-1,4-diol y 2-butino-1,4-diol, eterdioles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dibutilenglicol, tributilenglicol, tetrabutylenglicol, dihexilenglicol, trihexilenglicol, tetrahexilenglicol y mezclas oligoméricas de alquilenglicoles, tales como dietilenglicol.

Además de los dioles pueden usarse conjuntamente también polioles con funcionalidades promedio en número de  $> 2$  a  $\leq 8$ , o de  $\geq 3$  a  $\leq 4$ , por ejemplo 1,1,1-trimetilolpropano, trietanolamina, glicerol, sorbitano y pentaeritritol así como poli(óxido de etileno)polioles iniciados sobre trioles o tetraoles con pesos moleculares medios de preferentemente  $\geq 62$  g/moles a  $\leq 400$  g/moles o de  $\geq 92$  g/moles a  $\leq 200$  g/moles.

Los polieterésterpolioles pueden producirse también mediante la alcoxilación de productos de reacción que se obtienen mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos orgánicos y dioles. Como derivados de estos ácidos pueden emplearse por ejemplo sus anhídridos, tales como por ejemplo anhídrido de ácido ftálico.

Los poliacrilatopolioles pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo o mediante copolimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados, que presentan grupos hidroxilo con opcionalmente otros monómeros olefinicamente insaturados. Ejemplos de estos son acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Los monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, la mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido acrílico así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo que puede obtenerse mediante adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Los grupos hidroxilo terminales pueden encontrarse también en forma protegida. Los iniciadores de radicales adecuados son aquellos del grupo de los compuestos azo, tales como por ejemplo azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de los peróxidos, tales como por ejemplo peróxido de di-terc-butilo. En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el isocianato es un di- o poliisocianato alifático o aromático. Ejemplos son 1,4-dutilendiisocianato, 1,5-pentanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) o sus dímeros, trímeros, pentámeros, heptámeros o nonámeros o mezclas de los mismos, isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de contenido en isómeros aleatorio, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'-y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) y/u homólogos superiores (MDI polimérico), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así

como 2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo (lisindiisocianatos) con grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>. Se prefiere en este sentido un isocianato de la serie de los difenilmetandiisocianatos.

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente pueden emplearse proporcionalmente también diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, carbodiimida, uretonimina, alofanato-, biuret, amida, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula tal como por ejemplo 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (nonantriisocianato) o trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato.

Es posible que el isocianato sea un prepolímero que puede obtenerse mediante reacción de un isocianato con una funcionalidad NCO de  $\geq 2$  y polioles con un peso molecular de  $\geq 62$  g/moles a  $\leq 8000$  g/moles y funcionalidades OH de  $\geq 1,5$  a  $\leq 6$ .

En una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, el formaldehído se introduce como formaldehído gaseoso en el recipiente de reacción. Sorprendentemente se descubrió que con el uso de formaldehído gaseoso se obtienen copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO con un contenido especialmente bajo en productos secundarios. En el procedimiento de acuerdo con la invención, las unidades de polioximetileno se enlazan o bien directamente o bien indirectamente a través de uno o varios comonómeros adicionales o espaciadores con los oligómeros adicionales. El producto intermedio contiene preferentemente como bloques exteriores (= terminales) bloques de polioximetileno, de modo que con la reacción posterior del producto intermedio con el componente de isocianato se enlazan las unidades de polioximetileno con el componente de isocianato. También es posible un enlace de varias unidades de polioximetileno entre sí a través de uno o varios comonómeros adicionales. Por lo tanto, en una forma de realización adicional del procedimiento de acuerdo con la invención la polimerización tiene lugar además en presencia de un comonómero adicional. Como comonómeros adicionales pueden emplearse por ejemplo éteres cíclicos, en particular epóxidos tales como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de estireno, oxetano, THF, dioxano, acetales cíclicos tales como por ejemplo 1,3-dioxolano o 1,3-dioxepano, ésteres cíclicos tales como por ejemplo  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona o anhídridos de ácido cíclicos tales como por ejemplo anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido glutárico o anhídrido de ácido ftálico. Comonómeros adicionales preferidos son epóxidos, acetales cíclicos y ésteres cíclicos, de comonómeros adicionales especialmente preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxepano y  $\epsilon$ -caprolactona.

La dosificación de comonómeros adicionales puede tener lugar en sustancia pura o en disolución. En una forma de realización alternativa la dosificación de comonómeros adicionales tiene lugar en la mezcla con formaldehído o la fuente de formaldehído. La dosificación de comonómeros adicionales puede tener lugar antes de la dosificación, en paralelo a la dosificación o a continuación de la dosificación de formaldehído o la fuente de formaldehído.

Un objeto adicional de la presente invención son copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO, que pueden obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma de realización, los copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO presentan un peso molecular promedio en número de  $\leq 15000$  g/moles, preferentemente  $\leq 8000$  g/moles, de manera especialmente preferente  $\leq 5000$  g/moles. El peso molecular promedio en número puede determinarse por ejemplo por CPG frente a patrones de polipropilenglicol.

En una forma de realización adicional, los copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO presentan una viscosidad a 20 °C de  $\leq 100000$  mPa·s, preferentemente  $\leq 50000$  mPa·s, de manera especialmente preferente  $\leq 15000$  mPa·s.

Los copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un bajo contenido en productos secundarios y pueden procesarse sin problemas, en particular mediante reacción con extensores de cadena para dar poliuretanos. Para aplicaciones de poliuretano se emplean preferentemente copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO con una funcionalidad de al menos 2. Además, los copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, líquidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la preparación de papel o material textil o formulaciones cosméticas.

La invención se refiere por lo tanto así mismo al uso de copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO de acuerdo con la invención para la preparación de polímeros de poliuretano.

En una forma de realización del uso, los polímeros de poliuretano son espumas blandas de poliuretano.

En una forma de realización adicional del uso, los polímeros de poliuretano son polímeros de poliuretano termoplásticos.

## Ejemplos

La invención se explica en detalle por medio de las siguientes Figuras y Ejemplos sin, sin embargo, limitarse a los mismos. Muestran:

FIG. 1 una disposición de reactor para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención

### 5 Compuestos oligoméricos H-funcionales empleados:

10 PET-1 poli(oxipropileno)poliol difuncional con un índice de OH de 109,6 mg<sub>KOH</sub>/g, de lo que resulta el peso molecular medio M.W. = 1022 g/moles y la fórmula molecular promedio HO(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>)<sub>17,02</sub>H. Por CPG frente a patrones de polipropilenglicol se midió un peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> = 1011 g/moles y un índice de polidispersidad PDI = 1,07.

PET-2 poli(oxipropileno)poliol trifuncional (n.º de CAS [25791-96-2]) con un índice de OH de 225,5 mg<sub>KOH</sub>/g, de lo que resulta el peso molecular medio M.W. = 745 g/moles y la fórmula molecular promedio (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)(CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>11,26</sub>H<sub>3</sub>. Por CPG frente a patrones de polipropilenglicol se midió un peso molecular promedio en número M<sub>n</sub> = 639 g/moles y un índice de polidispersidad PDI = 1,06.

15 Como fuente de formaldehído se empleó paraformaldehído (CAS [30525-89-4]) de la empresa Aldrich (número de catálogo 16005, n.º de lote SZBB0250V).

### Descripción de los métodos:

Las distribuciones de masa molecular se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG).

20 Cromatografía de permeación en gel (CPG): Las mediciones tuvieron lugar en el aparato Agilent 1200 Series (G1310A Iso Pump, G1329A ALS, G1316A TCC, G1362A RID, G1365D MWD) de la empresa Agilent, detección a través de RID; eluyente: cloroformo (CPG grade), caudal 1,0 ml/min; combinación de columna: PSS SDV precolumna 8×50 mm (5 μm), 2 × PSS SDV lineal S 8×300 ml (5 μm). Se usaron para la calibración muestras de polipropilenglicol de masa molecular conocida de la empresa "PSS Polymer Standards Service". Como software de registro de medición y de evaluación se usó el paquete de programas "PSS WinGPC Unity". El registro de los cromatogramas de CPG tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN 55672-1, empleándose en lugar de THF como eluyente cloroformo.

