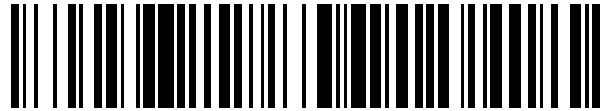


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 791**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2013 PCT/EP2013/056202**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13144057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2013 E 13712231 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2831143**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polieterpolioles**

30 Prioridad:

26.03.2012 EP 12161250

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

29.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WISS, KERSTIN;
ZARBAKHS, SIRUS;
LÖFFLER, ACHIM;
DEGLMANN, PETER;
LIMBACH, MICHAEL;
LINDNER, RONALD;
LAVY, SEVERINE y
LEJKOWSKI, MICHAEL LUDWIK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 769 791 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polieterpolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polieterpolioles (también denominados polieteroles) mediante polimerización catalítica con apertura de anillo, en la que se usa por lo menos un compuesto precatalizador cíclico que contiene nitrógeno.

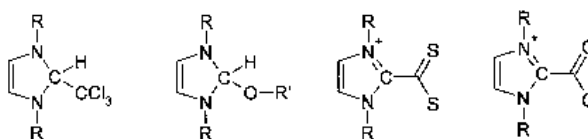
Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) son conocidos de hace algunos años como iniciadores u organocatalizadores para la polimerización de apertura de anillo (Dove et al., *Polymer* 47 (2006), 4018). El uso en la polimerización catalítica de óxido de etileno (EO) fue descrito primero en el año de 2006 (ACS Polymer Preprints, 47 (2006), 99). Raynaud et al. (*JACS*, 131 (2009), 3201; WO2009/013344 junto con Rhodia) describieron recientemente la apertura estequiométrica de anillo de óxido de etileno (EO) en solución, en la que después de largos tiempos de reacción surgen oligómeros zwitteriónicos de PEG (polietilenglicol). Al respecto, en el documento se reivindican como monómeros todos los óxidos de alquileo técnicamente relevantes y como catalizadores todas las estructuras usuales de carbeno, pero se da sólo ejemplos para EO (y no se mencionan con ello posibles ventajas de los catalizadores de NHC para óxido de propileno (PO)). Últimamente, en el año 2010 el mismo grupo de trabajo publicó un documento para la polimerización de PO, con iniciadores monofuncionales en condiciones similares de reacción (*Chem. Commun.*, 46 (2010), 3203) en el que sin embargo, aparte de la ausencia de metales en la reacción, no son evidentes otras ventajas. En ninguno de estos trabajos se reivindica el uso para la preparación de poliuretano (PU) o se presenta como ventaja particular.

En el documento WO 2011/141492 se describe la polimerización con apertura de anillo de óxidos de alquileo con catalizadores de NHC para la preparación de polieter- y poliesteroles. Como ventajas de esta invención se mencionan sobre todo los elevados grados de polimerización con PO (> 5 PO por grupo OH el iniciador, en contraste con organocatalizadores convencionales) y la posibilidad de un bloqueo terminal con EO de núcleos de PPG (polipropilenglicol). Los catalizadores convencionales conducen a productos secundarios considerablemente monofuncionales (catálisis con KOH) o no permiten bloqueo terminal bien definido sobre la mayoría de los grupos hidroxilo secundarios (en catálisis con cianuro de metal doble (DMC)).

También el documento US 2011/0282027 A1 divulga un procedimiento para la preparación de polieteroles mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de óxidos de alquileo, en la que se usa al menos un carbeno N-heterocíclico como catalizador.

La organocatálisis típica con NHCs descansa en su carácter nucleofílico o carácter básico. Sin embargo, estas propiedades representan exactamente un obstáculo decisivo para el uso a escala técnica de NHCs: típicamente los NHCs son sensibles a la hidrólisis y a la oxidación (*J. Organomet. Chem.*, 617 (2001), 242). Por ello en el proceso se ofrece liberar las especies activas de NHC de los precatalizadores.

