

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 398**

51 Int. Cl.:

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/32 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 10007054 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2239291**

54 Título: **Poliétercarbonato polioles hechos mediante catálisis con cianuro metálico doble (DMC)**

30 Prioridad:

24.07.2006 US 491680

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

16.10.2019

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

ES 2 727 398 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

Poliétercarbonato polioles hechos mediante catálisis con cianuro metálico doble (DMC)

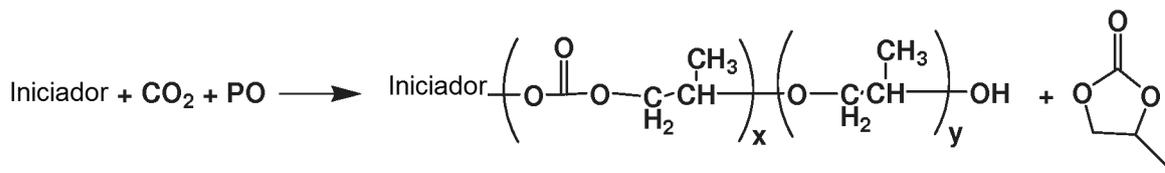
La presente solicitud es una solicitud divisional del documento WO-A-2008013731. Una segunda solicitud divisional del documento WO-A-2008013731 es el documento EP-A-2 287 226.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a componentes productores de poliuretano y, más específicamente, a poliétercarbonato polioles que están hechos de un óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC).

Antecedentes de la invención

10 La formación de copolímeros de óxido de propileno-dióxido de carbono (PO-CO₂) ha sido ampliamente investigada y se han evaluado varios catalizadores para la producción de estos materiales. El principal impulso 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 ha sido limitado porque la mayoría de los catalizadores requieren tiempos de reacción relativamente largos y altas cargas de catalizador. Los catalizadores de cianuro metálico 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 los catalizadores de DMC es la producción de policarbonatos de poliéter mixtos en lugar de monómeros alternos de policarbonatos puros. Otra desventaja es que los catalizadores de DMC también producen cantidades significativas de subproductos de carbonatos de alquileo cíclicos (según la siguiente ecuación).



Esta formación de pequeñas cantidades de subproducto de carbonato de alquileo se ha demostrado en varias patentes y publicaciones. La cantidad de carbonato cíclico no se da en algunas de esas patentes, por lo que es necesario hacer algunas suposiciones basadas en la similitud de los catalizadores para los cuales se han notificado datos.

25 Por ejemplo, Kuyper y col., en la patente de Estados Unidos n.º 4.826.953, desvelan el uso de catalizadores de DMC para la producción de poliéterpolicarbonatos usando complejos a base de hexacianocobaltatos de cinc con glime como ligando. En la patente '953, Kuyper y col., no enumeró la cantidad de carbonato cíclico producido, pero según los datos de la Tabla 1 de la patente '953, las cantidades calculadas de carbonato cíclico parecen oscilar entre aproximadamente el 13 % y aproximadamente el 31 % (véase la tabla a continuación).

Datos según la Tabla 1 de la patente de Estados Unidos N.º 4.826.953*

Ciclo	Producto	Poliol	Carbonato cíclico	Carbonato cíclico (%)
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 rendimiento del poliol como se describe en la col. 6, línea 62.

35 La formación de los carbonatos cíclicos reduce los rendimientos y puede aumentar los costes del procedimiento debido a la pérdida de materia prima y al mayor esfuerzo de procesamiento necesario para eliminar los carbonatos de alquilo cíclicos. Como saben los expertos en la materia, si se permite que los carbonatos cíclicos permanezcan 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 utilizados en la patente '953 se basaron en hexacianocobaltato de cinc

en complejo con glime y estos catalizadores se utilizaron junto con varias 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)).

- 5 La patente de Estados Unidos 4.500.704 expedida a Kruper, Jr., y col., enseña el uso de catalizadores de DMC para producir polímeros a base de óxidos de alquileo y dióxido de carbono como se muestra en la siguiente tabla. Las cantidades de carbonatos cíclicos varían de 12 % al 64 %, excepto por el óxido de cis-ciclohexeno que no forma carbonato cíclico. La falta de formación del carbonato cíclico por la reacción del óxido de cis-ciclohexeno y el dióxido de carbono puede estar relacionada con factores estéricos en la formación de este producto bicíclico y no se cree que sea un reflejo de los productos obtenidos con otros óxidos de alquileo. Los catalizadores utilizados en la patente '704 son complejos de hexacianocobaltato de cinc-glime que son conocidos por los expertos en la técnica por tener estructuras cristalinas.