30 Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H: Las mediciones tuvieron lugar en el aparato Bruker AV400 (400 MHz) de la empresa Bruker; la calibración de los desplazamientos químicos tuvieron lugar con respecto a la señal del disolvente (CDCl<sub>3</sub>, δ = 7,26 ppm); s = singlete, m = multiplete, s.a. = singlete ancho, kb = zona compleja. La conversión de los grupos hidroxilo terminales con 4-toluidilisocianato se determinó a través de la comparación de las integrales para los grupos metilo para Tol-CH<sub>3</sub> (2,09-2,25 ppm) y PET-1-CH<sub>3</sub> o PET-2-CH<sub>3</sub> (1,13-1,26 ppm).

35 Espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C: Las mediciones tuvieron lugar en el aparato Bruker AV400 (100 MHz) de la empresa Bruker; la calibración de los desplazamientos químicos tuvo lugar con respecto a la señal del disolvente (CDCl<sub>3</sub>, δ = 77,16 ppm); APT (*attached proton test* (prueba de protones unidos)): CH<sub>2</sub>, C<sub>quart</sub>: señal positiva (+); CH, CH<sub>3</sub>: señal negativa (-); HMBC: *Hetero multiple bond correlation* (correlación de múltiples enlaces heteronuclear); HSQC: *Heteronuclear single-quantum correlation* (correlación heteronuclear de único cuanto).

40 Espectroscopía de infrarrojo (IR): Las mediciones tuvieron lugar en el aparato espectrómetro FT-IR Bruker Alpha-P de la empresa Bruker; las mediciones tuvieron lugar en sustancia pura; intensidades de señal: vs = muy fuerte (*very strong*) (90-100 % de absorbancia), s = fuerte (*strong*) (70-90 % de absorbancia), m = media (*medium*) (30-70 % de absorbancia), w = débil (*weak*) (10-30 % de absorbancia), vw = muy débil (*very weak*) (0-10 % de absorbancia, en cada caso con respecto a la señal más intensa); b = banda ancha.

Espectrometría de masas con electropulverización (ESI-EM): Las mediciones tuvieron lugar en el aparato LTQ Orbitrap XL de la empresa Thermo Fisher Scientific; Las muestras se diluyeron con MeOH.

45 El índice de OH (índice de hidroxilo) se determinó siguiendo la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo N-metilpirrolidona en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se valoró solución etanólica de KOH 0,5 molar (detección de punto final por medio de potenciometría). Como sustancias de prueba sirvió aceite de ricino con índice de OH establecido mediante certificado. Los datos de la unidad en "mg<sub>KOH</sub>/g" se refiere a mg[KOH]/g[poliol]. El índice de OH está relacionado con la masa molar equivalente según la siguiente ecuación.

$$\text{Índice de OH [mg}_{\text{KOH}}/\text{g}] = 56100 [\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{moles}] / \text{masa molar equivalente [g/moles]}$$

50 Por masa molar equivalente se entiende la masa molar total promedio en número del material que contiene los átomos de hidrógeno activos dividida entre el número de los átomos de hidrógeno activos (funcionalidad).

La determinación de la viscosidad tuvo lugar en un reómetro Physica MCR 501 de la empresa Anton Paar. Se

seleccionó una configuración de cono y placa con una separación de 50  $\mu\text{m}$  (sistema de medición DCP25). Se aplicaron 0,1 g de la sustancia sobre la placa del reómetro y se sometió a 25 °C a un cizallamiento de 0,01 a 1000 1/s y se midió la viscosidad durante 10 min cada 10 s. Está indicada la viscosidad promediada de todos los puntos de medición.

- 5 Para las reacciones se usó un aparato de ensayo que se componía de dos autoclaves de acero fino de 200 ml, que estaban unidos a través de un capilar de vidrio de 1/8 pulgadas (“puente”) calentable y que puede cerrarse con una válvula. Ambos reactores estaban equipados con agitador de eje hueco y manómetro y pueden calentarse independientemente uno de otro. La alimentación de gas al reactor 1 (“reactor de despolimerización” R1) tuvo lugar a través de un tubo de inmersión unido con un regulador de flujo másico (MFC 1, capacidad: 100 ml/min). La corriente de gas se condujo a través del puente desde el reactor 1 hasta el reactor 2. En el reactor 2 (“reactor de polimerización” R2) estaba una salida de gas, controlándose la corriente de gas de escape con ayuda de un segundo regulador de flujo másico (MFC 2, capacidad: 100 ml/min). A través de MFC 1 se condujo una corriente de gas portador (argón o dióxido de carbono) con la corriente volumétrica  $V_{\text{entrada}}$  a través del reactor 1, en el que se llevó a cabo la despolimerización de paraformaldehído para dar formaldehído gaseoso. La corriente de gas portador enriquecida con gas formaldehído se condujo entonces a través del puente calentado en el reactor 2, en el que se llevó a cabo la polimerización. Mediante regulación de MFC 2 a una corriente volumétrica  $V_{\text{salida}} = V_{\text{entrada}}$  se garantizó una presión constante en todo el sistema.

- 20 Los reactores de presión empleados en los Ejemplos tenían una altura (interior) de 6,84 cm y un diámetro interno de 5,98 cm. Los reactores estaban equipados con una camisa calefactora eléctrica (240 vatios de potencia de caldeo máxima). Además, los reactores estaban equipados con un tubo de entrada así como, respectivamente, una termosonda con 1,6 mm de diámetro, que sobresalía hasta 3 mm por encima del suelo en el reactor.

- 25 En caso del agitador de eje hueco empleado en los Ejemplos se trataba de un agitador de árbol hueco en el que el gas se introdujo a través de un eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. El cuerpo agitador colocado en el eje hueco presentaba cuatro ramas y tenía un diámetro de 25 mm y una altura de 7 mm. En cada extremo de la rama estaba colocada una salida de gas, que presentaba un diámetro de 3 mm. Mediante el giro del agitador se generaba una presión negativa, de tal manera que el gas que se encuentra por encima de la mezcla de reacción ( $\text{CO}_2$  y dado el caso formaldehído) se aspiró y se introdujo a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción.

30 **Ejemplo 1: Preparación de un copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno bifuncional y modificación *in situ* con 4-tolilisocianato**

- 35 En el reactor 1 se dispuso previamente una suspensión de 30,34 g (1,01 moles) de paraformaldehído, 0,67 g (2,05 mmoles) de ácido 4-dodecylbencenosulfónico y 8,15 g de tamiz molecular anhidro 3 Å en 30 ml de undecano. El reactor 2 contenía una solución de 70,0 mg (0,111 mmoles) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) en 20,02 g (20,02 mmoles) de PET-1. A través de una conducción de derivación en MFC 1 se cargó todo el sistema con el puente abierto con 20 bar de  $\text{CO}_2$ . Entonces se cerró el puente y se redujo a 5 bar la presión en el reactor 1 a través de una válvula de salida de gas. La mezcla de reacción en el reactor 1 se calentó hasta 125 °C con agitación con el puente cerrado, la mezcla de reacción en el reactor 2 con agitación hasta 60 °C. La temperatura del puente se ajustó a 170 °C. Tras alcanzar la temperatura de reacción se ajustó la presión en el reactor 2 a un valor entre 17 y 19 bar. La presión en el reactor 1 se ajustó a 20 bar a través de la derivación con  $\text{CO}_2$ . La conducción de derivación se cerró y en los reguladores de flujo másico se ajustó una corriente de argón constante  $V_{\text{salida}} = V_{\text{entrada}} = 47,6$  ml/min. Inmediatamente después se abrió el puente. Tras 4,7 h se cerró el puente, el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente y la presión se bajó por separado en el reactor 1 y el reactor 2. A continuación se introdujeron en el reactor 2 con agitación a una temperatura interior de 40 °C 5,05 ml (5,33 g, 40,0 mmoles) de 4-tolilisocianato con un caudal de 1 ml/min. Tras finalizar la adición se agitó posteriormente la mezcla de reacción en el reactor 2 a 60 °C durante 45 16 h. La pesada del reactor 2 antes de la extracción del producto dio como resultado para la reacción un aumento de peso de 2,40 g (diferencia de masa descontando la masa del isocianato alimentado), lo que corresponde a una transferencia de 2,40 g (79,9 mmoles) de formaldehído gaseoso. Del reactor 2 se extrajeron 25,11 g de un aceite incoloro, viscoso.

