

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2008.01.21	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2007.01.30 EP 07101407	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2009.11.11	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2010.12.29 022/2011	STEPHAN BAUER	DE
	MICHAEL STÖSSER	DE
	DARIJO MIJOLOVIC	DE
	MARKUS KUMMETER	DE
	STEPHAN GÖTTKE	DE
	(74) Mandatário:	
	MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA O FABRICO DE POLIÓIS DE POLIÉTERCARBONATO**

(57) Resumo:

O OBJECTIVO DA INVENÇÃO É UM PROCESSO PARA O FABRICO DE POLIÓIS DE POLIÉTERCARBONATO, ATRAVÉS DA ADIÇÃO DE ÓXIDOS DE ALQUILENO E DIÓXIDO DE CARBONO A SUBSTÂNCIAS INICIADORAS COM FUNÇÃO H, ATRAVÉS DA UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES DMC, CARACTERIZADO PELA COLOCAÇÃO PRÉVIA NO REACTOR DE UMA OU MAIS SUBSTÂNCIAS INICIADORAS, E PELA DOSAGEM CONTÍNUA NO REACTOR DE UMA OU MAIS SUBSTÂNCIAS INICIADORAS DURANTE A REACÇÃO.

RESUMO

"PROCESSO PARA O FABRICO DE POLIÓIS DE POLIÉTERCARBONATO"

O objectivo da invenção é um processo para o fabrico de polióis de poliétercarbonato, através da adição de óxidos de alquileno e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com função H, através da utilização de catalisadores DMC, caracterizado pela colocação prévia no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras, e pela dosagem contínua no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras durante a reacção.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA O FABRICO DE POLIÓIS DE POLIÉTERCARBONATO"

O objecto da invenção é um processo para o fabrico de polióis de poliétercarbonato, através da adição de óxidos de alquileno e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com função H, através da utilização de catalisadores DMC. Os polióis de poliétercarbonato podem ser utilizados como polióis para o fabrico de poliuretanos, por exemplo para espumas, elastómeros, vedantes, revestimentos e colas. Adicionalmente, os polióis de poliétercarbonato podem ser utilizados em aplicações de polióis à base de óxido de alquileno, conhecidas do perito na especialidade, tais como formulações de agentes de lavagem e limpeza, fluidos de perfuração, aditivos combustíveis, surfactantes iónicos e não iónicos, lubrificantes, químicos de processo para o fabrico de papel, têxteis ou formulações de cosméticos. O processo aqui descrito permite a utilização de substâncias iniciadoras de baixo peso molecular para a polimerização, reduz a formação de produtos secundários indesejáveis e permite elevadas taxas de formação de dióxido de carbono em polióis de poliétercarbonato.

É conhecido o fabrico de polióis de poliétercarbonato, através da adição de óxidos de alquileno e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com função H, através da utilização de catalisadores de cianetos bimetálicos, também conhecidos por catalisadores DMC, bem como a utilização destes polióis, por exemplo, para o fabrico de poliuretanos.

O mercado tem, em geral, necessidade de alternativas mais baratas aos polióis convencionais para sistemas de

poliuretano. É do conhecimento do perito na especialidade que, por exemplo, para o fabrico de espumas de poliuretano macias, são utilizados em grande parte polióis de poliéter como componente poliol. Os polióis de poliéter são fabricados, de forma conhecida, através da adição de óxidos de alquilenos a substâncias iniciadoras com função H. Os óxidos de alquilenos mais utilizados neste caso são óxido de etileno e óxido de propileno. Sob o ponto de vista comercial, tem especial interesse a utilização de dióxido de carbono como comonomero em polimerizações de óxido de alquilenos. Uma substituição parcial, nos polióis, de óxidos de alquilenos por intermédio de dióxido de carbono, tem o potencial de reduzir significativamente os custos do fabrico de polióis.

Apesar da utilização de dióxido de carbono como comonomero na polimerização de óxidos de alquilenos ser conhecida desde os anos 60 (Inou et al., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds, Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969), as desvantagens do processo anteriormente conhecido constituíam um obstáculo à comercialização em larga escala.

Para se poder produzir polióis de poliétercarbonato capazes de concorrer economicamente e tecnicamente com os polióis existentes, devem ser evitados processos dispendiosos que consomem muita energia, que exigem alta pressão, temperaturas elevadas e longos tempos de reacção.

É conhecido do perito na especialidade que, dependendo da respectiva área de aplicação, por exemplo, em sistemas de poliuretano, os polióis a serem utilizados têm de cumprir com as características materiais necessárias, tais como

pesos moleculares, viscosidades, polidispersividades e funcionalidades.

Adicionalmente, deve ter-se em consideração, na utilização de químicos de processo tais como solventes, catalisadores ou cocatalisadores, os seus custos, mas cima de tudo, o esforço dispendido na sua separação do produto após o processo de fabrico. A separação de produtos secundários pode, por um lado, ser necessária para evitar perturbações nas reacções seguintes com, por exemplo, poliisocianatos, e por outro lado, pode ser necessária para o cumprimento de requisitos de especificações dos produtos finais. Os requisitos podem ser, por exemplo, conteúdos em componentes voláteis, metais, bases ou ácidos.

É conhecido que, durante a síntese de polióis de poliétercarbonato, se formam produtos secundários da reacção de óxidos de alquilenos com dióxido de carbono. Assim se forma, por exemplo, propilenocarbonato como produto secundário da reacção de óxido de propileno e dióxido de carbono. A formação de propilenocarbonato é indesejada, por vários motivos: o propilenocarbonato consome o monómero óxido de propileno, que é dispendioso; o propilenocarbonato pode perturbar significativamente a reacção seguinte dos polióis de poliétercarbonato com poliisocianatos, e tem, por isso, de ser separado da mistura de produtos; o propilenocarbonato é um componente volátil, e tem de ser retirado até serem atingidos os limites especificados respectivos, para que sejam cumpridos os valores limite de emissão, por exemplo, de espumas macias de poliuretano. Um processo economicamente viável para o fabrico de polióis de poliétercarbonato exige por isso que os produtos secundários sejam reduzidos e, se possível, eliminados.

A U.S 4,500,704 descreve um processo para o fabrico unicamente de policarbonatos bifuncionais (sinónimo para os polióis de poliétercarbonato aqui descritos), através da utilização de catalisadores DMC. Uma vez que não é utilizada nenhuma substância iniciadora com função H, mas são trazidos para a reacção unicamente óxidos de alquileno e dióxido de carbono, não podem ser realizadas com o processo descrito funcionalidades > 2 . Adicionalmente, o processo requer pressões entre 27,6 e 75,8 bar, pois caso contrário o rendimento será muito baixo. Os tempos de reacção de pelo menos 48 h não são economicamente viáveis.

A WO 2004/087788 descreve o fabrico de polióis de poliétercarbonato com catalisadores de cianetos multimetálicos, pela adição de agentes de transferência de cadeia, por exemplo butanol terciário, para suprimir a polidispersividade. Neste caso, são aplicados excessos molares de 10 vezes, preferencialmente 50 vezes e de modo particularmente preferencial 100 vezes, relativamente ao catalisador. A polidispersividade mais baixa descrita situou-se em 1,31. Uma vez que os agentes de transferência de cadeia enumerados se tratam unicamente de compostos de baixo peso molecular e estes, tal como descrito, não participam na reacção de dióxido de carbono ou óxidos de alquileno, eles têm que ser separados através de passos processuais suplementares, após o fabrico de polióis de poliétercarbonato. O processo descrito trata-se de um processo de alta pressão. Os exemplos para o fabrico de polióis de poliétercarbonato situaram-se entre 57,9 e 62,1 bar.