Una posibilidad para ello es el uso de productos de adición de los NHCs, por ejemplo con alcoholes, cloroformo, CS₂, CO₂:



Estos últimos productos de adición son denominados a continuación como carboxilatos de imidazolio.

Los carboxilatos de N,N'-dialquilimidazolio presentados anteriormente a modo de ejemplo representan una interesante clase de precatalizador, porque el CO₂ como producto secundario de la descomposición no interfiere en la catálisis, dado el caso reacciona, pero en todos los casos puede permanecer en el producto.

Sin embargo, la liberación de NHC de estos precatalizadores es baja a temperatura ambiente, y crece de manera significativa en glicol justo por encima de 140 °C (para el carboxilato de dimetilimidazolio), como han mostrado investigaciones termogravimétricas (*Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 1681; *Tetrahedron Lett.*, 46 (2005), 2141).

Puesto que la liberación de NHC de estos precatalizadores tiene lugar usualmente a temperaturas elevadas, para concluir de acuerdo con el estado la técnica tiene que suministrarse mucha energía. Sin embargo, las elevadas temperaturas son un problema para la siguiente reacción de óxidos de alquileo con iniciadores, como por ejemplo

alcoholes, dado que entonces ocurren de manera creciente reacciones secundarias; además, algunos compuestos iniciadores no resisten por mucho tiempo elevadas temperaturas y se descomponen.

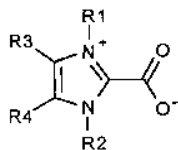
Por consiguiente, mediante la elevación de la temperatura puede desplazarse el equilibrio entre producto de adición de CO₂ y las especies catalíticamente activas (producto de adición de NHC), en la dirección deseada. Sin embargo, es de esperar que el equilibrio se desplace nuevamente en la dirección del producto de adición de CO₂, una vez la temperatura se reduzca nuevamente, entonces el CO₂ no es eliminado del equilibrio (antes de la reacción con óxidos de alquileno).

Por consiguiente se impuso el objetivo de suministrar un procedimiento para la preparación de polieteroles, que permita una liberación eficiente de las especies catalíticamente activas, sin que durante la fase de reacción con óxidos de alquileno ocurran reacciones secundarias indeseadas.

Este objetivo pudo ser logrado de manera sorprendente mediante el procedimiento reproducido en las reivindicaciones.

Es decir, se encontró que después de una breve elevación de la temperatura, sorprendentemente también por subsiguientes temperaturas reducidas nuevamente, las especies catalíticamente activas en sí mismas están a disposición para la reacción con óxidos de alquileno; por consiguiente, el equilibrio no se desplaza como era de esperarse, por nueva disminución de la temperatura, en dirección del producto de adición de CO₂, lo cual posiblemente es atribuible a una interacción con el iniciador.

Por ello, el objetivo de la presente memoria es un procedimiento para la preparación de polieteroles mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de por lo menos un óxido de alquileno con por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff, y opcionalmente por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff, en la que en una etapa (i) está presente por lo menos un compuesto (A) cíclico que contiene nitrógeno, elegido de entre el grupo consistente en compuestos con la fórmula (I)



en la que R1 y R2 son elegidos en cada caso, independientemente uno de otro, de entre alquilo y arilo, R3 y R4 son elegidos en cada caso, independientemente uno de otro, de entre H, alquilo, arilo, o en la que R1 y R3, R3 y R4 o R2 y R4 forman un anillo, conjuntamente con por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff o una mezcla de ellos, y es calentado por una duración de 5 a 30 minutos, preferiblemente 10 a 25 minutos a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 180 °C, preferiblemente 150 °C a 170 °C, y en una etapa (ii) se ejecuta la dosificación del por lo menos un óxido de alquileno, opcionalmente en presencia de Z2.

En el sentido de la presente memoria, con "polieteroles" se entiende un compuesto que exhibe más de un grupo OH, preferiblemente más de dos grupos OH.