Viscosidad: 1,744 Pa·s

- 50 Mediante la transferencia de 2,40 g (79,9 mmoles) de formaldehído se extendió el PET-1 empleado como oligómero en promedio en 3,95 unidades de formaldehído por molécula, o 1,98 unidades de formaldehído por extremo de cadena.

Por cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a patrones de polipropilenglicol se determinó un peso molecular promedio en número  $M_n = 1172$  g/moles y un índice de polidispersidad  $\text{PDI} = 1,05$ .

- 55 Espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,74\text{-}0,84$  (m, 0,54 H), 0,88 (s a, 0,16 H), 0,91-1,13 (m, 25,64 H, PET-1- $\text{CH}_3$ ), 1,13-1,26 (m, 2,71 H, PET-1- $\text{CH}_3$ ), 2,09-2,25 (m, 3,00 H, Tol- $\text{CH}_3$ ), 3,14-3,90 (m, 26,69 H, PET-1- $\text{CH}/\text{PET-1-CH}_2$ ), 4,61-5,04 (kb, 1,73 H,  $\text{OCH}_2\text{O}/\text{PET-1-CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{O}/\text{PET-1-CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5,23-5,38 (m, 0,98 H,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6,92-7,02 (m, 1,79 H, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7,14-7,32 (m, 1,75 H, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ) ppm.

Espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ -ATP (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,0$  (-),  $16,8$  (-),  $17,0$  (-),  $17,2$  (-),  $17,3$  (-),  $17,5$  (-),  $17,6$  (-),  $17,9$  (-),  $18,1$  (-),  $18,4$  (-),  $20,4$  (-, Tol- $\text{CH}_3$ ),  $20,6$  (-, Tol- $\text{CH}_3$ ),  $22,5$  (+),  $29,2$  (+),  $29,5$  (+),  $29,5$  (+),  $31,8$  (+),  $65,4$  (-),  $67,0$  (-),  $67,1$  (-),  $69,3$  (+),  $69,7$  (+),  $71,6$  (+),  $72,7$  (+),  $73,2$  (+),  $73,7$  (+),  $74,3$  (+),  $74,4$  (+),  $74,5$  (-),  $74,8$  (-),  $74,9$  (-),  $75,0$  (-),  $75,2$  (-),  $75,3$  (-),  $75,4$  (+),  $75,7$  (+),  $75,8$  (+),  $75,8$  (+),  $76,5$  (-),  $82,6$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $82,7$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $85,2$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $85,8$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $88,3$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $88,5$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $88,9$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $89,8$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $90,2$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $90,4$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $90,7$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $92,0$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $92,1$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $93,8$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $94,9$  (+, O- $\text{CH}_2$ -O),  $117,8$  (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $118,8$  (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $120,8$  (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129,2$  (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129,4$  (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $129,5$  (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ),  $130,1$  (+),  $130,7$  (+),  $131,5$  (+),  $132,3$  (+),  $135,2$  (+, Tol-C-NH-),  $135,4$  (+, Tol-C-NH-),  $135,6$  (+, Tol-C-NH-),  $136,7$  (+, Tol- $\text{CCH}_3$ ),  $145,8$  (+, Tol-NH-C(O)-O),  $146,2$  (+, Tol-NH-C(O)-O),  $152,5$  -  $153,4$  (+, Tol-NH-C(O)-O) ppm.

10 La aparición de una pluralidad de señales en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  en la región de 4,6 a 5,4 ppm, así como una pluralidad de señales con polaridad positiva en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT en la región de 82,6 a 94,9 ppm indica la presencia de grupos oximetileno químicamente no equivalentes en bloques  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  con diferentes longitudes de cadena.

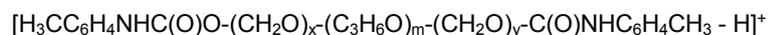
15 Además la presencia de las señales correspondientes asociadas al carbamato en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y de  $^{13}\text{C}$ -APT indica que la reacción de los copolímeros de bloques de polioximetileno con 4-tolilisocianato fue satisfactoria. A partir de la comparación de las integrales para los grupos metilo Tol- $\text{CH}_3$  y PET-1- $\text{CH}_3$  resulta una relación de 0,106 Tol- $\text{CH}_3$  con respecto a 1 PET-1- $\text{CH}_3$ . Con una longitud de cadena promedio de 17,02 unidades de  $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})$  por molécula esto da como resultado en promedio 1,804 unidades de 4-tolilcarbamato por molécula. La reacción del copolímero de bloques de polioximetileno con 4-tolilisocianato transcurrió por consiguiente con una conversión del 90 %.

20 El espectro de HMBC-RMN mostró un acoplamiento remoto de una señal de  $^{13}\text{C}$  de PET-1 a 72,7 ppm con las señales de  $^1\text{H}$  a 4,83 ppm o 4,88 ppm, que según espectroscopía de HSQC-RMN indicaban el acoplamiento directo a las señales de  $^{13}\text{C}$  a 88,9 o 90,4 ppm. Ambas señales tienen en RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT una polaridad positiva y pueden asociarse a grupos oximetileno. Con ello se mostró que el bloque de poli(óxido de propileno) está covalentemente unido con el bloque de polioximetileno.

25 Además, en el espectro de HMBC-RMN se observó un acoplamiento remoto de la señal de  $^{13}\text{C}$  de carbamato a aproximadamente 153 ppm con las señales de  $^1\text{H}$  a aproximadamente 5,34 ppm; la última unidad estructural se acopló según espectroscopía de HSQC-RMN directamente con las señales de  $^{13}\text{C}$  a 85,8 y 88,9 ppm. Ambas señales tienen en RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT una polaridad positiva y pueden asociarse a grupos oximetileno. De manera análoga se observó para la señal de  $^{13}\text{C}$  de carbamato a 146,2 ppm un acoplamiento remoto con grupos  $\text{CH}_2$  a 5,05 ( $^1\text{H}$ ) y 82,7 ( $^{13}\text{C}$ ) ppm así como 4,83 ( $^1\text{H}$ ) y 88,9 ( $^{13}\text{C}$ ) ppm. Con ello se mostró que los grupos toluilcarbamato están covalentemente unidos a grupos oximetileno.

30 Estos acoplamientos remotos de, por un lado grupos terminales PET-1 y, por otro lado, grupos carbamato químicamente no equivalentes con unidades de oximetileno químicamente no equivalentes demostraron inequívocamente que los bloques de polioximetileno  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  están presentes con diferentes longitudes de cadena  $n$ , que están unidos covalentemente tanto con PET-1 como con unidades de carbamato, que proceden de la reacción con 4-tolilisocianato. La estructura de los copolímeros de bloques de polioximetileno de acuerdo con la invención queda así incuestionablemente demostrada.

35 ESI-EM (FTMS - p): En el espectro de ESI-masas se identificaron las series de señales mencionadas a continuación, que pueden asociarse a la siguiente fórmula molecular general:



Serie 1 ( $x + y = 1$ ):  $m/z$  (%) [Longitud de cadena  $m$ ] = 835,51583 (1,33) [9], 893,55778 (1,92) [10], 951,59968 (2,60) [11], 1009,64154 (3,03) [12], 1067,68336 (2,87) [13], 1125,72543 (2,39) [14], 1183,76712 (1,65) [15], 1241,80915 (1,05) [16].

45 Serie 2 ( $x + y = 2$ ):  $m/z$  (%) [Longitud de cadena  $m$ ] = 749,47901 (3,84) [7], 807,52059 (6,67) [8], 865,56235 (8,82) [9], 923,60424 (10,15) [10], 981,64607 (10,06) [11], 1039,68768 (8,74) [12], 1097,72982 (6,52) [13], 1155,77181 (4,29) [14], 1213,81365 (2,66) [15], 1271,85565 (1,51) [16].

50 El espectro de ESI-masas muestra inequívocamente que los copolímeros de bloques de acuerdo con la invención se obtuvieron a partir de unidades de poli(óxido de propileno)  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m$  y unidades de polioximetileno  $(\text{CH}_2\text{O})_x$  o  $(\text{CH}_2\text{O})_y$  con  $x + y \geq 1$ .