Na US 6,762,278 é descrito um processo para a copolimerização de óxidos de alquileno e dióxido de carbono

com catalisadores de cianetos multimetálicos, em que catalisadores de Zn / Co são preferidos, os quais são cristalinos e são constituídos por, pelo menos, 30% em peso de partículas com forma lamelar. O fabrico de polióis de poliétercarbonato realiza-se numa gama de temperaturas que varia de 40 - 180°C, com quantidades de catalisador de, no máximo, 1% em peso. Neste caso, o processo descrito requer pressões de 0,7 - 206,8 bar. É descrito que a taxa de formação de unidades carbonato nos polióis de poliétercarbonato depende significativamente da pressão. A partir dos exemplos, é evidente que, nestes processos, para um conteúdo de > 5% em peso de unidades carbonato nos polióis de poliétercarbonato, são necessárias pressões de pelo menos > 43,5 bar (500 psi). Se é escolhida uma pressão de 13,8 bar (200 psi), tal como no Exemplo 5, o teor de carbonato no polímero diminui significativamente para 2,6%. Daqui pode-se concluir que, de acordo com o processo descrito, ao se aspirar atingir teores de carbonato > 5% em peso no fabrico de polióis de poliétercarbonato em grande escala, seriam necessários dispendiosos equipamentos de alta pressão. Faltam informações quantitativas acerca da formação do produto secundário propilenocarbonato, bem como dos tempos de reacção.

A EP 222,453 descreve um processo para o fabrico de policarbonatos (sinónimo para os aqui descritos polióis de poliétercarbonato), através da reacção de dióxido de carbono e óxidos de alquilenos, na presença de catalisadores de cianeto bimetálico, de um ou mais sais de cationes metálicos e aniões não metálicos pelo menos bivalentes e/ou um ou mais ácidos que não contêm quaisquer iões metálicos. De preferência, são descritos catalisadores de cianeto bimetálico Zn / Co. A quantidade total de catalisador e co-catalisador corresponde a 0,01 - 15% em peso, relativamente

às quantidades de substância iniciadora. O fabrico de policarbonatos realiza-se numa gama de temperaturas entre 40 - 200°C. No processo descrito são vantajosas as condições de reacção moderadas, no que diz respeito a pressão e temperatura, as quais permitiriam a utilização de reactores standard para a síntese de polioli de poliéter. A desvantagem do processo prende-se com o surgimento de quantidades muito elevadas de propilenocarbonato. Dependendo da pressão do reactor que é utilizada, os Exemplos 1 a 9 mostram teores de propilenocarbonato de 12,8% em peso (Exemplo 1) até 30,7% em peso (Exemplo 3). O baixo teor de propilenocarbonato do Exemplo 1 está associado com a reduzida taxa de formação de dióxido de carbono, de 4,8% em mol. As elevadas quantidades de propilenocarbonato que se originam com o processo descrito, tornam-no economicamente inviável, pelas razões citadas relativas ao consumo de óxido de propileno e à separação necessária.

Foi, por isso, tarefa da presente invenção, o desenvolvimento de um processo para o fabrico de polióis de poliéter, o qual, em comparação com polióis convencionais, especialmente polióis de poliéter, seja competitivo economicamente. O processo deve ser executado de forma simples e com uma necessidade de equipamento reduzida, evitando os passos do processo dispendiosos que consomem muita energia, tais como altas pressões, temperaturas elevadas e tempos de reacção longos. Os polióis de poliétercarbonato devem apresentar boas características, relativamente à viscosidade, à polidispersividade, ao peso molecular e à possibilidade de ajuste variável de funcionalidades, consoante a sua área de intervenção. A utilização de solventes deve ser evitada e o conteúdo de catalisador DMC deve ser tão baixo quanto possível. Ao

mesmo tempo, o teor de dióxido de carbono originado na forma de unidades carbonato deve ser elevado e a formação de produto(s) secundário(s) da reacção de óxido(s) de alquilenos com dióxido de carbono deve ser tão baixa quanto possível.

De forma surpreendente, foi descoberto que, pela colocação prévia no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras e pela dosagem contínua no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras durante a reacção, podem ser fabricados, sob utilização de catalisadores DMC, polióis de poliétercarbonato com o referido apoio por intermédio da poliadição de óxidos de alquilenos e de dióxido de carbono em substâncias iniciadoras com função H, com uma funcionalidade de pelo menos 1.

O objecto da invenção é, por conseguinte, um processo para o fabrico de polióis de poliétercarbonato, através da poliadição de óxidos de alquilenos e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com uma funcionalidade de pelo menos 1, através da utilização de catalisadores DMC, caracterizado pela colocação prévia no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras, e pela dosagem contínua no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras durante a reacção.

A quantidade de uma ou mais substâncias iniciadoras, as quais durante a reacção são continuamente adicionadas no reactor, corresponde a, pelo menos, 5% em mol equivalente, preferencialmente pelo menos 20% em mol equivalente e de modo muito preferencial 40% em mol equivalente da quantidade total de substância iniciadora.

Numa forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção, a concentração de óxidos de alquileno livres na mistura de reacção, durante a reacção, é > 0 - 40% em peso, preferencialmente > 0 - 25% em peso, mais preferencialmente > 0 - 15% em peso e ainda mais preferencialmente > 0 - 10% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção.

Numa outra forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção, as extremidades das cadeias dos polióis de poliétercarbonato apresentam um bloco contendo em média pelo menos duas, preferencialmente em média três, preferencialmente em média mais do que três unidades óxido de alquileno.

A expressão "mistura de reacção" deve ser entendida como a mistura presente no reactor constituída pelos materiais utilizados e pelos produtos da reacção.

A medição da concentração de óxidos de alquileno livres na mistura de reacção pode ser realizada, por exemplo, através de sondas ATR-FTIR, uma medição de densidade, GC, GC/MS, HPLC ou outros métodos directos ou indirectos. Normalmente, no âmbito desta invenção, a medição da concentração de óxidos de alquileno livres na mistura de reacção decorre por intermédio de sondas ATR-FTIR.

É compreensível para o perito na especialidade, que para o cálculo das quantidades a aplicar de óxidos de alquileno e dióxido de carbono, são utilizados os índices respectivos das substâncias iniciadoras e do poliol de poliétercarbonato. Se, por exemplo, for utilizado um álcool com várias funções como substância iniciadora, então, o seu índice hidroxilo e o índice hidroxilo pretendido do poliol

de poliétercarbonato com ele sintetizado, servem como base para a determinação da quantidade de óxidos de alquilenos e de dióxido de carbono. Se forem utilizadas aminas como substâncias iniciadoras, então os índices amina servem como base; se forem ácidos servem os índices ácido respectivos. Para a determinação de um índice hidroxilo, amina, ou ácido é necessário conhecer a funcionalidade dos materiais medidos. Adicionalmente, é suficientemente conhecido que a funcionalidade da substância iniciadora utilizada ou a mistura de várias substâncias iniciadoras é que define a funcionalidade do respectivo poliálcool produzido por meio da alcoxilação. O mesmo se aplica aqui aos polióis de poliétercarbonato de acordo com a invenção. Uma substância iniciadora trifuncional, como por exemplo a glicerina, dá assim origem a um poliálcool de poliétercarbonato trifuncional.