Datos tomados de la patente de Estados Unidos 4.500.704 (véase la Tabla 1)

<i>Ej.</i>	<i>Oxirano</i>	<i>Temp. de rcn. (°C)</i>	<i>Tiempo de rcn. (h)</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Copolímero (%)</i>	<i>Carbonato cíclico (%)</i>	<i>Poliéter (%)</i>
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	cis-óxido de ciclohexeno	90	24	30	100	0	0

- 15 Hinz y col., en la patente de Estados Unidos n.º 6.762.278, enseña el uso de catalizadores de DMC cristalinos que tienen estructuras en forma de plaqueta que representan más del 30 % de las partículas. La mejora de Hinz y col. se encuentra en los poliéterpolicarbonatos resultantes que tienen polidispersidades más estrechas que las que se obtienen con otros catalizadores, incluso cuando se utiliza alcohol t-butílico (TBA) como ligando catalizador. Como se puede apreciar en referencia a la tabla expuesta más adelante, los catalizadores comparativos en la patente '278 muestran polidispersidades superiores a 2,37. Los poliéterpolicarbonatos de los ejemplos de la invención de la patente de Hinz y col. '278 tienen polidispersidades inferiores a 1,8. La formación de carbonato de propileno se trata en algunos de los ejemplos de la patente '278; sin embargo, las cantidades no se dan.

Datos tomados de la patente de Estados Unidos n.º 6.762.278*

<i>Ejemplos comparativos</i>	<i>Polidispersidad</i>	<i>Ejemplos de la invención</i>	<i>Polidispersidad</i>
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.

- 25 En el documento WO 2006/103214 A1 se desvela un procedimiento para preparar poliétercarbonato polioles en los que un iniciador con función H, un óxido de alquileo y dióxido de carbono reaccionan en presencia de un catalizador de DMC. El documento WO 2006/103214 A1 se refiere en lo que respecta al catalizador de DMC a la patente de Estados Unidos 6.762.278 y al documento WO 99/16775 A1. El catalizador de DMC utilizado en el documento WO

2006/103214 A1 se prepara de manera similar a los catalizadores de DMC cristalinos de la patente '278 y el documento WO 99/16775 A1. No se desvelan las cantidades de carbonato cíclico como subproductos.

5 S. Chen y col., informan sobre el uso de varios catalizadores de DMC para preparar poliéterpolicarbonatos y encuentran contenidos de carbonato cíclico que van del 13 % al 17 % (véase, Tabla 4 de S Chen y col., J. Polymer, 45(19):6519-6524, (2004)). Las cantidades de carbonato de propileno concuerdan con los intervalos notificados en las patentes de Estados Unidos n.º 4.500.704 y 4.826.953. Aunque los autores no informan si los catalizadores que utilizaron tenían estructuras cristalinas o amorfas, los expertos en la técnica generalmente aceptan que el (1,2-dimetoxietano) modificado con glime tiene una estructura cristalina y todos los catalizadores utilizados en el estudio de Chen dieron carbonatos cíclicos en el mismo intervalo.

10 **Datos tomados de S. Chen y col.,***

<i>Agente de formación de complejos</i>	<i>Carbonato cíclico (%)</i>
1,2-Dimetoxietano	13,1
2-metoxi etanol	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 Estados Unidos n.º 6.713.599, expedido a Hinz y col., enseña la adición de un agente de transferencia de cadena con impedimento estérico capaz de protonar el polioli para reducir la cantidad de cola de alto peso molecular en un procedimiento de producción de polioli catalizado por DMC. La invención de la patente '599 de Hinz y col. también parece mejorar la polidispersidad.

15 **Datos tomados de la patente de Estados Unidos 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-butilfenol
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
*Ciclo desactivado		

Sin embargo, una desventaja de la patente '599 de Hinz y col. se basa en la necesidad de añadir un iniciador

monofuncional. Como conocen los expertos en la materia, los materiales monofuncionales causan deterioro de las propiedades del polímero cuando dichos materiales se convierten en poliuretanos.

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

Por lo tanto, sigue existiendo una necesidad en la materia de poliétercarbonato polioles que contengan un nivel inferior de subproductos de carbonato cíclico de lo que se puede lograr mediante los procedimientos actualmente conocidos en la técnica.