Además, el espectro de ESI-masas muestra que se obtuvieron cadenas con dos unidades de 4-tolilcarbamato y por lo tanto la reacción con 4-tolilisocianato fue satisfactoria.

55 Espectroscopía IR:  $\nu = 3305$  (b, vw,  $\nu[\text{NH}]$ ), 2970 (w), 2929 (w), 2899 (w), 2868 (w), 1731 (w,  $\nu[\text{C}=\text{O}]$ ), 1600 (w), 1536 (b, w), 1453 (b, w), 1406 (w), 1373 (w), 1343 (w), 1315 (w), 1297 (w), 1223 (m), 1209 (w), 1093 (vs), 1004 (m), 933 (m), 853 (w), 818 (m), 768 (vw), 660 (vw), 510 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

El espectro de IR ni es idéntico al espectro de IR de paraformaldehído, ni al espectro de IR de PPG-1000. La aparición de una banda adicional a  $968\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos oximetileno y por lo tanto la incorporación de formaldehído. Las vibraciones de tensión de NH y C=O pueden asociarse a unidades de carbamato. La aparición de estas bandas demuestra que la reacción de los grupos OH terminales con tolilisocianato fue satisfactoria. La ausencia de una banda de NCO a  $2261\text{ cm}^{-1}$  muestra que no está contenido nada de 4-tolilisocianato libre en el producto.

**Ejemplo de referencia 1: Preparación de un copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno bifuncional con el uso de paraformaldehído como fuente de formaldehído y modificación *in situ* del producto obtenido con 4-tolilisocianato**

La realización del Ejemplo de referencia 1 tuvo lugar en analogía con el Ejemplo 1 con la diferencia de que en la polimerización como fuente de formaldehído se empleó paraformaldehído en lugar de formaldehído gaseoso.

En un reactor de acero fino de 300 ml con agitador de entrada de gas se dispuso previamente bajo argón una mezcla de 30,34 g (1,01 mmoles) de paraformaldehído, 20,02 g (20,02 mmoles) de PET-1 y 70 mg (0,111 mmoles) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) y se cargó el reactor con  $\text{CO}_2$  a una presión entre 17 y 19 bar. A continuación se calentó el reactor hasta una temperatura interior de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Tras alcanzar la temperatura se ajustó la presión a 20 bar con  $\text{CO}_2$  y se agitó la mezcla de reacción durante 4,7 h a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . A continuación se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se bajó la presión. A continuación se dosificaron a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura interior con agitación 5,05 ml (5,33 g, 40,0 mmoles) de 4-tolilisocianato con un caudal de 1 ml/min. Tras finalizar la adición se agitó posteriormente la mezcla de reacción a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16 h. Tras enfriarse el reactor se extrajeron 42,20 g de una sustancia cerosa.

Viscosidad: 20,28 Pa·s

La viscosidad del producto obtenido en el Ejemplo de referencia 1 era un orden de magnitud mayor que la viscosidad del producto obtenido en el Ejemplo 1.

Espectroscopía IR:  $\nu = 3302$  (b, vw,  $\nu[\text{NH}]$ ), 2972 (w), 2922 (w), 2869 (w), 1730 (b, w,  $\nu[\text{C=O}]$ ), 1640 (vw), 1598 (vw), 1537 (b, w), 1406 (b, vw), 1406 (vw), 1374 (w), 1344 (vw), 1316 (vw), 1297 (vw), 1284 (vw), 1236 (w, PFA), 1209 (vw), 1087 (vs), 1038 (w, PFA), 963 (b, m, PFA), 928 (b, s, PFA), 908 (s, Schuller, PFA), 816 (m), 725 (w, PFA), 629 (m, PFA), 509 (w), 453 (w, PFA)  $\text{cm}^{-1}$ .

Una comparación del espectro de IR del producto obtenido en el Ejemplo de referencia 1 con el espectro de IR de paraformaldehído muestra que el producto obtenido en el Ejemplo de referencia 1 en contraposición al producto obtenido en el Ejemplo 1, contenía aún paraformaldehído. Esto se señala mediante las bandas características, en parte intensas, para el paraformaldehído (PFA) a 1236, 1038, 963, 928, 908, 725, 629 y  $453\text{ cm}^{-1}$ .

El producto obtenido, en contraposición al producto obtenido en el Ejemplo 1, no era completamente soluble en cloroformo. Se extrajeron 1,74 g de la mezcla de producto obtenida en cloroformo y se filtró a través de un filtro de papel. Como residuo de filtración se aislaron tras el secado 0,19 g de un sólido insoluble. La muestra contenía por lo tanto al menos el 11 % en peso de un producto secundario insoluble.

Para la fracción soluble en cloroformo, se determinó por cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a patrones de polipropilenglicol, un peso molecular promedio en número  $M_n = 753\text{ g/moles}$  y un índice de polidispersidad  $\text{PDI} = 1,34$ . La CPG mostró además de un porcentaje de alto peso molecular ( $> 633\text{ g/moles}$ , 81,5 % en peso) con un peso molecular promedio en número  $M_n = 1098\text{ g/moles}$  y un índice de polidispersidad  $\text{PDI} = 1,05$  un porcentaje de bajo peso molecular ( $< 633\text{ g/moles}$ , 18,5 % en peso) con amplia distribución del peso molecular. Este porcentaje de bajo peso molecular no procede de la reacción de PET-1 con formaldehído y era por lo tanto un producto secundario indeseado.

Para la fracción soluble en  $\text{CDCl}_3$  se midieron los siguientes datos de RMN:

Espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1,13$  (s a, 24,47 H, PET-1- $\text{CH}_3$ ), 1,28 (s a, 1,44 H), 2,29 (s a, 3,00 H, Tol- $\text{CH}_3$ ), 2,45 (s a, 0,37 H), 3,12-3,82 (m, 24,69 H, PET-1- $\text{CH}/\text{PET-1-CH}_2$ ), 3,82-4,14 (m, 0,70 H), 4,69-5,24 (kb, 1,99 H,  $\text{OCH}_2\text{O}/\text{PET-1-CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{O}/\text{PET-1-CH}_2\text{O-CH}_2\text{O}$ ), 5,42 (s a, 1,02 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 7,08 (s a, 2,95 H, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7,29 (s a, 1,97 H, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7,51 (s, 0,07 H), 9,71 (s, 0,01 H) ppm.

Espectroscopía de RMN de  $^{13}\text{C}$ -ATP (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17,0$  (-), 17,3 (-), 17,5 (-), 17,7 (-), 17,8 (-), 18,1 (-), 18,2 (-), 18,5 (-), 20,8 (-, Tol- $\text{CH}_3$ ), 70,6 (-), 71,8 (+), 72,9 (+), 73,4 (+), 73,9 (+), 74,1 (+), 75,0 (-), 75,1 (-), 75,2 (-), 75,4 (-), 75,6 (-), 75,7 (-), 75,8 (+), 75,9 (+), 85,6 (+,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 86,1 (+,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ) 88,8 (+,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 92,4 (+,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 119,0 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 119,5 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 122,9 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129,5 (-, Tol-C-NH-), 135,7 (+), 152,1-154,1 (+, múltiples señales, Tol-NH-C(O)-O) ppm.

Los datos espectroscópicos de RMN de la fracción soluble en  $\text{CDCl}_3$  muestran que se obtuvo un copolímero de bloques de polioximetileno modificado con NCO.

El producto obtenido con el uso de paraformaldehído como fuente de formaldehído presentaba, con respecto al producto de acuerdo con la invención obtenido con el uso de formaldehído gaseoso (Ejemplo 1), una viscosidad muy alta así como una solubilidad reducida. Los datos espectroscópicos de IR prueban que el producto obtenido en el Ejemplo de referencia 1 estaba contaminado con paraformaldehído. Los datos de CPG muestran que el producto obtenido en el Ejemplo de referencia 1 contenía además productos secundarios de bajo peso molecular. Mediante el uso de formaldehído gaseoso pueden obtenerse los productos de acuerdo con la invención por lo tanto con mayor pureza.

**Ejemplo de referencia 2: Preparación de un copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno bifuncional con el uso de solución acuosa de formaldehído y modificación *in situ* del producto obtenido con 4-tolilisocianato**

La realización del Ejemplo de referencia 2 tuvo lugar en analogía con el Ejemplo 1 con la diferencia de que como fuente de formaldehído en la polimerización se empleó solución acuosa de formaldehído en lugar de formaldehído gaseoso.