No processo de acordo com a invenção, uma ou mais substâncias iniciadoras são doseadas de forma contínua e devem ser daqui em diante identificadas por S_K . Adicionalmente, uma ou mais substâncias iniciadoras são colocadas previamente no reator e devem ser daqui em diante identificadas por S_R . S_K e S_R formam em conjunto a quantidade de partida $S_G = S_K + S_R$. S_K e S_R podem ser materiais idênticos. Preferencialmente, S_K e S_R são diferentes, de modo especialmente preferido S_K e S_R são diferentes apresentando ambos, no entanto, a mesma funcionalidade, e de modo ainda mais preferido S_K e S_R são diferentes, apresentam a mesma funcionalidade e S_R é produzido através da alcoxilação de S_K . Como exemplo das estruturas de S_K e S_R especialmente preferidas, podem ser referidas a glicerina como S_K e a glicerina propoxilada como S_R . Das formas de realização anteriores é compreensível, que a quantidade molar e a funcionalidade de S_G resultam da quantidade molar do poliálcool de

poliétercarbonato a ser sintetizado. As quantidades molares de S_K e S_R resultam de S_G , em que S_G representa em cada caso 100% em mol equivalente. A fracção respectiva, a ter em conta para S_K e S_R , será determinada de acordo com o processo. Aqui, a quantidade de S_K corresponde a pelo menos 5% em mol equivalente, preferencialmente pelo menos 20% em mol equivalente e muito preferencialmente pelo menos 40% em mol equivalente de S_G .

Preferencialmente, no processo de acordo com a invenção, o teor de dióxido de carbono, formado na forma de unidades carbonato, é de 2 - 25% em peso, preferencialmente 3 - 20% em peso e de modo especialmente preferido 5 - 15% em peso, em relação às partes de moléculas constituídas por meio da reacção sem a substância(s) iniciadora(s).

A pressão total do reactor no processo de acordo com a invenção encontra-se, preferencialmente, na gama de 0 - 30 bar, preferencialmente de 1 - 15 bar e muito preferencialmente de 3 - 10 bar, e a temperatura de reacção encontra-se na gama de 60 - 150°C, preferencialmente de 70 - 140°C e muito preferencialmente de 80 - 130°C.

É do conhecimento do perito na especialidade que, para a síntese de polióis de poliéter, é frequentemente colocada previamente, em processo batch ou semi-batch, a totalidade de uma ou mais substâncias iniciadoras de uma mistura juntamente com o catalisador respectivo, e doseado um ou mais óxidos de alquilenos respectivos. Também é conhecido que os catalisadores DMC apresentam uma reactividade muito má, ou nem reagem de todo, com substâncias iniciadoras de baixo peso molecular, como água, propilenoglicol, glicerina, trimetilolpropano, dietilenoglicol e outras. Uma vez que substâncias iniciadoras de baixo peso molecular

actuaem como inibidores, são utilizadas poliéteróis ou outras substâncias iniciadoras de elevado peso molecular com função H, especialmente em processos batch ou semi-batch, nos quais a quantidade total de substância iniciadora é previamente colocada. A desvantagem deste processo é que as substâncias iniciadoras de elevado peso molecular, na maioria dos casos polióis de poliéter, têm que ser sintetizadas primeiro num passo separado.

A EP 879,259 descreve um processo no qual este problema pode ser contornado. Através de adição contínua de uma parte de pelo menos 2% em mol equivalente ou, opcionalmente, a quantidade total de substância iniciadora, podem ser utilizadas substâncias iniciadoras de baixo peso molecular para a síntese de polióis de poliéter, sem que com isto ocorra uma distribuição do peso molecular alargada. A restante parte da substância iniciadora é colocada previamente no reactor juntamente com o catalisador DMC. Preferencialmente, a substância iniciadora que é colocada previamente no reactor tem a mesma funcionalidade que a substância iniciadora de baixo peso molecular a ser adicionada. A diferença reside no facto de a substância iniciadora previamente colocada, em determinado grau, ter de ser alcoxilada para que não actue como inibidora do catalisador DMC. No processo descrito até podem ser colocados previamente produtos de uma síntese anterior (processo "heel").

É também do conhecimento do perito na especialidade que o dióxido de carbono diminui a reactividade dos catalisadores DMC. Assim, todos os processos descritos anteriormente apresentam, em comparação com polimerizações de óxidos de alquilenos sem a presença de dióxido de carbono com catalisadores DMC, tempos de reacção maiores. Ao mesmo

tempo, tal como anteriormente descrito, as substâncias iniciadoras de baixo peso molecular, em particular em processos batch e semi-batch, apresentam igualmente um efeito inibidor nos catalisadores DMC. Por isso, todos os processos até hoje conhecidos que utilizam substâncias iniciadoras com função H para a síntese de polióis de poliétercarbonato (sinónimo de policarbonatos), aplicam substâncias iniciadoras à base de polioliol de poliéter de elevado peso molecular. O uso simultâneo de comonómero de dióxido de carbono com acção inibitória e substâncias iniciadoras de baixo peso molecular, para o fabrico de polióis de poliétercarbonato foi, até à data, proibitivo. Assim, nos Exemplos da WO 2004/087788 e US 6,762,278 é utilizado unicamente um óxido de propileno à base de glicerina, com um peso molecular médio $M_w = 730$ g/mol, como substância iniciadora. A quantidade total deste polioliol de poliéter é, em todos os exemplos, colocada previamente no reactor antes da reacção. Não se segue qualquer dosagem adicional de outras substâncias iniciadoras à mistura de reacção, durante o decorrer da mesma. A US 222,453 utiliza, para todos os Exemplo descritos, um óxido de propileno à base de glicerina com um peso molecular médio $M_w = 300$ g/mol (CARADOL 555-1) como substância iniciadora. Da mesma forma, a quantidade total necessária para a síntese de polióis de poliétercarbonato é colocada previamente no reactor antes da adição de óxidos de alquilenos e dióxido de carbono.

Observou-se, de forma surpreendente, que na síntese de polióis de poliétercarbonato, não é necessário colocar no reactor a totalidade da substância iniciadora S_G , a qual é necessária para a síntese do polioliol de poliétercarbonato correspondente, com o peso molecular respectivo, mas, pelo contrário, uma ou mais substâncias iniciadoras podem ser

doseadas de forma contínua (S_K), e uma ou mais substâncias iniciadoras S_G podem ser adicionadas ao reactor (S_R). É demonstrado, com o processo aqui descrito que, apesar da adição de substâncias iniciadoras de baixo peso molecular, a reacção corre bem. Foi também surpreendente que, em comparação com processos anteriores, nos quais a totalidade da quantidade de substância iniciadora S_G é colocada previamente no reactor, no processo aqui descrito podem ser formadas quantidades mais elevadas de dióxido de carbono nos polióis de poliétercarbonato, e ao mesmo tempo, a formação de produtos secundários da reacção de óxidos de alquilenos e dióxido de carbono é reduzida.