10 **Sumario de la invención**

En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un poliétercarbonato polioliol que comprende: copolimerizar una molécula iniciadora con dióxido de carbono, a una presión que varía de 0,69 bar (10 psia) a 137,90 bar (2.000 psia) y un óxido de alquileo, a una temperatura que oscila entre 50 °C y 190 °C y en presencia de 0,001 % en peso a 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC) no cristalino, en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado de 1 % en peso a 40 % en peso, en el que la relación entre el subproducto de carbonato cíclico y el carbonato total es inferior a 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioliol, y en el que el iniciador se añade continuamente al reactor durante la copolimerización. Debido a la disminución del nivel de carbonatos cíclicos, los poliétercarbonato polioles de la invención pueden encontrar uso en la producción de espumas de poliuretano, elastómeros, revestimientos, sellantes y adhesivos que tienen propiedades, tales como la compatibilidad del agente de soplado de dióxido de carbono y la resistencia al fuego.

Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención se harán evidentes a partir de la descripción detallada de la invención que se expone más adelante en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

25 A continuación se describirá la presente invención con fines ilustrativos y no limitantes. Excepto en los ejemplos de funcionamiento o cuando se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades y demás en la memoria descriptiva deben entenderse como modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Los pesos equivalentes y los pesos moleculares dados en el presente documento en Dalton (Da) son pesos equivalentes promedio en número y pesos moleculares promedio en número, respectivamente, salvo que se indique lo contrario.

30 La presente invención proporciona un procedimiento para producir un poliétercarbonato polioliol que implica copolimerizar una molécula iniciadora con dióxido de carbono, a una presión que varía de 0,69 bar (10 psia) a 137,90 bar (2.000 psia) y un óxido de alquileo, a una temperatura que oscila entre 50 °C y 190 °C y en presencia de 0,001 % en peso a 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro metálico doble no cristalino (DMC), en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado de 1 % en peso a 40 % en peso, en el que la relación entre el subproducto de carbonato cíclico y el carbonato total es inferior a 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioliol, y en el que el iniciador se añade continuamente al reactor durante la copolimerización.

35 Los presentes inventores han descubierto que el uso de un catalizador de cianuro metálico doble no cristalino y el control de la presión de dióxido de carbono y la temperatura de reacción permite la producción de poliétercarbonato polioles que tienen incorporación de dióxido de carbono con niveles muy bajos de subproductos derivados de carbonato cíclico. Los poliétercarbonato polioles de la presente invención tienen, preferentemente una incorporación de dióxido de carbono de 1 % en peso a 40 % en peso, más preferentemente de 1 % en peso a 20 % en peso, según el peso del polioliol. Por lo tanto, los poliétercarbonato polioles de la invención pueden proporcionar compatibilidad mejorada con el agente de soplado de dióxido de carbono y resistencia al fuego en espumas de poliuretano hechas con estos polioles.

40 La presión del dióxido de carbono en el procedimiento de la invención varía de 0,69 bar (10 psia) a 137,90 bar (2.000 psia), más preferentemente de 2,76 bar (40 psia) a 10,34 bar (150 psia). 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.

45 Los catalizadores de cianuro metálico doble (DMC) preferidos son aquellos que exhiben un carácter no cristalino (amorfo) tal como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 5.482.908 y 5.783.513, cuyos contenidos completos de los cuales se incorporan en el presente documento por referencia al mismo. Estos catalizadores muestran mejoras significativas con respecto a los catalizadores estudiados anteriormente debido a que las cantidades de subproductos de carbonatos cíclicos son bajas. Por lo tanto, existe una clara ventaja al uso de catalizadores de DMC no cristalinos para la producción de estos policarbonatos, debido a las cantidades más bajas de carbonato de propileno producidas que los catalizadores y procedimientos en las patentes de Estados Unidos n.º 4.500.704 y 4.826.953.

Los catalizadores desvelados en las patentes de Estados Unidos 5.482.908 y 5.783.513 difieren de otros catalizadores de DMC porque estos catalizadores exhiben una morfología no cristalina. Además, estos catalizadores se basan en una combinación de ligandos, tales como alcohol t-butílico y un ligando polidentado (poliol de óxido de polipropileno). Parece que la polidispersidad de los policarbonatos de la invención se refiere a la cantidad de dióxido de carbono en el polímero, de modo que la polidispersidad aumenta con la cantidad de dióxido de carbono en el polímero.

La concentración de catalizador de DMC en el procedimiento de la invención se elige para asegurar un buen control de la reacción de polioxiálquilación en las condiciones de reacción dadas. La concentración de catalizador está preferentemente en el intervalo de 0,001 % en peso a 0,2 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,0024 % en peso a 0,1 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 0,0025 a 0,06 % en peso, según el peso del poliol producido. El catalizador de DMC no cristalino puede estar presente en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores enumerados.