En un reactor de acero fino de 300 ml con agitador de entrada de gas se dispuso previamente bajo argón una mezcla de 83,09 g de una solución acuosa al 35,5 % de formaldehído (correspondiente a 1,01 moles de formaldehído), 20,02 g (20,02 mmoles) de PET-1 y 70 mg (0,111 mmoles) de dilaurato de dibutilestano (DBTL) y se cargó el reactor con CO<sub>2</sub> a una presión entre 17 y 19 bar. A continuación se calentó el reactor hasta una temperatura interior de 60 °C. Tras alcanzar la temperatura se ajustó la presión a 20 bar con CO<sub>2</sub> y se agitó la mezcla de reacción durante 4,7 h a 60 °C. A continuación se enfrió el reactor hasta temperatura ambiente y se bajó la presión. A continuación se dosificaron a 40 °C de temperatura interior con agitación 5,05 ml (5,33 g, 40,0 mmoles) de 4-tolilisocianato con un caudal de 1 ml/min. Tras finalizar la adición se agitó posteriormente la mezcla de reacción a 60 °C durante 16 h. Tras enfriarse el reactor se extrajeron 88,12 g de una mezcla líquida heterogénea, de color amarillo-rojizo con porcentajes de sólidos incoloros.

Una viscosidad no pudo medirse debido a la heterogeneidad del producto.

Espectroscopía IR:  $\nu = 3400$  (b, w,  $\nu$ [OH]), 3308 (b, w,  $\nu$ [NH]), 2968 (m), 2903 (m), 2872 (m), 2336,9 (vw), 1734 (w,  $\nu$ [C=O]), 1638 (w), 1616 (w), 1595 (w), 1540 (w), 1515 (m), 1452 (w), 1406 (w), 1373 (m), 1347 (w), 1315 (w), 1295 (w), 1229 (w), 1210 (w), 1087 (vs), 1011 (s), 926 (m), 867 (w), 852 (w), 815 (m), 778 (w), 751 (w), 727 (w), 669 (w), 640 (m), 582 (m), 568 (m), 549 (w), 533 (w), 506 (m), 488 (w), 450 (w), 637 (w), 424 (vw), 409 (vw) cm<sup>-1</sup>.

El espectro de IR del producto obtenido en el Ejemplo de referencia 2 se diferencia fundamentalmente del espectro de IR del producto obtenido en el Ejemplo 1. El espectro de IR del producto obtenido en el Ejemplo de referencia 2 mostró señales adicionales, así por ejemplo a 3400, 2337, 1638, 1616, 1373, 867, 751 cm<sup>-1</sup>, así como una región de huella dactilar fundamentalmente diferente entre 400 y 700 cm<sup>-1</sup>. No fue posible una asignación de estas bandas. Una banda de OH intensa a 3400 cm<sup>-1</sup> en comparación con el producto del Ejemplo 1 indicaba que estaban contenidas cantidades significativas de agua o grupos OH libres en el producto. El espectro de IR mostró por lo tanto una fuerte contaminación con productos secundarios.

El cromatograma de permeación en gel (CPG) de la fracción soluble en cloroformo mostró una distribución del peso molecular heterogénea. Además de un porcentaje de alto peso molecular (>602 g/moles, 51 % en peso) con un peso molecular promedio en número de  $M_n = 1033$  g/moles y un índice de polidispersidad PDI = 1,05 (calibrado frente a patrones de polipropilenglicol) se detectó un porcentaje de bajo peso molecular (<602 g/moles, 49 % en peso) con amplia distribución del peso molecular. Este porcentaje de bajo peso molecular no procede de la reacción de PET-1 con formaldehído y era por lo tanto un producto secundario indeseado.

Para la fracción soluble en CDCl<sub>3</sub> se midieron los siguientes datos de RMN:

Espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0,89-0,94$  (s a, 0,19 H), 0,95-1,16 (m, 29,26 H, PET-1-CH<sub>3</sub>), 1,16-1,25 (m, 0,54 H, PET-1-CH<sub>3</sub>), 2,09-2,29 (kb, 3,00 H, Tol-CH<sub>3</sub>), 2,35 (s a, 0,20 H), 2,79 (d,  $J = 8,5$  Hz), 2,94 (s a, 2,36 H), 3,06-3,16 (m, 0,67 H), 3,16-3,77 (kb, 39,80 H, PET-1-CH/PET-1-CH<sub>2</sub>), 3,77-3,92 (m, 0,83 H, PET-1-CH/PET-1-CH<sub>2</sub>), 3,92-4,03 (m, 0,13 H), 4,32-4,38 (m, 0,19 H), 4,49 (s, 0,67 H), 4,55-4,73 (kb, 7,06 H, OCH<sub>2</sub>O/PET-1-CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>O/PET-1-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O), 4,73-5,00 (kb, 11,76 H, CH<sub>2</sub>O), 5,03 (s, 0,39 H, CH<sub>2</sub>O), 5,14-5,15 (m, 0,08 H, CH<sub>2</sub>O), 5,26 (s, 0,39 H, CH<sub>2</sub>O), 5,26-5,40 (m, 0,40 H, CH<sub>2</sub>O), 6,29 (d,  $J = 15,2$  Hz, 0,052 H), 6,55 (d,  $J = 8,5$  Hz, 0,015 H), 6,60 (s, 0,016 H), 6,63 (s, 0,0064 H), 6,66-6,79 (m, 0,22 H), 6,79-6,87 (m, 0,24 H), 6,87-7,12 (kb, 2,47 H), 7,31 (s a, 0,10 H), 7,43 (s a, 0,14 H), 7,49 (s a, 0,12 H), 7,65 (s a, 0,14 H), 7,93 (s, 0,0066 H) ppm.

El espectro de RMN de <sup>1</sup>H muestra que además de los copolímeros de bloques de polioximetileno, se obtuvo una pluralidad de productos secundarios. En la región aromática entre 6,2 y 8,0 ppm estaban presentes, en contraposición al producto obtenido en el Ejemplo 1, una pluralidad de señales. No se detectó ningún multiplete en la región de 7,14-7,32 ppm con una relación de integrales de aproximadamente 1,5 a 2 con respecto a 3 en relación a la señal de Tol-CH<sub>3</sub> a 2,09-2,29 ppm. Esto muestra que la reacción del copolímero de bloques de polioximetileno con 4-tolilisocianato era incompleta. Por el contrario, una parte predominante del 4-tolilisocianato había reaccionado de manera inespecífica dando diversos productos secundarios (por ejemplo en la reacción con agua con escisión de

CO<sub>2</sub> dando anilina y sus productos secundarios con formaldehído).

Espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C-ATP (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 16,1 8-, 16,2 (-), 16,7 (-), 16,9 (-), 17,0 (-), 17,1 (-), 17,2 (-), 17,6 (-), 17,8 (-), 17,9 (-), 18,1 (-), 18,3 (-), 18,4 (-), 20,3 (-), 20,4 (-), 20,6 (-), 21,0 (-), 50,1 (-), 54,3 (-), 54,8 (-), 54,9 (-), 55,4 (-), 55,5 (-), 55,6 (-), 55,7 (-), 55,7 (-), 55,8 (-), 56,5 (-), 57,3 (-), 65,7 (-), 67,1 (-), 67,1 (-), 86,1 (+), 69,4 (+), 71,0 (+), 71,0 (-), 72,8 (+), 73,0 (+), 73,2 (+), 73,3 (-), 73,4 (+), 73,5 (-), 73,7 (-), 73,8 (+), 74,2 (-), 74,3 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,6 (-), 74,6 (-), 74,7 (-), 74,8 (-), 74,9 (-), 74,9 (-), 75,1 (-), 75,2 (-), 75,2 (-), 75,2 (-), 75,3 (-), 75,4 (-), 75,6 (+), 75,7 (+), 76,0 (+), 76,3 (-), 76,3 (-), 76,4 (-), 76,5 (-), 76,6 (-), 78,6 (+), 79,5 (+), 79,5 (+), 82,1 (+), 82,6 (+), 83,3 (+), 84,2 (+), 84,4 (+), 85,6 (+), 85,6 (+), 86,3 (+), 86,7 (+), 86,8 (+), 86,9 (+), 87,0 (+), 88,1 (+), 88,3 (+), 88,5 (+), 88,7 (+), 88,8 (+), 89,0 (+), 89,2 (+), 89,4 (+), 89,5 (+), 89,7 (+), 89,9 (+), 89,9 (+), 90,1 (+), 90,5 (+), 90,5 (+), 90,8 (+), 91,2 (+), 91,3 (+), 92,1 (+), 92,5 (+), 92,6 (+), 92,7 (+), 93,1 (+), 93,2 (+), 93,3 (+), 93,4 (+), 93,5 (+), 93,6 (+), 94,9 (+), 97,3 (+), 114,6 (-), 114,7 (-), 114,8 (-), 117,0 (-), 117,6 (-), 117,6 (-), 118,9 (-), 119,4 (-), 120,1 (-), 120,4 (-), 120,9 (-), 127,2 (-), 128,0 (-), 128,1 (-), 129,2 (-), 129,3 (-), 129,4 (-), 129,5 (-), 129,5 (-), 129,6 (-), 129,6 (-), 130,8 (-), 130,9 (-), 131,3 (+) ppm.