Aqui são tidas em consideração as restantes vantagens referidas na EP 879,259, e que são originadas por uma adição contínua de uma ou mais substâncias iniciadoras (aqui S_K), como por exemplo, uma utilização eficiente do reactor, a utilização de substâncias iniciadoras de baixo peso molecular, pequenas distribuições de pesos moleculares, etc. A variante de processo descrita na EP 879,259, na qual nenhuma substância iniciadora é previamente colocada no reactor e, em vez disso, são utilizados solventes como o toluol, não é considerada privilegiada para o processo de acordo com a invenção. A introdução de solventes iria exigir a sua separação do produto, o que, segundo o objectivo da invenção, deve ser evitado.

Os polióis de poliétercarbonato, fabricados de acordo com a invenção, formados através da adição de óxidos de alquilenos e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com função H, com uma funcionalidade de pelo menos 1, sob utilização de catalisadores DMC, caracterizam-se por compreenderem um conteúdo de dióxido de carbono constituído na forma de

unidades carbonato, de pelo menos 2 - 25% em peso, preferencialmente 3 - 20% em peso e ainda mais preferencialmente 5 - 15% em peso, relativamente à parte da molécula, sem substância(s) iniciadora(s), formada por meio da reacção.

Aqui, o conteúdo de dióxido de carbono constituído é relativo à parte da molécula formada por meio da reacção, do respectivo polioliol de poliétercarbonato, sem substância(s) iniciadora(s).

O fabrico de polióis de poliéter decorre, tal como descrito, através da adição catalítica de óxidos de alquileno e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com função H. Para a concretização, a substância iniciadora ou uma mistura de pelo menos duas substâncias iniciadoras são colocadas previamente e, caso seja necessário, a água e/ou outros compostos voláteis leves são removidos. Neste caso, não se trata, tal como descrito, da quantidade total de substância iniciadora S_G , mas sim de S_R . De preferência, S_R consiste em uma ou mais misturas de pelo menos duas substâncias iniciadoras, com um peso molecular de pelo menos $M_n = 200$ g/mol e com uma funcionalidade de pelo menos 1. Em especial, S_R consiste numa mistura de pelo menos duas substâncias iniciadoras com um peso molecular de pelo menos $M_n = 300$ g/mol e com uma funcionalidade de pelo menos 1.

A remoção de água e/ou outros compostos voláteis leves, realiza-se por exemplo, por intermédio de desadsorção com nitrogénio, sob condições de pressão reduzida ou através de destilação em vácuo, a temperaturas de 50 - 200°C, preferencialmente de 80 - 160°C, mais preferencialmente de 100 - 130°C. De preferência, a destilação no processo de acordo com a invenção decorre em condições de vácuo, a

temperaturas de 100 - 130°C. Este pré-processamento de S_R , consistindo por uma ou pela mistura de pelo menos duas substâncias iniciadoras, será, daqui por diante, designado de modo simplificado por secagem.

Aqui, o catalisador pode ser já colocado em S_R ; contudo, é também possível adicionar o catalisador apenas só depois da secagem de S_R . O catalisador pode ser adicionado a uma substância iniciadora na forma de um sólido ou como suspensão concentrada. Preferencialmente, o catalisador é adicionado a uma substância iniciadora na forma de suspensão, de modo mais preferencialmente é adicionado à mesma substância iniciadora ou à mistura de substâncias iniciadoras, às quais foi anteriormente adicionado S_R . Se o catalisador for usado na forma de suspensão, a adição do mesmo deve ser realizada preferencialmente antes da secagem de S_R . Concentrações típicas de catalisador DMC na suspensão de catalisador, variam entre 2 - 50% em peso, de preferência entre 2 - 25% em peso e de modo mais preferencial entre 2 - 10% em peso, relativamente à suspensão de catalisador.

Antes da dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos, do dióxido de carbono e de S_K , o reactor pode ser inertizado ou evacuado, por intermédio de um gás de protecção, como por exemplo, o nitrogénio. O reactor é, de preferência, inertizado antes da adição de um ou vários óxidos de alquilenos, do dióxido de carbono e de S_K , através da criação múltipla alternada de vácuo seguida de lavagem com nitrogénio, para evitar reacções indesejadas de um ou vários óxidos de alquilenos com oxigénio.

A dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos, do dióxido de carbono e S_K é realizada após a secagem opcional de S_R e

da adição do catalisador de cianeto multimetálico, o qual é adicionado antes ou depois da secagem, na forma de sólido ou na forma de uma suspensão. A dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos, do dióxido de carbono e de S_K pode, em princípio, ser realizada de formas diferentes. O início da dosagem pode ocorrer a partir do vácuo, ou por meio de uma compressão prévia anteriormente escolhida. A compressão prévia preferencial tem lugar através da introdução de um gás inerte, como por exemplo, nitrogénio, em que a pressão é ajustada preferencialmente entre 10 mbar - 5 bar, preferencialmente 100 mbar - 3 bar e mais preferencialmente 500 mbar - 2 bar.

A dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos, do dióxido de carbono e de S_K pode ser realizada simultaneamente ou sequencialmente, em que a quantidade total de dióxido de carbono pode ser adicionada de uma só vez, ou ao longo do tempo da reacção. De preferência, o dióxido de carbono é doseado de uma só vez. A dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos realiza-se simultaneamente ou sequencialmente à adição do dióxido de carbono. Se forem utilizados vários óxidos de alquilenos para a síntese de polióis de poliétercarbonato, a sua adição pode ser simultânea, ou pode ser sequencial através das dosagens separadas respectivas, ou através de uma ou mais dosagens, em que são doseados pelo menos dois óxidos de alquilenos numa mistura. Através do tipo de dosagem dos óxidos de alquilenos e do dióxido de carbono, é possível sintetizar polióis de poliétercarbonato de forma estática, alternada, em bloco ou em gradiente. A dosagem de S_K pode ser simultânea ou sequencial em relação à dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos, e à dosagem do dióxido de carbono. Se S_K se tratar de uma substância iniciadora, então esta pode ser adicionada no reactor numa dosagem única e separada, ou

como mistura com um ou vários óxidos de alquilenos. Se S_K for uma substância iniciadora única, esta deverá ser preferencialmente doseada separadamente. Se S_K for mais do que uma substância iniciadora, estas podem ser doseadas como substância única, ou como mistura, ou ainda na forma de mistura com um ou vários óxidos de alquilenos. Se S_K for constituído por mais do que uma substância iniciadora, então, preferencialmente, esta não deve ser adicionada como mistura com óxidos de alquilenos, mas sim como mistura de todas as substâncias iniciadoras, através de uma dosagem no reactor. Para o processo de acordo com a invenção, independentemente do tipo de adição, é vantajoso, tal como descrito, que a concentração dos óxidos de alquilenos livres durante todo o tempo de dosagem, esteja entre 0 - 40% em peso, especialmente 0 - 25% em peso, mais especialmente 0 - 15% em peso, e ainda mais especialmente 0 - 10% em peso.

A quantidade de dióxido de carbono utilizada para a síntese de polióis de poliétercarbonato é calculada com base nos índices anteriormente descritos das substâncias iniciadoras utilizadas, no índice de hidroxilo do produto e nas taxas de formação desejadas de dióxido de carbono no poliálcool de poliétercarbonato. A quantidade de dióxido de carbono utilizada pode diferir da quantidade calculada. Preferencialmente, é utilizado um excesso de dióxido de carbono; em especial, a quantidade de dióxido de carbono é determinada por meio da pressão total nas condições da reacção.