Los compuestos de partida o iniciadores adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, monooles 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, pentaeritrol, α-metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, 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 en el reactor antes de la adición de óxido de alquileo o añadirse continuamente durante la oxialquilación en la adición continua del procedimiento iniciador como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 5.777.177, cuyos contenidos completos de los cuales se incorporan en el presente documento por referencia al mismo.

Los óxidos de alquileo útiles en la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, 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 superiores tales como los óxidos de α-alquileo C₅-C₃₀. El óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno, más preferentemente en una proporción de 90:10, son particularmente preferidos para su uso en la presente invención. Otros óxidos de alquileo mezclados con óxido de propileno también pueden resultar útiles en los procedimientos inventivos.

También se pueden usar otros monómeros polimerizables, por ejemplo, anhídridos policarboxílicos (anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido metilendometileno tetrahidroftálico, anhídrido endometileno tetrahidroftálico, anhídrido clorédico y anhídrido maleico) lactonas y otros monómeros como se desvelan en las patentes de Estados Unidos 3.404.109; 5.145.883; y 3.538.043.

Los poliétercarbonato polioles de la invención pueden hacerse reaccionar con uno o más poliisocianatos para producir espumas de poliuretano, elastómeros, revestimientos, sellantes y adhesivos, como conocen los expertos en la materia.

Ejemplos

La presente invención se ilustra adicionalmente, pero sin limitaciones, mediante los siguientes ejemplos. En los ejemplos a continuación, los poliétercarbonato polioles se hicieron típicamente de la siguiente manera: un triol polioxiopropilado iniciado con glicerina de 700 Da de peso molecular nominal (350 g) y la cantidad de catalizador de DMC no cristalino, hecho de acuerdo con la Patente de Estados Unidos número 5.482.908 enumerado a continuación en las tablas se cargaron en un reactor de poliol. La mezcla se calentó a 130 °C y se extrajo al vacío con nitrógeno durante 20 minutos. Inmediatamente antes de que comenzara la reacción, la presión se redujo a 6,89 mbar (0,1 psia) y se agregaron 53 g de óxido de propileno (PO) para activar el catalizador. Después de que la presión alcanzó la mitad de la presión inicial, la temperatura del reactor se ajustó como se indica a continuación en las tablas (90 a 150 °C) y el dióxido de carbono se introdujo en el reactor usando un regulador de presión. Se introdujo óxido de propileno (1098 g) durante el tiempo indicado a continuación en las tablas. Al final de la alimentación de PO, la mezcla de reacción se dejó "cocer" durante 20 minutos. El producto de reacción se drenó del reactor después de purgar con nitrógeno y vacío.

Ejemplos C1 a 6

Como se puede apreciar como referencia a la Tabla I a continuación, los valores de viscosidad para los trioles de 3.000 Da son comparables con todos los trioles PO hechos en el ejemplo C1. Sin embargo, cuando se añaden cantidades significativas de CO₂ al poliol, la viscosidad tiende a incrementarse. Debido a que el CO₂ puede reducir la actividad de los catalizadores de DMC, se necesita más catalizador para mantener la misma actividad.

Ejemplos 7 a 19

La siguiente tabla II demuestra los efectos de la temperatura, la cantidad de catalizador y la presión de dióxido de carbono sobre la incorporación de dióxido de carbono en los poliéteres.

Tabla I

N.º de ej.	Catalizador (ppm)	CO ₂ en bar (en psia)	Temp. de reacción (°C)	Tiempo de alimentación de PO (h)	Insaturación	Cola de HMW (100 k)	n.º OH	Viscosidad (cSt)	PDI
C1	50	5,52 (80)	100	3	0,0033	6003	55,2	3406	2,25
2	50	3,45 (50)	130	3	0,0047	161	57	621	1,11
3	50	5,52 (80)	130	3	0,0048	140	56,8	685	1,12
4	50	8,27 (120)	130	3	0,0048	152	55,6	766	1,17
5	100	5,52 (80)	100	3	0,0039	282	53,5	1190	1,26
6	100	5,52 (80)	100	6	0,0036	153	54	1071	1,18