Un "compuesto activo de Zerewitinoff" se refiere a compuestos que son suficientemente ácidos para protonar compuestos usuales de Grignard hasta hidrocarburos. Son ejemplos de "compuestos activos de Zerewitinoff" los alcoholes y aminas.

Los compuestos (A) son obtenibles comercialmente en forma parcial, por ejemplo de la compañía Sigma Aldrich. La preparación de los compuestos (A) ha sido descrita repetidamente en la literatura, por ejemplo en Schossler, W.; Regitz, M. Chem. Ber. 1974, 107, 1931, y Kuhn, N.; Steimann, M.; Weyers, G. Z. Naturforsch. 1999, 54b, 427, y Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Tkatchenko, I.; Bouajila, E.; Walter, O.; Tommasi, I.; Rogers, R. D. Chem. Commun. 2003, 28, así como en Duong, H. A.; Tekavec, T. N.; Arif, A. M.; Louie, J. Chem. Commun. 2004, 112.

En una forma de realización de la invención, en las fórmulas (I) R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo primarios.

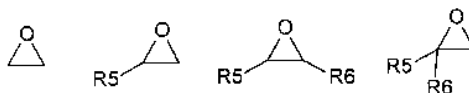
En otra forma de realización de la invención, en la fórmula (I) R1 es un grupo alquilo primario y R2 es un grupo alquilo secundario.

En otra forma de realización de la invención, en la fórmula (I) R1 y R2 son en cada caso grupos alquilo secundarios.

Preferiblemente la etapa (ii) es ejecutada justo después del final de la etapa (i); sin embargo, la etapa (ii) puede comenzar también ya durante la duración de la etapa (i).

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura durante la reacción con el por lo menos un óxido de alquileo en la etapa (ii) después del final de la etapa (i), está en el intervalo de 90 °C a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C.

- 5 Los óxidos de alquileo para el procedimiento de acuerdo con la invención son elegidos preferiblemente de entre el grupo que comprende:



Al respecto, es válido: R5 y R6 son en cada caso elegidos de entre el grupo que consiste en alquilo, arilo, alquenido.

- 10 Con ello alquilo significa preferiblemente un radical elegido de entre el grupo de los compuestos de alquilo C₁ a C₁₀, preferiblemente compuestos C₁ a C₂, de modo particular preferiblemente compuestos C₁.

Arilo significa preferiblemente un radical fenilo.

Alquenido significa preferiblemente un radical elegido de entre el grupo de los compuestos de alquenido C₂ a C₁₀, preferiblemente un compuesto alquenido C₃.

- 15 En una forma preferida de realización de la invención, el óxido de alquileo es elegido de entre el grupo que contiene óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO) y óxido de butileno. En una forma de realización de la invención preferida de modo particular, se usan mezclas que contienen óxido de propileno.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, durante la reacción varían los monómeros M o su contenido. Por ello, el procedimiento de acuerdo con la invención permite también la introducción de un bloqueo terminal de óxido de etileno (EO).

- 20 Con el procedimiento de acuerdo con la invención también es posible la copolimerización, por ejemplo con lactonas, lactida y/o siloxanos cíclicos.

- 25 Son ejemplos de lactonas adecuadas para la copolimerización con óxidos de alquileo las lactonas sustituidas o no sustituidas con anillos de 4 o más miembros, como por ejemplo β-propiolactona, δ-valerolactona, ε-caprolactona, metil-E-caprolactona, β,β-dimetil-β-propiolactona, β-metil-β-propiolactona, α-metil-β-propiolactona, α,α-bis(clorometil)-propiolactona, metoxi-ε-caprolactona, etoxi-ε-caprolactona, ciclohexil-ε-caprolactona, fenil-E-caprolactona, bencil-ε-caprolactona, ζ-enantolactona, η-caprilolactona, α,β,γ-trimetoxi-δ-valerolactona, o β-butirolactonas, y mezclas de ellos. En una forma de realización se usa ε-caprolactona.

