

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 596**

51 Int. Cl.:

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/32 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2007 PCT/US2007/016355**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08013731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 07796940 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2046861**

54 Título: **Polioles de poliéter carbonato a través de catálisis de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino**

30 Prioridad:

24.07.2006 US 491680

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

11.07.2019

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**HAIDER, KARL, W.;
MCDANIEL, KENNETH, G.;
HAYES, JOHN, E. y
SHEN, JIANZHONG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 719 596 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

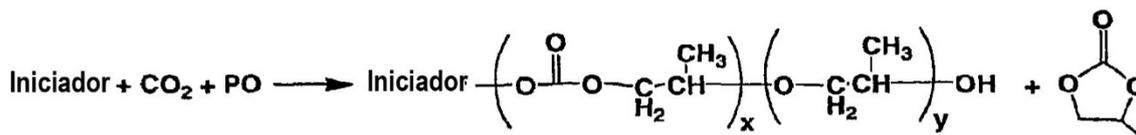
Poliolios de poliéter carbonato a través de catálisis de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a componentes de producción de poliuretano y más específicamente a poliolios de poliéter carbonato que se fabrican a partir de un óxido de alquileno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino.

Antecedentes de la invención

10 La formación de copolímeros de óxido de propileno-dióxido de carbono (PO-CO₂) se ha investigado ampliamente evaluándose varios catalizadores para la producción de estos materiales. El mayor avance del trabajo hasta la fecha ha sido proporcionar un procedimiento para convertir un gas de efecto invernadero en un producto útil. El éxito de estos estudios se ha limitado debido a que la mayoría de los catalizadores requieren tiempos de reacción relativamente largos y altas cargas de catalizador. Los catalizadores de cianuro de metal doble muestran el mayor potencial debido a los altos rendimientos y las velocidades de reacción relativamente rápidas que son características de tales catalizadores. Una desventaja del uso de catalizadores de CMD es la producción de policarbonatos de poliéter mixtos en lugar de monómeros alternantes de policarbonatos puros. Otra desventaja es que los catalizadores de CMD también producen cantidades significativas de subproductos de carbonatos de alquileno cíclicos (de acuerdo con la siguiente ecuación).



20 Esta formación de cantidades más pequeñas de subproducto de carbonato de alquileno se ha mostrado en varias patentes y publicaciones. La cantidad de carbonato cíclico no se da en muchas de esas patentes, por lo que es necesario hacer algunas suposiciones basándose en la similitud de los catalizadores para los que se informan los datos.

25 Por ejemplo, Kuyper y col., en la patente de EE.UU. n.º 4.826.953, desvelan el uso de catalizadores de CMD para la producción de policarbonatos de poliéter usando complejos a base de hexacianocobaltatos de cinc con glima como el ligando. En la patente '953, Kuyper y col. no listaron la cantidad de carbonato cíclico producida, pero a base de los datos de la Tabla 1 de la patente '953, las cantidades calculadas de carbonato cíclico parecen variar de aproximadamente un 13 % a aproximadamente un 31 % (véase la tabla a continuación).

Datos basados en la Tabla 1 de la patente de EE.UU. n.º 4826953*

<i>Ejecución</i>	<i>Producto</i>	<i>Poliol</i>	<i>Carbonato cíclico</i>	<i>Carbonato cíclico (%)</i>
1	1627,8	1419,4	208,4	13
2	1694,2	1352	342,2	20
3	1781,5	1234,6	546,9	31
4	1732,8	1297,9	434,9	25
5	1782,9	1260,5	522,4	29
6	1772,3	1345,2	427,1	24
7	1777,3	1317,1	460,2	26

*Supone que el carbonato de propileno formado es la diferencia entre el rendimiento del producto y el polioli producido como se analiza en el mismo en la col. 6, línea. 62.

30 La formación de los carbonatos cíclicos reduce los rendimientos y puede aumentar costes de procedimiento debido a la pérdida de materia prima y los esfuerzos de procesamiento aumentados necesarios para retirar los carbonatos de alquilo cíclicos. Como son conscientes aquellos expertos en la técnica, si se permite que los carbonatos cíclicos se queden en el producto y el carbonato lineal se convierte en poliuretano, los carbonatos cíclicos actúan como plastificantes y modifican las propiedades del producto. Los catalizadores usados en la patente '953 eran a base de hexacianocobaltato de cinc complejoado con glima y estos catalizadores se usaron junto con diversas sales tales como sulfato de cinc para aumentar la reactividad del catalizador. Estos catalizadores tienen estructuras cristalinas (Véase, Kuyper y Boxhorn, Journal of Catalysis, 105, pp 163-174 (1987)).