Tabla II

N.º de ej.	Temp. de reacción (°C)	CO ₂ en bar (en psia)	Catalizador (ppm)	RPM	Tiempo de alimentación de PO (h)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico / Total (%)	n.º OH	Viscosidad (cSt)	PDI
7	90	2,76 (40)	30	200	6	2,35	0,00	0,0	55,5	816	1,18
8	90	2,76 (40)	30	600	2	2,96	0,07	2,3	55,7	1034	1,49
9	90	2,76 (40)	200	200	2	1,23	0,00	0,0	55,8	706	1,13
10	90	2,76 (40)	200	600	6	4,23	0,65	13,3	55,7	732	
11	100	5,52 (80)	100	600	6	9,34	1,52	14,0	53,2	1068	1,06
12	100	6,89 (100)	100	600	5	15,40	2,11	12,05	45,8	4268	
13	120	4,83 (70)	100	400	3	3,76	1,20	24,2	55,9	671	1,04
14	130	2,76 (40)	200	600	6	5,69	0,91	13,8	52,8	840	1,03
15	130	4,83 (70)	100	400	3	1,87	0,20	9,7	55,5	672	1,15
16	130	4,83 (70)	100	400	3,5	1,60	0,19	10,6	55,8	605	1,09
17	150	2,76 (40)	30	200	2	0,52	0,00	0,0	57,1	811	1,33
18	150	2,76 (40)	200	600	2	0,28	0,30	51,7	57,9	538	1,02
19	150	3,45 (50)	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 resumen en la Tabla III a continuación. Sorprendentemente, la cantidad de carbonato cíclico permanece baja incluso en los niveles más altos de incorporación de carbonato lineal en el poliol.

5 **Ejemplos 23 a C26**

Se examinó el efecto del tipo de catalizador de DMC. La Tabla IV a continuación proporciona las cantidades de carbonato cíclico formado utilizando tres catalizadores diferentes. Los ejemplos 23, 24 y 25 usaron catalizadores no cristalinos hechos de acuerdo con las patentes de Estados Unidos N.º 5.482.908 y el Ejemplo C26 (glime) utilizaron un catalizador cristalino. El ejemplo 23 empleó un catalizador de DMC modificado con TBA y ácido cólico.

10

Tabla III

N.º de ej.	RPM	CO ₂ en bar (en psia)	Temp. de reacción (°C)	Catalizador (ppm)	Tiempo de alimentación de PO (h)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico / Total (%)	n.º OH	Viscosidad (cSt)	PDI
20	600	8,27 (120)	90	200	2	16,81	1,88	10,1	51	2381	1,31
21	600	8,27 (120)	90	200	2	17,26	1,84	9,6	50,9	2531	1,24
22	1200	8,27 (120)	90	200	2	16,06	1,55	8,9	49	2499	1,36

Tabla IV

N.º de ej.	Morfología del catalizador	Catalizador (ppm)	CO ₂ en bar (en psia)	Temp. de reacción (°C)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico / Total (%)	n.º OH	PDI
23	no cristalino	200	8,27 (120)	90	16,8	2,2	11,6	50,3	1,6
24	no cristalino	200	8,27 (120)	90	17,3	1,8	9,4	50,9	1,2
25	no cristalino	200	8,27 (120)	90	16,8	1,9	10,1	51	1,3
C26	Glime	500	8,27 (120)	90	7,8	6,6	45,8	54,9	

Los ejemplos anteriores de la presente invención se ofrecen con fines ilustrativos. El alcance de la invención debe medirse por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un poliétercarbonato polioli que comprende:
5 copolimerizar una molécula iniciadora con dióxido de carbono, a una presión que varía de 0,69 bar a 137,90 bar, y un óxido de alquileo, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia de 0,001 % en peso a 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC) no cristalino, en el que el polioli tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado de 1 % en peso a 40 % en peso, en el que la relación entre el subproducto de carbonato cíclico y el carbonato total es inferior a 0,3 y en el que los porcentajes en peso se basan en el peso del polioli, y en el que el iniciador se añade continuamente al reactor durante la copolimerización.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula iniciadora se elige entre monooles 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, ciclohexanodimetanol, hidroquinona, resorcinol y sus alcoxilatos.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula iniciadora se elige entre oligómeros alcoxilados de etilenglicol, propilenglicol, glicerina y trimetilolpropano.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula iniciadora se añade antes del óxido de alquileo.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo se elige de óxido entre 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-alquileo C₅-C₃₀, anhídridos policarboxílicos y lactonas y mezclas de los mismos.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileo es óxido de propileno.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de cianuro metálico doble no cristalino (DMC) es un hexacianocobaltato de cinc.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión del dióxido de carbono varía de 2,76 bar a 10,34 bar.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura varía de 60 °C a 140 °C.