- 30 El por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en alcoholes, de modo particular preferiblemente elegido de entre el grupo de los polioles, en particular glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, pentaeritritol, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, así como mezclas de por lo menos dos de los compuestos citados.

- 35 Así mismo, por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en aminas, en particular aminas alifáticas y aromáticas primarias y secundarias o mezclas de ellas, de modo muy particular preferiblemente elegido de entre el grupo que contiene hexametildiamina, etilendiamina, propilendiamina, etanolamina, ortociclohexanodiamina, aminociclohexanoalquilamina, y aminas aromáticas elegidas de entre el grupo que contiene toluenodiamina (TDA), en particular isómeros 2,3 y -3,4 de TDA, así como difenilmetanodiamina (MDA) y MDA polimérica (p-MDA), melamina, y mezclas de ellas.

- 40 El compuesto Z1 activo de Zerewitinoff puede contener también varios grupos amino y/u otros grupos activos de Zerewitinoff, como por ejemplo grupos OH.

- 45 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se usan por lo menos dos compuestos Z1 activos de Zerewitinoff, en la cual por lo menos un compuesto Z1a activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, preferiblemente de los grupos indicados anteriormente, y por lo menos un compuesto Z1b activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en aminas, preferiblemente de los grupos indicados anteriormente.

En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto Z2 activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, de modo particular elegido preferiblemente de entre el grupo de alcoholes indicado para Z1.

5 En otra forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto Z2 activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en aminas, de modo particular elegido preferiblemente de entre el grupo de aminas indicadas para Z1.

10 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff es igual al por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff no corresponde al por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, por consiguiente en la etapa (i) se usa por lo menos un compuesto Z1 y entonces la alcoxilación es ejecutada así mismo con Z1. En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, primero se usa en la etapa (i) un compuesto Z1, entonces sin embargo se ejecuta la alcoxilación con una mezcla de Z1 y un segundo compuesto Z2.

15 En una forma preferida de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en la etapa (i) se aplica un vacío.

Los polieteroles que pueden ser preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden ser usados para la preparación de poliuretanos.

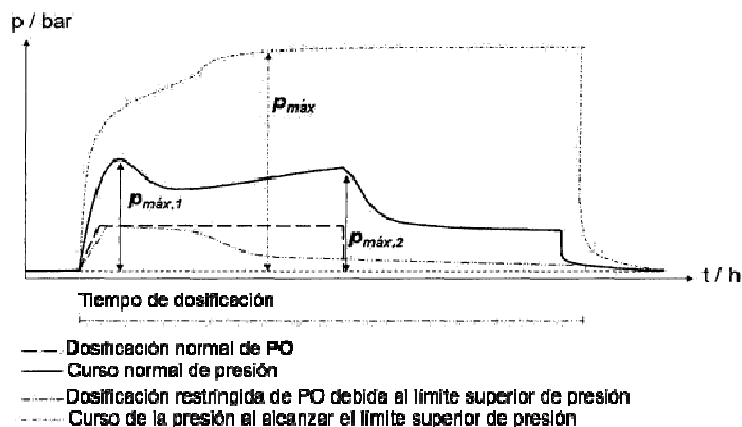
Ejemplos

20 A continuación, para la ilustración de algunos aspectos de la presente invención, se dan algunos ejemplos. En ningún caso estos deberían limitar el alcance de la invención.

25 En los ensayos, se colocaron primero en un autoclave el iniciador (alcoholes) y el catalizador, se llenó el autoclave con nitrógeno para transformarlo en inerte, entonces se calentó a 110-130 °C y entonces por varias horas mediante vacío se retiró el gas. En los ensayos con etapa (i) de activación térmica se calentó ahora el recipiente por 20 minutos a 160 °C. Después de enfriar a la temperatura deseada de reacción, se dosificó en la etapa (ii) entonces en ambos casos continuamente el óxido de propileno con agitación (velocidad de agitación 600 1/min). Una vez terminada la dosificación y la reacción del monómero, se aplicó entonces vacío al recipiente por 30 minutos y se enfrió entonces a 25 °C.