Los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y espectros de RMN de <sup>13</sup>C-APT de la fracción soluble del producto obtenido en el Ejemplo de referencia 2 no eran idénticos a los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y espectros de RMN de <sup>13</sup>C-APT del producto obtenido en el Ejemplo 1. Los espectros de RMN mostraron que en el caso del producto obtenido en el Ejemplo de referencia 2 se trataba de una mezcla de productos compleja, que además de copolímeros de bloques de polioximetileno contenía una pluralidad de productos secundarios. Una pluralidad de señales en la región aromática (6,2 a 8,0 ppm en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H, 114 a 132 ppm en el espectro de RMN de <sup>13</sup>C) muestra que la reacción del copolímero de bloques de polioximetileno con 4-tolilisocianato era incompleta y este, por el contrario, había reaccionado de manera inespecífica dando diversos productos secundarios.

De una cantidad parcial de 44,03 g de la mezcla de producto obtenida se extrajeron los componentes volátiles a 60 °C a una presión reducida de 30 mbar. Se obtuvieron 12,81 g de un residuo ceroso, que no era completamente soluble en cloroformo. De este residuo se recogieron 1,8 g en cloroformo y se filtró a través de un filtro de papel. Tras retirarse los componentes volátiles del filtrado a presión reducida se obtuvieron 0,78 g de una sustancia cerosa. Como residuo de filtración se aislaron tras el secado 0,89 g de un sólido insoluble. La muestra contenía por lo tanto al menos el 49 % en peso de un producto secundario insoluble.

Para el residuo del filtrado se determinó una viscosidad de 2,395 Pa·s. La viscosidad es claramente elevada con respecto al producto obtenido en el Ejemplo 1.

En el Ejemplo de referencia 2 se obtuvo, en contraposición al Ejemplo 1, una mezcla de productos heterogénea que contenía, por un lado, un alto porcentaje de agua y, por otro lado, porcentajes de sólidos insolubles. El espectro de IR mostró la aparición de productos secundarios. Por CPG se detectó para la fracción soluble en cloroformo un alto contenido en productos secundarios de bajo peso molecular. El espectro de RMN de <sup>1</sup>H de la fracción soluble mostró que la reacción con 4-tolilisocianato dando copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO era incompleta y se obtuvo una pluralidad de productos secundarios. También el espectro de RMN de <sup>13</sup>C-APT probó un alto contenido en productos secundarios. La comparación con el Ejemplo 1 muestra que con el uso de solución acuosa de formaldehído, la reacción con el isocianato transcurre solo de manera incompleta y el isocianato forma productos secundarios indeseados, cuando los constituyentes acuosos no se separan antes de esta etapa.

#### **Ejemplo 2: Preparación de un copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno bifuncional y modificación ex situ del producto obtenido con 4-tolilisocianato**

Preparación de un copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno bifuncional:

En el reactor 1 se dispuso previamente una suspensión de 30,24 g (1,008 moles) de paraformaldehído, 0,65 g (1,99 mmoles) de ácido 4-dodecilmecenosulfónico y 8,37 g de tamiz molecular 3 Å en 30 ml de undecano. El reactor 2 contenía una solución de 60,0 mg (0,095 mmoles) de dilaurato de dibutilestano (DBTL) en 20,01 g (20,01 mmoles) de PET-1. A través de una conducción de derivación en MFC 1 se cargó todo el sistema con el puente abierto con 20 bar de CO<sub>2</sub>. Entonces se cerró el puente y se redujo a 5 bar la presión en el reactor 1 a través de una válvula de salida de gas. La mezcla de reacción en el reactor 1 se calentó hasta 125 °C con agitación con el puente cerrado, la mezcla de reacción con agitación en el reactor 2 hasta 60 °C. La temperatura del puente se ajustó a 170 °C. Tras alcanzar la temperatura de reacción se ajustó la presión en el reactor 2 a un valor entre 17 y 19 bar. La presión en el reactor 1 se ajustó a 20 bar a través de la derivación con CO<sub>2</sub>. La conducción de derivación se cerró y en los reguladores de flujo másico se ajustó una corriente de argón constante  $V_{salida} = V_{entrada} = 47,6$  ml/min. Inmediatamente después se abrió el puente. Tras 4,2 h se cerró el puente, el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente y la presión se bajó por separado en el reactor 1 y el reactor 2.

La pesada del reactor 2 dio como resultado para la reacción un aumento de peso de 1,58 g, lo que corresponde a una transferencia de formaldehído de 52,6 mmoles. Con ello se extendió el PET-1 empleado como oligómero en promedio en 2,63 unidades de formaldehído por molécula.