Devido à inércia da reacção do dióxido de carbono relativamente à alcoxilação mediada por catalisadores DMC, é vantajosa a utilização de um excesso de dióxido de carbono.

Para o processo de acordo com a invenção, foi observado que a reacção conduzida a 60 - 150°C, preferencialmente a 70 - 140°C, mais preferencialmente a 80 - 130°C, e pressões de 0 - 20 bar, preferencialmente de 1 - 15 bar e mais preferencialmente de 3 - 10 bar, dá origem aos polióis de polycarbonato desejados. Se forem usadas temperaturas inferiores a 60°C, a reacção pára. Se forem usadas temperaturas superiores a 150°C, aumenta consideravelmente a formação de produtos secundários.

Numa forma de realização especial da invenção, a temperatura da reacção e a pressão total do reactor variam durante a reacção.

Depois de S_R juntamente com o catalisador de cianeto multimetálico terem sido secos e inertizados, podem ser doseados um ou vários óxidos de alquilenos, dióxido de carbono e S_K , ou a partir do vácuo, ou com uma compressão prévia ajustada, preferencialmente a partir do vácuo. A adição de dióxido de carbono pode ser feita antes, depois ou ao mesmo tempo do que a adição do óxido de alquilenos e de S_K . Aqui pode ser adicionada uma quantidade calculada de dióxido de carbono, uma quantidade superior à calculada ou uma quantidade tal de dióxido de carbono que se origina no reactor uma pressão determinada. De preferência, a dosagem do dióxido de carbono realiza-se depois do início da dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos e S_K .

Numa forma de realização especial da invenção, para activar o sistema, é primeiro adicionada a S_R e ao catalisador, uma parte da quantidade total de um ou vários óxidos de alquilenos. A quantidade de óxido de alquilenos pode variar entre 0,1 - 20%, preferencialmente 0,5 - 10% e mais

preferencialmente 1 - 5%, relativamente à quantidade total do óxido de alquilenos a adicionar.

Numa outra forma de realização especial e preferida da invenção, uma parte da quantidade total de um ou vários óxidos de alquilenos é adicionada a S_R e ao catalisador, para activar o sistema. A quantidade pode variar entre 0,1 - 20%, preferencialmente 0,5 - 10% e mais preferencialmente 1 - 5%, relativamente à quantidade total do óxido de alquilenos a adicionar. De seguida, dá-se a dosagem contínua de uma quantidade de S_K , em que esta quantidade varia entre 0,1 - 20%, preferencialmente 0,5 - 10% e mais preferencialmente 1 - 5%, relativamente à quantidade total de S_K a adicionar. Preferencialmente, a dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos não é interrompida durante a dosagem da quantidade de S_K . Apenas depois da dosagem da quantidade parcial de S_K é que o dióxido de carbono é adicionado à mistura de reacção. Preferencialmente, aqui a dosagem de S_K e de um ou vários óxidos de alquilenos não é interrompida.

Caso seja utilizado mais do que um óxido de alquilenos para a síntese dos polióis de poliétercarbonato, os óxidos de alquilenos podem ser adicionados separadamente ou na forma de mistura. É do conhecimento do perito na especialidade, que para a formação de estruturas em bloco, são necessárias dosagens separadas. Estruturas estáticas podem ser obtidas por intermédio de dosagem separada de óxidos de alquilenos individuais ou através da dosagem de misturas de óxidos de alquilenos. Adicionalmente, as combinações de tipos de estruturas diferentes num poliól de poliétercarbonato podem ser influenciadas pela forma de adição, como dosagem separada ou dosagem de misturas, e pela sequência temporal de dosagem. Além disso, na síntese de polióis de

poliétercarbonato, é possível controlar a incorporação de dióxido de carbono, nomeadamente, em que momento e a que pressão do reactor o dióxido de carbono é adicionado. Por exemplo, é possível durante uma reacção, interromper a meio todas as dosagens, deixar a reagir as quantidades de óxidos de alquilenos e dióxido de carbono presentes no reactor, ou removê-las por intermédio da aplicação de vácuo, e de seguida retomar a reacção ou com um, ou com vários ou com misturas de vários óxidos de alquilenos, sem adicionar mais dióxido de carbono. Preferencialmente, antes de retirar, por meio da criação de vácuo, o dióxido de carbono e o(s) resto(s) de óxido de alquilenos, a quantidade total de S_K já se encontra doseada, uma ou mais dosagens de um ou vários óxidos de alquilenos são previamente interrompidas e as quantidades presentes no reactor de óxidos de alquilenos livres são $< 0,5\%$.

Como S_R pode ser usado, por exemplo, um óxido de polipropileno com $M_n = 600$ g/mol, que primeiro é feito reagir sob catálise com óxido de propileno e dióxido de carbono. Depois de uma determinada quantidade de óxido de propileno, dióxido de carbono e da quantidade total de monopropilenoglicol (S_K) passivo de ser doseado, é interrompida a adição de dióxido de carbono e do óxido de propileno, é controlado o sistema em relação à quantidade livre de óxido de propileno e evacuando, de forma breve, a $< 0,5\%$ de óxido de propileno livre, e, de seguida, é apenas adicionado óxido de propileno. Desta forma, obtém-se um poliálcool de poliétercarbonato, o qual contém, na parte intermédia da molécula, um bloco puro de óxido de polipropileno, seguido em ambas as extremidades da molécula por uma cadeia formada a partir de unidades de óxido de propileno e carbonato distribuídas, e que, na forma de

bloco finalizado, apresenta novamente unidades puras de óxido de propileno.

Numa forma de realização privilegiada da invenção, os polióis de poliétercarbonato têm um bloco no final da cadeia com, em média, pelo menos duas unidades de óxido de alquilenos, preferencialmente em média três, de modo muito preferencial em média mais de três. Nesta forma de realização, de modo surpreendente, a produção de produtos secundários da reacção de dióxido de carbono e óxido(s) de alquilenos é fortemente reprimida. Os blocos nas extremidades da cadeia são constituídos especialmente por unidades de óxido de propileno.

De modo preferencial, o S_R juntamente com o catalisador, é seco, inertizado e de seguida evacuado no reactor. De seguida, é doseada uma quantidade de um ou vários óxidos de alquilenos para activação do sistema. A quantidade doseada pode perfazer entre 0,1 - 20%, preferencialmente 0,5 - 10% e mais preferencialmente 1 - 5%, relativamente à quantidade total do óxido de alquilenos a dosear. A quantidade doseada para a activação pode ser constituída ou por um óxido de alquilenos, ou por vários óxidos de alquilenos doseados separadamente, ou por uma mistura de pelo menos dois óxidos de alquilenos. Preferencialmente, a quantidade é constituída por um óxido de alquilenos ou por uma mistura de pelo menos dois óxidos de alquilenos, de modo muito preferencial por um óxido de alquilenos e de um modo ainda mais preferencial por óxido de propileno. A activação do sistema é observável por uma reacção exotérmica e/ou por uma queda de pressão no reactor. É em princípio possível, logo na activação do catalisador, proceder à dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos e de dióxido de carbono. Para a activação do catalisador é aplicado, no entanto, preferencialmente,

óxido de alquilenos puro, especialmente óxido de propileno, devido ao facto de o dióxido de carbono ser conhecido por reduzir a reactividade do catalisador DMC e por o óxido de propileno na presença de catalisador DMC ser mais activo, quando comparado com outros óxidos de alquilenos.