30 En la representación esquemática del curso del ensayo se presentan los perfiles de dosificación (véase la leyenda: "Dosificación de PO ...") y el curso resultante de presión. Mediante el curso de la presión es posible una declaración sobre la reactividad del catalizador: para reactividad elevada, reaccionó rápidamente el óxido de propileno y no se presentó elevada presión en el recipiente. Para baja reactividad, se acumuló el óxido de propileno y se observaron elevadas presiones. Al alcanzar un límite superior de presión dado por el diseño del autoclave, dado el caso tuvo que desviarse de una tasa constante de dosificación y restringirse la dosificación o incluso interrumpirla (líneas interrumpidas más delgadas en la representación esquemática), lo cual condujo a una prolongación del tiempo de dosificación y con ello a una reducción de la tasa de dosificación. Para cuantificar el curso de presión y poder comparar la reactividad, a continuación se indican la presión máxima alcanzada en el recipiente, así como tiempos de dosificación y promedios de tasas de dosificación resultantes.

35



Ejemplo 1) (no de la invención)

5 En un recipiente de 300 mL se colocaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,39 g de carboxilato de 1,3-dimetilimidazolío. Después de transformar en inerte, a una temperatura de reacción de 115 °C se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno. Mediante ello se alcanzó el límite superior de presión de 9,79 bar y por ello se ralentizó la dosificación. Después de un tiempo de reacción de 5 horas se obtuvieron 154 g de producto.

Número de OH: 271 mg KOH/g
 Viscosidad: 228 mPas
 $p_{m\acute{a}x} = 9,79$ bar
 10 Tiempo de dosificación: 287 minutos
 Tasa de dosificación: 0,52 g/min

Ejemplo 2a)

15 En un recipiente de 300 mL se colocaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,39 g de carboxilato de 1,3-dimetilimidazolío. Después de transformar en inerte y de una activación térmica a 160 °C se enfrió a la temperatura de reacción de 115 °C y entonces se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 5 horas se obtuvieron 166,7 g de producto.

Número de OH: 255 mg KOH/g
 Polidispersidad (GPC): 1,118
 Viscosidad: 178 mPas
 20 $p_{m\acute{a}x,1} = 3,54$ bar
 $p_{m\acute{a}x,2} = 3,16$ bar
 Tiempo de dosificación: 226 minutos
 Tasa de dosificación: 0,66 g/min

Ejemplos 2b-e)

25 Bajo condiciones análogas a las descritas en el Ejemplo 2a pudo obtenerse también un producto similar, con otros catalizadores. Estos catalizadores se diferencian del catalizador del Ejemplo 2a, sólo respecto a la sustitución 1,3 de alquilo (R1 y R2 en la fórmula (I)). En la siguiente tabla se compilan los respectivos sustituyentes así como los resultados correspondientes.

*	#2b	#2c	#2d	#2e
R1	Metilo	Etilo	n-Propilo	Isopropilo
R2	Etilo	Etilo	n-Propilo	Isopropilo
m(cat.)	0,42 g	0,47 g	0,55 g	0,55 g
Activ.	Ja	Ja	Ja	Ja
Producto	168,4 g	166,9 g	165,2 g	166,1 g
Número de OH	258	254	257	259
PDI	1,120	1,111	1,108	1,113
Visco	187	177	181	192
$p_{max,1}$	3,3	3,6	3,4	3,8
$p_{max,2}$	3,1	3,2	3,3	3,5
Tiempo	226	226	226	226