Viscosidad: 0,1405 Pa·s

- Por cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a patrón de poliestireno se determinó un peso molecular promedio en número  $M_n = 1015$  g/moles y un índice de polidispersidad  $PDI = 1,08$ . El escaso aumento del peso molecular promedio en número medido en comparación con el peso molecular promedio en número medido del PET-1 empleado como iniciador puede atribuirse a diferentes interacciones de las cadenas de polímero con el material de columna.
- 5 Espectroscopía de  $^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0,56 - 1,02$  (m, 51,72 H,  $CH_3$ ), 2,79 - 3,60 (kb, 51,79 H, PET-1-CH/PET-1- $CH_2$ ), 4,38 (s a, 0,104 H, O- $CH_2$ -O), 4,88 (s a, 0,106 H, O- $CH_2$ -O), 4,73 - 4,75 (m, 0,986 H, O- $CH_2$ O) ppm.
- 10 Espectroscopía de RMN de  $^{13}C$ -APT (100 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 13,4$  (-), 16,4 (-), 16,4 (-), 16,5 (-), 16,5 (-), 16,6 (-), 16,6 (-), 16,7 (-), 17,3 (-), 17,4 (-), 17,5 (-), 17,6 (-), 17,8 (-), 17,9 (-), 18,1 (-), 18,2 (-), 18,3 (-), 18,3 (-), 21,9 (+), 28,6 (+), 28,9 (+), 29,0 (+), 31,1(+), 72,3 (+), 72,6 (+), 72,9 (+), 73,1 (+), 73,9 (+), 74,0 (+), 74,1 (-), 74,1 (-), 74,2 (-), 74,2 (-), 74,3 (-), 74,4 (-), 74,5 (-), 74,7 (-), 74,7 (-), 75,0 (+, O- $CH_2$ -O), 88,3 (+, O- $CH_2$ -O), 88,8 (+, O- $CH_2$ -O), 89,6 (+, O- $CH_2$ -O), 92,7 (+, O- $CH_2$ -O) ppm.
- 15 Las señales en el espectro de RMN de  $^1H$  entre 4,38 y 4,75 ppm, así como entre 75,0 y 92,7 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}C$ -APT (grupos metileno con polaridad positiva) indican la presencia de unidades de oximetileno junto a unidades de poli(óxido de propileno) en el producto. La presencia de varias señales de oximetileno con diferente desplazamiento químico indica diferentes longitudes de cadena n de las unidades de polioximetileno  $(CH_2O)_n$ , y prueba con ello que se obtuvieron los copolímeros de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno de acuerdo con la invención con  $\geq 1$  grupo oximetileno por unidad de polioximetileno.
- 20 IR:  $\nu = 3455$  (b, vw,  $\nu[OH]$ ), 2970 (w), 2930 (w), 2868 (w), 1453 (w), 1373 (w), 1344 (w), 1297 (w), 1260 (vw), 1091 (vs), 1013 (w), 968 (w), 928 (w), 864 (w), 838 (w), 665 (vw), 581 (vw), 523 (vw), 469 (vw), 436 (vw), 427 (vw), 410 (vw)  $cm^{-1}$ .
- La aparición de una nueva banda a  $968\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos oximetileno.
- Modificación *ex situ* del copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno con 4-tolilisocianato:
- 25 En un matraz redondo se dispusieron previamente 5,0 g de los copolímeros de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno obtenidos y se mezclaron con 1,16 ml (1,22 g, 9,16 mmoles) de 4-tolilisocianato. La mezcla de reacción se agitó posteriormente durante 2 h. Se obtuvieron 6,20 g de un aceite incoloro, viscoso.
- Viscosidad: 2,543 Pa·s
- Por cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a patrón de poliestireno se determinó un peso molecular promedio en número  $M_n = 1138$  g/moles y un índice de polidispersidad  $PDI = 1,05$ .
- 30 RMN de  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0,75-0,82$  (m, 0,41 H), 0,91-1,13 (m, 27,78 H, PET-1- $CH_3$ ), 1,13-1,29 (m, 3,93 H, PET-1- $CH_3$ ), 2,18 (s, 3,00 H, Tol- $CH_3$ ), 3,12-3,72 (kb, 29,39 H, PET-1-CH/PET-1- $CH_2$ ), 3,72-3,92 (m, 0,38 H, PET-1-CH/PET-1- $CH_2$ ), 4,86-5,00 (m, 0,75 H, OCH<sub>2</sub>O/PET-1-CH(CH<sub>3</sub>)OCH<sub>2</sub>O/PET-1-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>O), 5,04 (s, 0,58 H, O- $CH_2$ -O), 5,25-5,38 (m, 0,11 H, O- $CH_2$ -O), 6,97 (d,  $J = 7,9$  Hz, 2,00 H, Tol- $CH_{ar}$ ), 7,16-7,29 (m, 2,10 H, Tol- $CH_{ar}$ ) ppm.
- 35 RMN de  $^{13}C$ -APT (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 14,0$  (-), 16,9 (-), 17,0 (-), 17,2 (-), 17,2 (-), 17,3 (-), 17,9 (-), 17,9 (-), 18,0 (-), 18,1 (-), 18,4 (-), 20,6 (-, Tol- $CH_3$ ), 22,5 (+), 29,2 (+), 29,5 (+), 29,5 (+), 31,7 (+), 65,4 (-), 67,0 (-), 67,1 (-), 70,2 (-), 70,3 (-), 71,6 (+), 71,7 (+), 71,8 (+), 72,7 (+), 72,8 (+), 72,9 (+), 73,0 (+), 73,2 (+), 73,4 (+), 73,7 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,8 (-), 74,9 (-), 75,0 (-), 75,0 (-), 75,2 (-), 75,2 (-), 75,4 (-), 75,5 (-), 88,5 (+, O- $CH_2$ -O), 93,4 (+, O- $CH_2$ -O), 118,6 (-, Tol- $CH_{ar}$ ), 118,8 (-, Tol- $CH_{ar}$ ), 129,2 (-, Tol- $CH_{ar}$ ), 131,4 (+), 132,3 (+, Tol- $C_{NH}$ ), 135,7 (+, Tol- $C_{CH_3}$ ), 136,8 (+), 153,2 (+, O-C(O)-NH-Tol) ppm.
- 40 Las señales entre 4,85 y 5,38 ppm en el espectro de RMN de  $^1H$  así como a 88,5 y 93,4 ppm en el espectro de RMN de  $^{13}C$ -APT muestran que el producto contiene unidades de polioximetileno.
- 45 Tanto los espectros de RMN de  $^1H$  como los espectros de RMN de  $^{13}C$ -APT muestran que la reacción del copolímero de poli(óxido de propileno)-polioximetileno obtenido y aislado previamente con 4-tolilisocianato dando compuestos análogos a poliuretano fue satisfactoria. A partir de la comparación de las integrales para los grupos metilo Tol- $CH_3$  y PPG- $CH_3$  resulta una relación de 0,095 Tol- $CH_3$  con respecto a 1 PPG- $CH_3$ . Con una longitud de cadena promedio de 17,02 unidades de  $(CH(CH_3)CH_2O)$  por molécula esto da como resultado en promedio 1,610 unidades de 4-tolilcarbamato por molécula. La reacción del copolímero de bloques de polioximetileno con 4-tolilisocianato transcurrió por consiguiente con una conversión del 80 %.
- 50 IR:  $\nu = 3301$  (b, vw,  $\nu[NH]$ ), 2971 (w), 2929 (w), 2868 (w), 1728 (w,  $\nu[C=O]$ ), 1599 (w), 1534 (w), 1453 (w), 1407 (w), 1373 (w), 1344 (w), 1315 (w), 1297 (w), 1224 (m), 1209 (w), 1091 (vs), 1017 (m), 968 (vw), 929 (w), 855 (vw), 818 (m), 768 (vw), 711 (vw), 666 (vw), 580 (vw), 543 (vw), 510 (w), 465 (vw)  $cm^{-1}$ .
- El espectro de IR no es idéntico al el espectro de IR de paraformaldehído, al espectro de IR de PET-1 o al espectro de IR del material empleado. La aparición de una nueva banda a  $968\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos oximetileno. Las vibraciones de tensión de NH y C=O pueden asociarse a unidades de carbamato. La aparición de estas bandas

demuestra que la reacción de los grupos OH terminales con toliisocianato fue satisfactoria. La ausencia de una banda de NCO a  $2261\text{ cm}^{-1}$  muestra que no estaba contenido nada de 4-tolilisocianato libre en el producto.

**Ejemplo 3: Preparación de un copolímero de bloques de poli(óxido de propileno)-polioximetileno trifuncional y modificación *in situ* del producto obtenido con 4-tolilisocianato**

5 En el reactor 1 se dispuso previamente una suspensión de 30,18 g (1,006 moles) de paraformaldehído, 0,66 g (2,02 mmoles) de ácido 4-dodecibencenosulfónico y 8,43 g de tamiz molecular 3 Å en 30 ml de undecano. El reactor 2 contenía una solución de 110,0 mg (0,174 mmoles) de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) en 20,01 g (28,6 mmoles) de PET-2. A través de una conducción de derivación en MFC 1 se cargó todo el sistema con el puente abierto con 20 bar de argón. Entonces se cerró el puente y se redujo a 5 bar la presión en el reactor 1 a través de una válvula de salida de gas. La mezcla de reacción en el reactor 1 se calentó hasta  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  con agitación con el puente cerrado, la mezcla de reacción en el reactor 2 con agitación hasta  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La temperatura del puente se ajustó a  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tras alcanzar la temperatura de reacción se ajustó la presión en el reactor 2 a un valor entre 17 y 19 bar. La presión en el reactor 1 se ajustó a 20 bar a través de la derivación con  $\text{CO}_2$ . La conducción de derivación se cerró y en los reguladores de flujo másico se ajustó una corriente de argón constante  $V_{\text{salida}} = V_{\text{entrada}} = 72\text{ ml/min}$ . Inmediatamente después se abrió el puente. Tras 4,8 h se cerró el puente, el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente y la presión se bajó por separado en el reactor 1 y el reactor 2. A continuación se introdujeron en el reactor 2 con agitación a una temperatura interior de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  10,7 ml (11,30 g, 84,9 mmoles) de 4-tolilisocianato con un caudal de 1 ml/min. Tras finalizar la adición se agitó posteriormente la mezcla de reacción en el reactor 2 a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 16 h. La pesada del reactor 2 antes de la extracción del producto dio como resultado para la reacción un aumento de peso de 3,51 g (diferencia de masa descontando la masa del isocianato alimentado), lo que corresponde a una transferencia de 3,51 g (116,9 mmoles) de formaldehído gaseoso. Del reactor 2 se extrajeron 28,79 g de un aceite incoloro, viscoso.