35 La patente de EE.UU. n.º 4.500.704 expedida a Kruper, Jr., y col., enseña el uso de catalizadores de CMD para producir polímeros a base de óxidos de alquileno y dióxido de carbono como se da en la tabla a continuación. Las cantidades de carbonatos cíclicos varían del 12 % al 64 % excepto por el óxido de cis-ciclohexeno que no forma

carbonato cíclico. La falta de formación del carbonato cíclico de la reacción de óxido de cis-ciclohexeno y dióxido de carbono puede estar relacionada con factores estéricos en la formación de este producto bicíclico y no se cree que refleje los productos obtenidos con otros óxidos de alcano. Los catalizadores usados en la patente '704 son complejos de glima-hexacianocobalto que se conocen por aquellos expertos en la materia por tener estructuras cristalinas.

5

Datos tomados de la Patente de EE.UU. 4.500.704 (véase la Tabla 1)

Ej.	Oxirano	Rxn. Temp. (°C)	Rxn. Tiempo (h)	Conversión (%)	Copolímero (%)	Carbonato cíclico (%)	Poliéter (%)
2	óxido de propileno	35	48	71	76	18	6
3	óxido de etileno	30	84	31	50	40	10
4	óxido de 1-butileno	35	48	38	71	17	12
5	óxido de propileno	25	84	65	85	12	3
6	óxido de propileno	40	48	64	66	26	8
7	óxido de propileno	80	24	55	0	64	36
8	óxido de cis-ciclohexeno	90	24	30	100	0	0

Hinz y col., en la patente de EE.UU. n.º 6.762.278, enseñan el uso de catalizadores de CMD cristalinos que tienen estructuras con forma de plaqueta que cuentan más del 30 % de las partículas. La mejora de Hinz y col. recae en los policarbonatos de poliéter resultantes que tienen polidispersidades más estrechas que las que se obtienen con otros catalizadores incluso cuando se usa alcohol t-butílico (TBA) como un ligando de catalizador. Como puede apreciarse por referencia a la tabla a continuación, los catalizadores comparativos en la patente '278 muestra polidispersidades mayores de 2,37. Los policarbonatos de poliéter de los ejemplos de la invención de la patente '278 de Hinz y col. tienen polidispersidades de menos de 1,8. La formación de carbonato de propileno se analiza en algunos de los ejemplos de la patente '278; sin embargo, no se dan las cantidades.

10

15

Datos tomados de la Patente de EE.UU. N.º 6.762.278*

Ejemplos comparativos	Polidispersidad	Ejemplos de la invención	Polidispersidad
1	2,99	1	1,63
2	2,53	2	1,69
3	3,85	3	1,73
4	2,37	4	1,62
5	3,36	5	1,16
6	5,52	6	1,26
		7	1,39
		8	1,46
		9	1,58

*Datos de los ejemplos 1-9.

En el documento WO 2006/103214 A1 se desvela un procedimiento para preparar poliétercarbonato en el que un iniciador H funcional, un óxido de alquileo y dióxido de carbono reaccionan en presencia de un catalizador de CMD. El documento WO 2006/103214 A1 se refiere para el catalizador de CMD a la Patente de Estados Unidos n.º 6.762.278 y el catalizador de CMD usado se prepara de forma similar al catalizador de CMD cristalino de la patente '278. No se desvelan las cantidades de carbonato cíclico como subproducto.

20

El documento WO A 2006 103214 es conforme al Art. 54(3) EPC.