Preferencialmente, depois da activação do catalisador procede-se primeiro à dosagem contínua de uma quantidade de S_K , em que a quantidade perfaz 0,1 - 20%, preferencialmente 0,5 - 10% e de modo mais preferencial 1 - 5%, relativamente à quantidade total do S_K a dosear. Preferencialmente, durante a dosagem da quantidade de S_K , não é interrompida a dosagem de um ou vários óxidos de alquilenos.

Somente após a dosagem da quantidade de S_K é que é adicionado à reacção o dióxido de carbono. Preferencialmente, aqui não será interrompida a dosagem de S_K e de um ou vários óxidos de alquilenos. Aqui, a quantidade total de dióxido de carbono a aplicar pode ser adicionada de uma só vez, ou regulada por uma quantidade estabelecida de fluxo. Numa outra forma de realização, o dióxido de carbono é doseado, por meio de uma válvula de controlo, com uma pressão estabelecida. Se a pressão no reactor descer abaixo da pressão estabelecida, então é doseado o dióxido de carbono necessário até ser atingida a pressão estabelecida. Preferencialmente, a quantidade aplicada de dióxido de carbono é maior do que a quantidade calculada para a taxa de formação desejada de dióxido de carbono em poliálcool de poliétercarbonato. Preferencialmente, o dióxido de carbono é doseado por intermédio de uma quantidade estabelecida de fluxo, ou por meio de uma pressão estabelecida, mais preferencialmente doseado por meio de uma pressão estabelecida. É conhecido do perito na especialidade que, dependendo do volume do reactor, da

altura de enchimento, das propriedades das fases líquidas, da composição da fase gasosa e de outros parâmetros, se obtém no reactor, para uma pressão pré-estabelecida e para uma temperatura estabelecida, uma quantidade determinada de dióxido de carbono. Isto significa que, durante a reacção, as quantidades disponíveis de dióxido de carbono, para uma pressão constante e uma temperatura constante, apesar de tudo são variáveis, na medida em que os restantes parâmetros se alteram durante a reacção.

Para o processo preferido foi demonstrado, tal como descrito, que a 60 - 150°C, preferencialmente a 70 - 140°C, mais preferencialmente a 80 - 130°C e pressões de 0 - 20 bar, preferencialmente 1 - 15 bar e mais preferencialmente 3 - 10 bar, os polióis de poliétercarbonato desejados se podem formar. Aqui, durante a reacção, tanto as temperaturas quanto as pressões podem variar ou manter-se constantes, dentro dos limites referidos. Podem ser realizados perfis de temperatura e/ou pressão, nos quais, durante a reacção, de forma faseada ou de forma contínua, a temperatura e/ou a pressão são reduzidas ou aumentadas. De igual modo, durante a reacção podem ser variadas as dosagens de um ou vários óxidos de alquilenos e dióxido de carbono, em que as dosagens são executadas, interrompidas ou as taxas de dosagem são aumentadas ou reduzidas.

Isto é de particular importância, na medida em que foi verificado de forma surpreendente que, os polióis de poliétercarbonato fabricados de acordo com a invenção podem ser sintetizados com um conteúdo particularmente baixo de produtos secundários, em que para tal, durante a reacção, seja prestada atenção ao conteúdo de óxidos de alquilenos livres. Como gamas favoráveis de concentração de óxidos de alquilenos livres, verificou-se ser 0 - 40% em peso,

preferencialmente 0 - 25% em peso, mais preferencialmente 0 - 10% em peso, relativamente à massa da fase líquida. Isto significa que, durante a síntese, se deve prestar atenção para que o limite superior referido para os óxidos de alquileno livres não seja ultrapassado. Surpreendentemente, verificou-se que concentrações demasiado elevadas de óxidos de alquileno livres originavam grandes quantidades de materiais secundários indesejados. Isto pode significar que, durante o período de dosagem, a adição de um ou vários óxidos de alquileno possa ser interrompida a meio ou ser mesmo terminada, ou que a temperatura de reacção tenha de ser aumentada, de modo a evitar a acumulação de óxidos de alquileno.

A regulação da dosagem do dióxido de carbono durante a reacção tem o efeito de manipular melhor a reacção e de não deixar acabar a reacção. Aqui aplica-se que uma grande quantidade de dióxido de carbono provoca uma pressão mais elevada e uma reacção mais lenta, e que uma pequena quantidade de dióxido de carbono provoca uma pressão mais baixa e uma reacção mais rápida.

É compreensível que, de igual modo, a dosagem de S_K possa variar, na medida em que a ou as dosagens sejam executadas, interrompidas ou a ou as taxas de dosagem sejam aumentadas ou reduzidas.

Além de mais, é claro que em processos batch ou semi-batch a ou as dosagens da quantidade total de S_K têm de ocorrer antes do final das dosagens, pois caso contrário as quantidades de S_K que não reagiram permanecem no produto e têm de ser separadas. A quantidade total de S_K tem de ser doseada no reactor antes de doseada preferencialmente 99%,

e mais preferencialmente 95% da quantidade total de um ou vários óxidos de alquilenos.

Depois de produzidos os polióis de poliétercarbonato, com base no processo de acordo com a invenção, procede-se como de costume. Aqui faz parte uma destilação para retirar os monómeros não transformados e os produtos secundários voláteis, ou, caso seja necessário, uma filtração. É possível deixar o catalisador no produto final. Para aplicações isoladas, pode também ser necessário que este seja retirado, por exemplo, por intermédio de filtração. Ao produto final são adicionados habitualmente antioxidantes.

Por ser possível com o processo aqui descrito dosear continuamente substâncias iniciadoras e com isso alcançar uma taxa elevada de fabrico de dióxido de carbono nos polióis de poliétercarbonato, e simultaneamente diminuir a formação de produtos secundários, o processo pode ser também aplicado ao fabrico contínuo de polióis de poliétercarbonato.

Daqui, numa outra forma de realização preferencial do processo de acordo com a invenção, surge um fabrico contínuo de polióis de poliétercarbonato. Nesta, num primeiro passo são previamente colocados no reactor o catalisador DMC e uma ou várias substâncias iniciadoras, em que preferencialmente as substâncias iniciadoras utilizadas apresentem um peso molecular de pelo menos $M_n = 200$ g/mol, mais preferencialmente um peso molecular de pelo menos $M_n = 300$ g/mol e uma funcionalidade de pelo menos 1. Ainda mais preferencialmente, as substâncias iniciadoras são polióis de poliétercarbonato, fabricados num processo separado, as quais correspondem ao produto.

De seguida, é activada a mistura de catalisador DMC e uma ou várias substâncias iniciadoras com um ou mais óxidos de alquilenos, preferencialmente óxido de propileno. Após a activação são doseados continuamente um ou vários óxidos de alquilenos, dióxido de carbono e substâncias iniciadoras. Preferencialmente, as substâncias iniciadoras tratam-se de compostos de reduzida massa molecular com uma funcionalidade de pelo menos 1 e com um peso molecular de $M_n < 300$ g/mol; no entanto, são também possíveis substâncias iniciadoras com um peso molecular de $M_n > 300$ g/mol. De modo a realizar um processo contínuo, o produto final é continuamente retirado do reactor. Pelo facto de juntamente com o produto final também ser retirado do reactor o catalisador DMC, este tem de ser novamente introduzido no reactor na quantidade necessária.