Mediante una transferencia de 3,51 g (116,9 mmoles) de formaldehído se extendió el PET-2 empleado como oligómero en promedio en 4,09 unidades de formaldehído por molécula, o 1,36 unidades de formaldehído por extremo de cadena.

Viscosidad: 14,65 Pa·s

Por cromatografía de permeación en gel (CPG) frente a patrón de poliestireno se determinó un peso molecular promedio en número  $M_n = 816\text{ g/moles}$  y un índice de polidispersidad  $\text{PDI} = 1,07$ .

30 RMN de  $^1\text{H}$ - (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0,73\text{-}0,81$  (m, 0,51 H), 0,91-1,11 (m, 10,48 H, PET-2- $\text{CH}_3$ ), 1,11-1,26 (m, 3,93 H, PET-2- $\text{CH}_3$ ), 2,09-2,30 (m, 3,00 H, Tol- $\text{CH}_3$ ), 3,12-3,71 (kb, 13,80 H, PET-2-CH/PET-2- $\text{CH}_2$ ), 3,71-3,82 (s a, 0,40 H, PET-2-CH/PET-2- $\text{CH}_2$ ), 4,65 (s, 0,04 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,79 (s, 0,01 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,83 (s, 0,01 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,84-4,98 (s a, 0,78 H, O $\text{CH}_2\text{O}$ /PET-2- $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{O}$ /PET-2- $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$ ), 5,05 (s, 0,83 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 5,24-5,35 (m, 0,17 H, O- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 6,92-7,04 (m, 2,16 H, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7,08-7,29 (m, 2,10 H, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ) ppm.

35 RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14,1$  (-), 17,0 (-), 17,3 (-), 18,2 (-), 18,2 (-), 18,5 (-), 20,8 (-, Tol- $\text{CH}_3$ ), 22,7 (+), 29,4 (+), 29,7 (+), 29,7 (+), 31,9 (+), 65,6 (-), 67,1 (-), 67,2 (-), 67,3 (-), 69,5 (+), 69,8 (+), 70,5 (-), 70,7 (-), 70,7 (-), 71,5 (+), 71,8 (+), 72,9 (+), 73,0 (+), 73,1 (+), 73,4 (+), 74,3 (+), 74,4 (+), 74,5 (+), 75,0 (-), 75,2 (-), 75,6 (-), 75,7 (-), 75,9 (-), 76,0 (-), 93,6 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 118,0 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 118,7 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 119,6 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129,4 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 129,7 (-, Tol- $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 132,6 (+, Tol-C-NH), 135,7 (+, Tol- $\text{CCH}_3$ ), 153-154 (+, Tol-NH-C(O)-O) ppm.

40 Las señales para los grupos oximetileno O- $\text{CH}_2\text{-O}$  en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT muestran que está presente un copolímero de bloques que consiste en unidades de poli(óxido de propileno) y unidades de polioximetileno.

45 Tanto los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  como los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ -APT muestran que la reacción del copolímero de poli(óxido de propileno)-polioximetileno con 4-tolilisocianato dando compuestos análogos a poliuretano fue satisfactoria. A partir de la comparación de las integrales para los grupos metilo Tol- $\text{CH}_3$  y PPG- $\text{CH}_3$  resulta una relación de 0,208 Tol- $\text{CH}_3$  con respecto a 1 PPG- $\text{CH}_3$ . En el caso de un contenido promedio de 11,26 unidades de  $(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})$  por molécula esto da como resultado en promedio 2,342 unidades de 4-tolilcarbamato por molécula. La reacción del copolímero de bloques de polioximetileno con 4-tolilisocianato transcurrió por consiguiente con una conversión del 78 %.

50 IR:  $\nu = 3303$  (b, w,  $\nu[\text{NH}]$ ), 2971 (w), 2928 (w), 2869 (w), 1727 (m,  $\nu[\text{C=O}]$ ), 1638 (w), 1596 (m), 1530 (m), 1453 (w), 1407 (w), 1374 (w), 1345 (w), 1315 (m), 1296 (w), 1224 (m), 1209 (m), 1160 (m), 1080 (vs), 1018 (m), 967 (w), 930 (w), 816 (m), 768 (w), 751 (vw), 708 (vw), 640 (vw), 570 (vw), 523 (vw), 507 (m), 466 (w), 451 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ .

55 El espectro de IR no es idéntico al espectro de IR de paraformaldehído o al espectro de IR de PET-2. La aparición de una nueva banda a  $967\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos oximetileno. Las vibraciones de tensión de NH y C=O pueden asociarse a unidades de carbamato. La aparición de estas bandas indica que la reacción de los grupos OH terminales con 4-tolilisocianato fue satisfactoria. La ausencia de una banda de NCO a  $2261\text{ cm}^{-1}$  muestra que no estaba contenido nada de 4-tolilisocianato libre en el producto.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO, que comprende la etapa de la polimerización de formaldehído en presencia de un catalizador, **caracterizado porque** la polimerización de formaldehído tiene lugar además en presencia de un compuesto iniciador con al menos 2 átomos de H activos de Zerewitinoff, obteniéndose un producto intermedio con un peso molecular promedio en número de < 4500 g/moles determinado por medio de cromatografía de permeación en gel frente a patrones de polipropilenglicol y porque el producto intermedio obtenido se hace reaccionar con un isocianato para dar un copolímero de bloques de polioximetileno modificado con NCO.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona del grupo de los catalizadores básicos y/o de los catalizadores ácidos de Lewis.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la reacción del producto intermedio con el isocianato se lleva a cabo en presencia de un catalizador que es el mismo catalizador que en la polimerización de formaldehído precedente.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la molécula iniciadora presenta un peso molecular promedio en número de  $\geq 100$  g/moles a  $\leq 3000$  g/moles determinado por medio de cromatografía de permeación en gel frente a patrones de polipropilenglicol.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se emplea un compuesto iniciador oligomérico.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la molécula iniciadora se selecciona del grupo de los polieterpolioles, poliesterpolioles, polieteresterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el isocianato es un di- o poliisocianato alifático o aromático.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el formaldehído se introduce en el recipiente de reacción como formaldehído gaseoso.
9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la polimerización tiene lugar además en presencia de un comonómero.
- 30 10. Copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO, que pueden obtenerse mediante un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO de acuerdo con la reivindicación 10, con un peso molecular promedio en número de  $\leq 15000$  g/moles determinado por medio de cromatografía de permeación en gel frente a patrones de polipropilenglicol.
- 35 12. Copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 con una viscosidad a 20 °C de  $\leq 100000$  mPa s.
13. Uso de copolímeros de bloques de polioximetileno modificados con NCO de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 10 a 12 para la preparación de polímeros de poliuretano.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que los polímeros de poliuretano son espumas blandas de poliuretano.
- 40 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que los polímeros de poliuretano son polímeros de poliuretano termoplásticos.

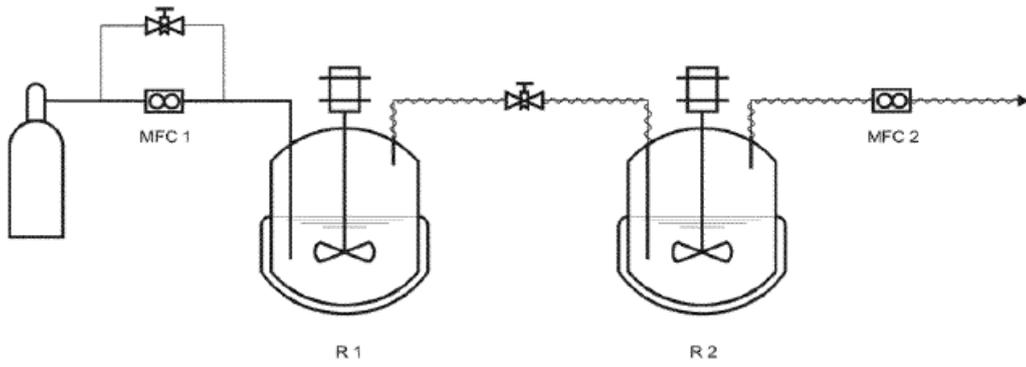


FIG. 1