S. Chen y col. informan el uso de varios catalizadores de CMD para preparar poliéter policarbonatos y encuentran contenidos de carbonato cíclico que varían de aproximadamente el 13 % a aproximadamente el 17 % (Véase la Tabla 4 de S Chen y col., J. Polymer, 45(19) 6519-6524, (2004)). Las cantidades de carbonato de propileno están de acuerdo con los intervalos informados en las Patentes de EE.UU. N.º 4.500.704 y 4.826.953. Aunque los autores no informan si los catalizadores que usaron tenían estructuras cristalinas o amorfas, se acepta generalmente por aquellos expertos en la materia que los modificados con glima (1,2-dimetoxietano) tienen una estructura cristalina y todos los catalizadores usados en el estudio de Chen dieron carbonatos cíclicos en el mismo intervalo.

25

Datos tomados de S. Chen y col.*

<i>Agente complejante</i>	<i>Carbonato cíclico (%)</i>
1,2-Dimetoxietano	13,1
2-Metoxietanol	12,5
1-Metoxi-2-propanol	14,6
THF	16,2
PPG 1000	15,6
t-Butanol	14,2
Ninguno	16,5

* Datos de la Tabla 3 de S. Chen y col. Véase la Tabla 1 de Chen y col. para datos adicionales.

La patente de EE.UU. n.º 6.713.599, expedida a Hinz y col., enseña la adición de un agente de transferencia de cadena estéricamente impedido capaz de protonar el polioliol para reducir la cantidad de cola de alto peso molecular en un procedimiento de producción de polioliol catalizado por CMD. La invención de la patente '599 de Hinz y col. parece mejorar la polidispersidad.

5

Datos tomados de la Patente de EE.UU. N.º 6.713.599

<i>Ejemplo</i>	<i>Polidispersidad</i>	<i>Aditivo</i>
1	1,31	TBA
2	1,36	TBA
3	1,41	2,4,6-tri-t-butil fenol
4	1,39	fenol
5	1,47	catecol
6	1,54	ácido di-t-butilbenzoico
Comparativo 1	1,73	ninguno
Comparativo 2	1,99	dipropilenglicol
Comparativo 3*	1,12	difluorofenol
Comparativo 4*	1,11	agua
Comparativo 5	2,12	Catalizador bajo
Comparativo 6	1,59	Catalizador escaso
*Ejecución desactivada		

Sin embargo, una desventaja de la patente '599 de Hinz y col. recae en la necesidad de añadir un iniciador monofuncional. Como es sabido por aquellos expertos en la materia, los materiales monofuncionales provocan el deterioro en las propiedades poliméricas cuando esos materiales se convierten en poliuretanos.

10 El documento WO 03/029240 A1 desvela la reacción de un óxido de alquileno con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de CMD. Se desvela que el catalizador de CMD puede ser amorfo o cristalino. La mejora del documento WO 03/029240 A1 es la preparación de carbonato de alquileno sin el uso de disolventes y catalizadores halogenados. Sin embargo, no se desvela ninguna molécula de partida y no se obtiene polioliol de poliéter carbonato.

15 Por lo tanto, continúa existiendo una necesidad en la técnica de polioles de poliéter carbonato que contengan un nivel menor de subproductos de carbonato cíclico que los logrables por los procedimientos actualmente conocidos en la técnica.

Sumario de la invención

20 En consecuencia, la presente invención se refiere a un polioliol de poliéter carbonato fabricado copolimerizando una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 69 kPa a 13790 kPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menos de 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioliol. Debido al nivel disminuido de carbonatos cíclicos, los polioles de poliéter carbonato de la invención pueden encontrar uso en la

25 producción de espumas de poliuretano, elastómeros, recubrimientos, sellantes y adhesivos con propiedades mejoradas, tales como compatibilidad de agente de soplado de dióxido de carbono y resistencia al fuego.

Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes a partir de la Descripción Detallada de

la Invención que se describe a continuación en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

5 A continuación se describirá la presente invención con fines ilustrativos y no limitantes. Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades etcétera en la memoria descriptiva han de entenderse estando modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Los pesos equivalentes y los pesos moleculares dados en el presente documento en Daltons (Da) son pesos equivalentes promedio en número y pesos moleculares promedio en número respectivamente, salvo que se indique lo contrario.

10 La presente invención proporciona un polioli de poliéter carbonato fabricado copolimerizando una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 69 kPa a 13790 kPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el polioli tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menos de 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioli.

15 La presente invención proporciona además un procedimiento para producir un polioli de poliéter carbonato que implica copolimerizar una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 69 kPa a 13790 kPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el polioli tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menos de 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioli.