*	#2b	#2c	#2d	#2e
Tasa	0,66	0,66	0,66	0,66
*Aclaraciones: m(cat.) = masa del catalizador, Activ. = activación a 160°C por 20 minutos, Número de OHZ en mg de KOH/g, PDI = polidispersidad (GPC), Visco = Viscosidad en mPas, $p_{\max,1}$ y $p_{\max,2}$ en bar, Tiempo = Tiempo de dosificación en minutos, Tasa = Tasa de dosificación en g/min				

Ejemplo 3)

5 En un recipiente de 300 mL se colocaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,89 g de carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio. Después de la transformación en inerte y de una activación a 160 °C se mantuvo una temperatura de reacción de 160 °C y entonces se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 5 horas se obtuvieron 167,4 g de producto.

Número de OH: 277 mg KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,159

Viscosidad: 142 mPas

10 $p_{\max,1}$ = 4,06 bar

$p_{\max,2}$ = 5,38 bar

Tiempo de dosificación: 240 minutos

Tasa de dosificación: 0,62 g/min

Ejemplo 4)

15 En un recipiente de 300 mL se colocaron 20,0 g de glicerina, 7,69 g de dietilenglicol y 0,89 g de carboxilato de 1,3-dimetilimidazolio. Después de transformar en inerte y de una activación a 160 °C se enfrió una temperatura de 115 °C y entonces se dosificaron 149,63 g de óxido de propileno. Después de un tiempo de reacción de 5 horas se obtuvieron 163,2 g de producto, en lo cual aquí por evaluación de la curva de presión respecto a la caída de presión durante la reacción, dio como resultado que la reacción era realmente completa ya después de 2 horas. La presión constante fue alcanzada más claramente que en el Ejemplo 3, en el cual se requirieron todas las 5 horas para una reacción completa, porque a las elevadas temperaturas del Ejemplo 3, se descomponen parte de las especies catalíticamente activas, por la elevada carga de temperatura. Además, estas condiciones de reacción son ventajosas, porque algunos alcoholes potenciales que se usan en la alcoxilación, también se descomponen ya a una carga térmica permanente, a 160 °C.

25 Número de OH: 267 mg KOH/g

Polidispersidad (GPC): 1,125

Viscosidad: 154 mPas

$p_{\max,1}$ = 3,19 bar

$p_{\max,2}$ = 2,75 bar

30 Tiempo de dosificación: 240 minutos

Tasa de dosificación: 0,62 g/min

Los resultados analíticos de los productos obtenidos de acuerdo con este método, exhiben como producto principal los propoxilatos esperados, constituidos por glicerina y dietilenglicol. Como producto secundario característico se encuentra así mismo el propoxilato del catalizador.

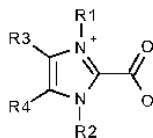
35 A modo de ejemplo, se muestra la evidencia del propoxilato formal de imidazolio mediante acoplamiento HPLC/MS:

[M]⁺ 271, 387, 445 uma

Estas masas indican propoxilatos (n = 3, 5, 6) del catión de 1,3-dimetilimidazolio.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polieteroles mediante polimerización catalítica con apertura de anillo de por lo menos un óxido de alquileo con por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff y opcionalmente por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff, en el que en una etapa (i) está presente por lo menos un compuesto (A) cíclico que contiene nitrógeno, elegido de entre el grupo consistente en compuestos con la fórmula (I)