Um processo deste tipo para o fabrico de polióis de poliéter por meio de catalisadores DMC está descrito, por exemplo, na WO 98/03571.

Como substâncias apropriadas para o processo de acordo com a invenção, podem ser aplicados todos os compostos com átomos H activos para a alcoxilação. Os grupos activos para a alcoxilação com átomos H activos são -OH, -NH -SH e CO_2H , preferencialmente, -OH e -NH, em particular -OH.

Para as substâncias iniciadoras S_R são preferidos compostos de elevada massa molecular com pelo menos um peso molecular de $M_n = 200$ g/mol, mais preferencialmente um peso molecular de pelo menos $M_n = 300$ g/mol e uma funcionalidade de pelo menos 1. Para as substâncias S_K são preferidos compostos de reduzida massa molecular com um peso molecular inferior a $M_n = 300$ g/mol, mais preferencialmente com um peso molecular inferior a $M_n = 200$ g/mol e uma funcionalidade de

pelo menos 1. Além disso, S_K e S_R são preferencialmente diferentes, de modo especialmente preferido S_K e S_R são diferentes apresentando ambos, no entanto, a mesma funcionalidade, e de modo ainda mais preferido S_K e S_R são diferentes, apresentam a mesma funcionalidade e S_R é produzido através da alcoxilação de S_K .

Como substâncias iniciadoras apropriadas podem ser utilizadas, por exemplo, água, um ou vários polióis, uma ou várias aminas multivalentes, um ou vários tióis multivalentes, um ou vários aminoálcoois multivalentes, um ou vários tioálcoois multivalentes, polióis de poliéter, polióis de poliéster, polióis de poliésteréter, polióis de policarbonato, polietilenoimina, poliglicerina hiper-ramificada, polióis de policarbonato hiper-ramificado, polióis de poliéster hiper-ramificado, polióis de poliuretano hiper-ramificado, polyTHF®, poliéteramina (Jeffamine® da firma Huntsman Inc. LLC, Polyetheramine® D230, D400, D200, T403, T5000 da firma BASF AG), politetrahidrofuranoamina (Polytetrahydrofuranamin® 1700 da firma BASF AG), tióis de poliéter e poliacrilatois. Numa forma de realização particularmente privilegiada, podem ser utilizados como substâncias iniciadoras, óleo de rícino, o monoglicerídeo ou diglicerídeo de ácido de rícino ou monoglicerídeos de ácidos gordos. Além disso, podem ser utilizados monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos de ácidos gordos ou ésteres de ácidos gordos alquil $C_1 - C_{24}$, quimicamente modificados, em que na sua química, em média, sejam introduzidos, por molécula, pelo menos 2 grupos OH. As modificações químicas para a introdução dos grupos OH nas gorduras, óleos e seus derivados, são conhecidos pelo perito na especialidade.

Como exemplos para modificações químicas para a introdução de grupos OH em monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos ou ésteres de ácidos gordos alquil $C_1 - C_{24}$, são referidos a abertura do anel de derivados de gorduras e óleos epoxidados, tal como descrito, por exemplo, na DE 2711002, ou a hidroformilação dos derivados de gorduras e óleos, tal como descrito na WO 2004096882 ou WO 2004096883, ou outras modificações tal como descritas nas WO 2004020497, US 2003143910 ou US 2003191274. Aqui, são referidos exemplos de produtos comerciais, tais como Lupranol Balance® (firma BASF AG), tipos de Merginol® (firma Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol® (firma Cognis Deutschland GmbH & Co.KG) tipos de Soyol® (firma USSC Co.) e tipos de BiOH™ (firma Cargill Inc.). Como substâncias iniciadoras são aplicáveis todos os compostos referidos, ou como substâncias individuais ou como mistura e pelo menos dois dos compostos referidos.

Exemplos de um ou vários álcoois mono ou polivalentes apropriados como substâncias iniciadoras são: álcoois monovalentes tais como metanol, etanol, 1- e 2-propanol, 1- e 2-butanol, monoálcoois gerais $C_3 - C_{20}$ lineares ou ramificados, álcoois bivalentes tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentantandiol, 1,6-hexanodiol, dióis gerais $C_3 - C_{20}$ lineares ou ramificados; álcoois trivalentes: trimetilolpropano, glicerina, óleo de rícino; álcoois tetraivalentes: pentaeritritol; poliálcoois: sorbitol, hexitol, sacarose, amido, hidrolisado de amido, celulose, hidrolisado de celulose, gorduras e óleos hidrofuncionalizados. Como substâncias iniciadoras para o fabrico de polióis de poliétercarbonato de acordo com a invenção são aplicáveis, especialmente, álcoois com funcionalidade de 1 - 8, ou como substância isolada, ou

como mistura de pelo menos dois dos álcoois referidos. Preferencialmente, são utilizados álcoois difuncionais e/ou trifuncionais.

Exemplos de uma ou várias amins apropriadas como substâncias iniciadoras são: amoníaco, metilamina, etilamina, propilamina, isopropilamina, dimetilamina, dietilamina, morfolina, monoaminas ou diaminas gerais C3 - C18 lineares ou ramificadas de piperazina, etilenodiamina, trietilenotetramina, tetraetilenopentamina, propilenodiamina, polietilenimina com $M_w = 300$ a 5000 g/mol, isómeros de toluoldiamina, poliéteraminas ou isómeros de diaminodifenilmetano. Preferidos são etilenodiamina e isómeros de toluoldiamina.

As substâncias iniciadoras podem ser escolhidas da classe de substâncias dos polióis de poliéter, particularmente aqueles com um peso molecular M_n na gama de 106 a 10000 g/mol. Como polióis de poliéter são aplicados polióis de poliéter com pelo menos funcionalidade 1, preferencialmente funcionalidade 1 - 8, mais preferencialmente funcionalidade 1 a 3. Aqui podem-se tratar de copolímeros estáticos, copolímeros em gradientes, copolímeros alternados ou em bloco, de óxido de etileno e óxido de propileno. Polióis de poliéter apropriados, constituídos por unidades que se repetem de óxido de propileno e de óxido de etileno, são, por exemplo, as marcas Lupranol® da BASF AG. Outros óxidos de homo-polietileno apropriados são, por exemplo, as marcas Pluriol® E ou AE ou as marcas Lutensol® da BASF AG, óxidos de homo-polipropileno apropriados são, por exemplo, as marcas Pluriol® P da BASF AG, misturas apropriadas de copolímero de óxido de etileno e de óxido de propileno são, por exemplo, as marcas Pluronic® PE ou Pluriol® RPE da BASF AG.

As substâncias iniciadoras podem ser escolhidas da classe de substâncias dos polióis de poliéster, particularmente aqueles com um peso molecular M_n na gama de 200 a 10000 g/mol. São aplicados como polióis de poliéster, aqueles com pelo menos funcionalidade 2. Preferidos são polióis de poliéster constituídos por unidades de ácido e unidades de álcool alternadas. Como componente ácido são aplicados, preferencialmente, ácido succínico, ácido adípico, anidrido de ácido ftálico, ácido ftálico ou misturas dos ácidos e/ou anidridos referidos. Como componentes álcool são aplicados glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1-4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol ou misturas dos álcoois referidos. Se forem aplicados como componentes álcool polióis de poliéter bivalentes ou polivalentes, então assim se adquire polióis de poliésteréter que também podem servir como substância iniciadora no fabrico de polióis de poliétercarbonato. Preferencialmente, no fabrico de polióis de poliésteréter são aplicados polióis de poliéter com $M_n = 150$ a 2000 g/mol.