20 Los presentes inventores han descubierto que usar un catalizador de cianuro de metal doble no cristalino y controlar la presión de dióxido de carbono y la temperatura de reacción permite la producción de polioles de poliéter carbonato que tienen la incorporación de dióxido de carbono con niveles muy bajos de subproductos de carbonato cíclico. Los polioles de poliéter carbonato de la presente invención tienen preferentemente una incorporación de dióxido de carbono del 1 % en peso al 40 % en peso, más preferentemente del 1 % en peso al 20 % en peso, basándose en el peso total del polioli. De esta manera, los polioles de poliéter carbonato de la invención pueden proporcionar compatibilidad de agente de soplado de dióxido de carbono y resistencia al fuego en espumas de poliuretano fabricadas con estos polioles.

30 La presión de dióxido de carbono en el procedimiento de la invención varía de 69 a 13790 kPa, más preferentemente de 276 a 1034 kPa. La temperatura de reacción en el procedimiento de la invención puede variar de 50 °C a 190 °C, más preferentemente de 60 °C a 140 °C.

35 Los catalizadores de cianuro de metal doble (CMD) preferidos son aquellos que exhiben un carácter no cristalino (amorfo) tales como se desvelan en las Patentes de EE.UU. N.º 5.482.908 y 5.783.513. Estos catalizadores muestran mejoras significativas sobre los catalizadores previamente estudiados debido a que las cantidades de subproductos de carbonatos cíclicos son bajas. De esta manera, hay una clara ventaja del uso de catalizadores de CMD no cristalinos para la producción de estos policarbonatos, debido a las cantidades menores de carbonato de propileno producidas que las de los catalizadores y los procedimientos en las Patentes de EE.UU. N.º 4.500.704 y 4.826.953.

40 Los catalizadores desvelados en las Patentes de EE.UU. N.º 5.482.908 y 5.783.513 difieren de otros catalizadores de CMD debido a que estos catalizadores exhiben una morfología no cristalina. Además, estos catalizadores son a base de una combinación de ligandos, tales como alcohol t-butílico y un ligando polidentado (polioli de óxido de propileno). Parece que la polidispersidad de los policarbonatos de la invención está relacionada con la cantidad de dióxido de carbono en el polímero, aumentando la polidispersidad con la cantidad de dióxido de carbono en el polímero.

45 La concentración del catalizador de CMD en el procedimiento de la invención se elige para asegurar un buen control de la reacción de polioxiálquilación bajo las condiciones de reacción dadas. La concentración de catalizador está preferentemente en el intervalo del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,0024 % en peso al 0,1 % en peso, lo más preferentemente en el intervalo del 0,0025 al 0,06 % en peso, a base del peso del polioli producido. El catalizador de CMD no cristalino puede estar presente en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores citados.

50 Los compuestos de partida o iniciadores adecuados incluyen monoles C₁-C₃₀, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, 2,3 butanodiol, 1,6 hexanodiol, agua, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, α-metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexandimetanol, hidroquinona, resorcinol y similares. También pueden utilizarse mezclas de iniciadores monoméricos o sus oligómeros oxialquilados. Los compuestos iniciadores preferidos son los oligómeros oxialquilados de etilenglicol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano.

El iniciador en la presente invención puede cargarse al reactor antes de la adición de óxido de alquileo o añadirse continuamente durante la oxialquilación en la adición continua del procedimiento de partida como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 5.777.177, los contenidos enteros de la cual se incorporan en el presente documento por referencia a la misma.

- 5 Los óxidos de alquileo útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y los óxidos de alquileo más altos tales como los óxidos de α -alquileo C₅-C₃₀. El óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno, lo más preferentemente a una relación de 90:10, son particularmente
10 también pueden demostrar ser útiles en los procedimientos de la invención.

Igualmente pueden usarse otros monómeros polimerizables, por ejemplo, lactonas de anhídridos policarboxílicos (anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido metilendometilen tetrahidroftálico, anhídrido endometilen tetrahidroftálico, anhídrido clorédico y anhídrido maleico) y otros monómeros como se desvelan en las Patentes de EE.UU. N.º 3.404.109; 5.145.883; y 3.538.043.