- en la que R1 y R2 son elegidos en cada caso, independientemente uno de otro, de entre alquilo y arilo, R3 y R4 son elegidos en cada caso, independientemente uno de otro, de entre H, alquilo, arilo, o en el que R1 y R3, R3 y R4 o R2 y R4 forman un anillo, conjuntamente con por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff o una mezcla de ellos, y se calienta por un período de 5 a 30 minutos, preferiblemente 10 a 25 minutos a una temperatura en el intervalo de 140 °C a 180 °C, preferiblemente 150 °C a 170 °C, y en una etapa (ii) se ejecuta la dosificación del por lo menos un óxido de alquileo, opcionalmente en presencia de Z2.
2. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) R1 y R2 sean en cada caso grupos alquilo primarios.
3. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) R1 es un grupo alquilo primario y R2 es un grupo alquilo secundario.
4. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) R1 y R2 sean en cada caso grupos alquilo secundarios.
5. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (ii) es ejecutada justo después del final de la etapa (i).
6. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa (ii) comienza ya durante la duración de la etapa (i).
7. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura durante la reacción con el por lo menos un óxido de alquileo en la etapa (ii) al final de la etapa (i) está en el intervalo de 90 °C a 140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100 °C a 130 °C.
8. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que por lo menos un óxido de alquileo es elegido de entre el grupo consistente en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y mezclas de ellos, preferiblemente mezclas que contienen óxido de propileno.
9. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, preferiblemente elegido de entre el grupo de los polioles, en particular glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, así como mezclas de por lo menos dos de los compuestos citados.
10. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en aminas, en particular aminas alifáticas y aromáticas primarias y secundarias o mezclas de ellas, de modo particular preferiblemente elegido de entre el grupo que contiene hexametildiamina, etilendiamina, propilendiamina, etanolamina, ortociclohexanodiamina, aminociclohexanoalquilamina, y aminas aromáticas elegidas de entre el grupo que contiene toluenodiamina (TDA), en particular isómeros 2,3 y -3,4 de TDA, así como difenilmetanodiamina (MDA) y MDA polimérica (p-MDA), melamina, y mezclas de ellas.
11. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, preferiblemente elegido de entre el grupo de los polioles, en particular glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos

epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas, así como mezclas de por lo menos dos de los compuestos citados.

5 12. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en aminas, en particular aminas alifáticas y aromáticas primarias y secundarias o mezclas de ellas, de modo particular preferiblemente elegido de entre el grupo que contiene hexametildiamina, etilendiamina, propilendiamina, etanolamina, ortociclohexanodiamina, aminociclohexanoalquilamina, y aminas aromáticas elegidas de entre el grupo
10 que contiene toluenodiamina (TDA), en particular isómeros 2,3 y -3,4 de TDA, así como difenilmetanodiamina (MDA) y MDA polimérica (p-MDA), melamina, y mezclas de ellas.

13. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se usan por lo menos dos compuestos Z1 activos de Zerewitinoff, en el que por lo menos un compuesto Z1a activo de Zerewitinoff es elegido de entre el grupo consistente en alcoholes, preferiblemente elegido de entre el grupo de
15 los polioles, en particular en particular glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, dioles C₁ a C₁₈, aceite de ricino, ácidos grasos epoxidados y con anillo abierto y sus ésteres, trimetilolpropano, compuestos de azúcar como por ejemplo glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenoles, formaldehído, dialcanolaminas así como mezclas de por lo menos dos de los
20 compuestos citados, y por lo menos un compuesto Z1b activo de Zerewitinoff elegido de entre el grupo consistente en aminas, en particular aminas alifáticas y aromáticas primarias y secundarias o mezclas de ellas, de modo muy particular preferiblemente elegido de entre el grupo que contiene hexametildiamina, etilendiamina, propilendiamina, etanolamina, ortociclohexanodiamina, aminociclohexanoalquilamina, y aminas aromáticas elegidas de entre el grupo que contiene toluenodiamina (TDA), en particular isómeros 2,3 y -3,4 de TDA, así como
25 difenilmetanodiamina (MDA) y MDA polimérica (p-MDA), melamina, y mezclas de ellas.

14. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff es igual al por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff.

15. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que
30 el por lo menos un compuesto Z1 activo de Zerewitinoff no corresponde al por lo menos un compuesto Z2 activo de Zerewitinoff.

16. Procedimiento para la preparación de polieteroles de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que adicionalmente al por lo menos un óxido de alquileo, en la etapa (ii) está presente por lo menos un compuesto de lactona.