- 15 Los polioles de poliéter carbonato de la invención pueden hacerse reaccionar con uno o más poliisocianatos para producir espumas de poliuretano, elastómeros, recubrimientos, sellantes y adhesivos, como es sabido por aquellos expertos en la materia.

Ejemplos

- La presente invención se ilustra adicionalmente, pero no ha de limitarse, por los siguientes ejemplos. En los
20 ejemplos a continuación, los polioles de poliéter carbonato se fabricaron típicamente como sigue: un triol polioxiopropilado iniciado por glicerina de peso molecular de 700 Da nominales (350 g) y la cantidad de catalizador de CMD no cristalino, fabricado de acuerdo con la patente de EE.UU. n.º 5.482.908 listada a continuación en las tablas se cargaron a un reactor de polioliol. La mezcla se calentó a 130 °C y se depuró al vacío con nitrógeno durante 20
25 minutos. Inmediatamente antes de que la reacción empezara, la presión se redujo a 689 kPa y se añadieron 53 g de óxido de propileno (OP) para activar el catalizador. Después de que la presión alcanzara la mitad de la presión inicial, la temperatura del reactor se ajustó como se da a continuación en las tablas (90 a 150 °C) y se suministró dióxido de carbono en el reactor usando un regulador de presión. Se suministró óxido de propileno (1098 g) con el tiempo dado a continuación en las tablas. Al final del suministro de OP, la mezcla de reacción se dejó "cocinar al aire libre" durante 20 minutos más. El producto de reacción se drenó del reactor después de la purga de nitrógeno y el
30 vacío.

Ejemplos C1 a 6

- Como puede apreciarse por referencia a la tabla I a continuación, los valores de viscosidad para los trioles de 3.000 Da son comparables con todo el triol de OP fabricado en el ejemplo C1. Sin embargo, cuando se añaden cantidades significativas de CO₂ al polioliol, la viscosidad tiende a aumentar. Debido a que el CO₂ puede reducir la actividad de los
35 catalizadores de CMD, se necesita más catalizador para mantener la misma actividad.

Ejemplos 7 a 19

La Tabla II a continuación demuestra los efectos de la temperatura, la cantidad de catalizador y la presión en la incorporación de dióxido de carbono en poliéteres.

Tabla I

Ej. N.º	Catalizador (ppm)	CO ₂ en kPa	Temp. de reacción (°C)	Tiempo de suministro de OP (h)	Insaturación	Cola de APM (100 k)	n.º de OH	Viscosidad (cSt)	IPD
C1	50	552	100	3	0,0033	6003	55,2	3406	2,25
2	50	345	130	3	0,0047	161	57	621	1,11
3	50	552	130	3	0,0048	140	56,8	685	1,12
4	50	827	130	3	0,0048	152	55,6	766	1,17
5	100	552	100	3	0,0039	282	53,5	1190	1,26
6	100	552	100	6	0,0036	153	54	1071	1,18

40

Tabla II

Ej. N.º	Temp. de reacción (°C)	CO ₂ en KPa	Catalizador (ppm)	RPM	Tiempo de suministro de OP (h)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico/Total (%)	n.º de OH	Viscosidad (cSt)	IPD
7	90	276	30	200	6	2,35	0,00	0,0	55,5	816	1,18
8	90	276	30	600	2	2,96	0,07	2,3	55,7	1034	1,49
9	90	276	200	200	2	1,23	0,00	0,0	55,8	706	1,13
10	90	276	200	600	6	4,23	0,65	13,3	55,7	732	
11	100	552	100	600	6	9,34	1,52	14,0	53,2	1068	1,06
12	100	689	100	600	5	15,40	2,11	12,05	45,8	4268	
13	120	483	100	400	3	3,76	1,20	24,2	55,9	671	1,04
14	130	276	200	600	6	5,69	0,91	13,8	52,8	840	1,03
15	130	483	100	400	3	1,87	0,20	9,7	55,5	672	1,15
16	130	483	100	400	3,5	1,60	0,19	10,6	55,8	605	1,09
17	150	276	30	200	2	0,52	0,00	0,0	57,1	811	1,33
18	150	276	200	600	2	0,28	0,30	51,7	57,9	538	1,02
19	150	345	30	200	1	0,24	0,00	0,0	57,9	595	1,1

Ejemplos 20 a 22

Se examinó el efecto de la velocidad de mezcla y los resultados se resumieron en la Tabla III a continuación. Sorprendentemente, la cantidad de carbonato cíclico se mantiene baja incluso a los niveles más altos de incorporación de carbonato lineal en el polirol.

5 **Ejemplos 23 a C26**

Se examinó el efecto del tipo de catalizador de CMD. La Tabla IV a continuación da las cantidades de carbonato cíclico formadas usando tres catalizadores diferentes. Los Ejemplos 23, 24 y 25 usaron catalizadores no cristalinos fabricados de acuerdo con la Patente de EE.UU. n.º 5.482.908 y el Ejemplo C26 (glima) usó un catalizador cristalino. El ejemplo 23 empleó un catalizador de CMD modificado con TBA y ácido cólico.

10

Tabla III

Ej. N.º	RPM	CO ₂ en kPa	Temp. de reacción (°C)	Catalizador (ppm)	Tiempo de suministro de OP (h)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico/Total (%)	n.º de OH	Viscosidad (cSt)	IPD
20	600	827	90	200	2	16,81	1,88	10,1	51	2381	1,31
21	600	827	90	200	2	17,26	1,84	9,6	50,9	2531	1,24
22	1200	827	90	200	2	16,06	1,55	8,9	49	2499	1,36

Tabla IV

Ej. N.º	Morfología del catalizador	Catalizador (ppm)	CO ₂ en kPa	Temp. de reacción (°C)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico/Total (%)	n.º de OH	IPD
23	no cristalino	200	827	90	16,8	2,2	11,6	50,3	1,6
24	no cristalino	200	827	90	17,3	1,8	9,4	50,9	1,2
25	no cristalino	200	827	90	16,8	1,9	10,1	51	1,3
C26	Glima	500	827	90	7,8	6,6	45,8	54,9	

Los ejemplos anteriores de la presente invención se ofrecen para el fin de ilustración y no de limitación. Será evidente para aquellos expertos en la materia que las realizaciones descritas en el presente documento pueden modificarse o revisarse de diversas maneras sin salir del ámbito de la invención. El ámbito de la invención ha de medirse por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un polioliol de poliéter carbonato producido copolimerizando una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 69 kPa a 13790 kPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menor de 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioliol.
- 10 2. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula de partida se elige de monoles C₁-C₃₀, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, 2,3 butanodiol, 1,6 hexanodiol, agua, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, α-metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexandimetanol, hidroquinona, resorcinol y alcoxilatos de los mismos.
- 15 3. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula de partida se elige de oligómeros alcoxilados de etilenglicol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano.
- 20 4. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno se elige de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxidos de α-alquileno C₅-C₃₀, anhídridos policarboxílicos y lactonas y mezclas de los mismos.
- 25 5. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno es óxido de etileno.
6. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 20 % en peso.
- 30 7. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menor de 0,15.
- 35 8. El polioliol de poliéter carbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino es un hexacianocobaltato de cinc.
- 40 9. Un procedimiento de producción de un polioliol de poliéter carbonato que comprende: copolimerizar una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 69 kPa a 13790 kPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menor de 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioliol.
- 45 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la molécula de partida se elige de monoles C₁-C₃₀, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, 2,3 butanodiol, 1,6 hexanodiol, agua, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, α-metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexandimetanol, hidroquinona, resorcinol y alcoxilatos de los mismos.
- 50 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la molécula de partida se elige de oligómeros alcoxilados de etilenglicol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la molécula de partida se añade antes del óxido de alquileno.
13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la molécula de partida se añade continuamente durante la copolimerización.
14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el óxido de alquileno se elige de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxidos de α-alquileno C₅-C₃₀, anhídridos policarboxílicos y lactonas y mezclas de los mismos.
15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el óxido de alquileno es óxido de propileno.
16. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 20 % en peso.

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la relación de subproducto de carbonato cíclico a carbonato total es menor de 0,15.
18. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino es un hexacianocobaltato de cinc.
- 5 19. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la presión de dióxido de carbono varía de 276 kPa a 1034 kPa.
20. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la temperatura varía de 60 °C a 140 °C.