Além disso, podem ser aplicados como substância iniciadora dióis de policarbonato, particularmente aqueles com um peso molecular M_n na gama de 150 a 10000 g/mol, que, por exemplo, são fabricados por intermédio do emprego de fosgénio, dimetilcarbonato, dietilcarbonato ou difenilcarbonato e álcoois com 2 funcionalidades ou polióis de poliéster ou polióis de poliéter. Exemplos de policarbonatos encontram-se, por exemplo, no depósito EP 1359177. Podem ser aplicados como policarbonatos, por exemplo, os tipos de Desmophen® C da firma Bayer AG.

Numa outra forma de realização da invenção podem ser aplicados polióis de poliétercarbonato como substâncias iniciadoras. Especialmente, são aplicados polióis de poliétercarbonato com base no processo de acordo com a invenção. De um modo particularmente preferido, são aplicados em processos contínuos de produção de polióis de poliétercarbonato, os polióis de poliétercarbonato que correspondem em termos de peso molecular e funcionalidade ao produto. Estes polióis de poliétercarbonato aplicados como substâncias iniciadoras S_K e/ou S_R , preferencialmente S_R , são preparadas anteriormente num passo separado da reacção.

Numa outra forma de realização são aplicados, como substâncias iniciadoras, compostos monohidroxi e polihidroxi insaturados, como por exemplo álcool vinílico, álcool de alil, álcool de propargil, álcoois de viniléter, álcoois de aliléter, monohidroxiacrilatos e variantes alcoxiladas dos compostos monohidroxi e polihidroxi insaturados referidos. Aqui são referidos, por exemplo, os seguintes compostos: álcool vinílico, álcool de alil, hidroxietilacrilato, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, hidroxibutilacrilato, 2-buten-1,4-diol, 4-hidroxibutilviniléter.

Substâncias iniciadoras com função H são, preferencialmente, água, metanol, monoálcoois n-alquil C_{10} - C_{20} , glicol, propanodiol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, óleo de rícino, sorbitol, polióis de poliéter, constituídos por unidades que se repetem de óxido de polialquilenos e de óxido de poliétercarbonato. De modo particularmente preferencial são, água, glicol, propanodiol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, glicerina,

trimetilolpropano, polióis de poliéter com funcionalidades 1 a 4, constituídos por unidades que se repetem de óxido de polialquilenos e de óxido de poliétercarbonato. Os polióis de poliéter têm, preferencialmente, um peso molecular M_n na gama de 106 a 10000 g/mol e uma funcionalidade de 1 a 4, e particularmente um peso molecular M_n na gama de 106 a 5000 g/mol e uma funcionalidade de 1 a 3. De modo particularmente preferido, são aplicados em processos contínuos de produção de polióis de poliétercarbonato, os polióis de poliétercarbonato que correspondem em termos de peso molecular e funcionalidade ao produto. Estes polióis de poliétercarbonato aplicados como substâncias iniciadoras S_K e/ou S_R , preferencialmente S_R , são preparadas anteriormente num passo separado da reacção. As substâncias iniciadoras preferenciais são aplicadas, ou como substância isolada, ou como mistura de duas das substâncias referidas.

Além disso, aplicam-se preferencialmente às substâncias iniciadoras S_R , compostos de elevada massa molecular com pelo menos um peso molecular de $M_n = 200$ g/mol, mais preferencialmente pelo menos $M_n = 300$ g/mol e uma funcionalidade de pelo menos 1. Aqui são particularmente preferidos polióis de poliéter, óleo de rícino e polióis de poliétercarbonato. Em especial, estes polióis de poliéter, e polióis de poliétercarbonato possuem um peso molecular M_n na gama de 300 a 10000 g/mol e uma funcionalidade 1 a 4, e de modo muito especial um peso molecular M_n na gama de 300 a 5000 g/mol e uma funcionalidade 1 a 3.

Para as substâncias iniciadoras S_K são preferidos compostos de reduzida massa molecular, com um peso molecular inferior a $M_n = 300$ g/mol, mais preferencialmente inferior a $M_n = 200$ g/mol e uma funcionalidade de pelo menos 1. Aqui, são especialmente de referir, água, metanol, monoálcoois n-

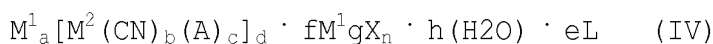
alquil $C_{10} - C_{20}$, glicol, propanodiol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, óleo de rícino e sorbitol. De modo particularmente preferencial são de referir, água, glicol, propanodiol, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, glicerina, trimetilolpropano e óleo de rícino.

Além disso, S_K e S_R são preferencialmente diferentes, de modo especialmente preferido S_K e S_R são diferentes apresentando ambos, no entanto, a mesma funcionalidade, e de modo ainda mais preferido S_K e S_R são diferentes, apresentam a mesma funcionalidade e S_R é produzido através da alcoxilação de S_K .

Como óxidos de alquilenos podem ser utilizados óxidos de alquilenos puros, misturas de óxidos de alquilenos ou misturas de óxidos de correntes de refinado tecnicamente disponíveis. Em geral, podem ser aplicados no processo de acordo com a invenção, óxidos de alquilenos com 2-24 átomos de carbono. Como exemplo, são referidos os seguintes compostos: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno. Numa forma de realização preferida da invenção, podem ser utilizados como óxidos de

alquilenos, as gorduras e os óleos mono-epoxidados ou poli-epoxidados, como monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, ou ácidos gordos epoxidados e os seus ésteres $C_1 - C_{24}$. Numa outra forma de realização preferida, podem ser utilizados como óxidos de alquilenos, epícloridrina, glicidol ou derivados de glicidol, como por exemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, alilglicidiléter. Em especial, como óxidos de alquilenos são utilizados no fabrico dos polióis de poliétercarbonato de acordo com a invenção, óxido de etileno e/ou óxido de propileno, em particular óxido de propileno.

Os catalisadores de cianeto multimetálico aplicados no fabrico de polióis de poliétercarbonato, têm preferencialmente a seguinte fórmula (IV):



em que

M^1 um ião metálico, escolhido do grupo contendo Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,

M^2 um ião metálico, escolhido do grupo contendo Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

significam, e M^1 e M^2 são iguais ou diferentes,

A um anião, escolhido do grupo contendo halogeneto, hidróxido, sulfato, carbonato, cianeto, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato ou nitrato

X um anião, escolhido do grupo contendo halogeneto, hidróxido, sulfato, carbonato, cianeto, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato ou nitrato

L um ligante misturável em água, escolhido do grupo contendo aldeídos de álcool, cetonas, éter, poliéter, éster, ureias, amidos, nitrilas e sulfetos,

significam, assim como

a, b, c, d, g e n são escolhidos, de tal modo que seja garantida a neutralidade eléctrica do composto, e

e o número de coordenação do ligante,

f um número fraccionário ou inteiro maior ou igual a 0,

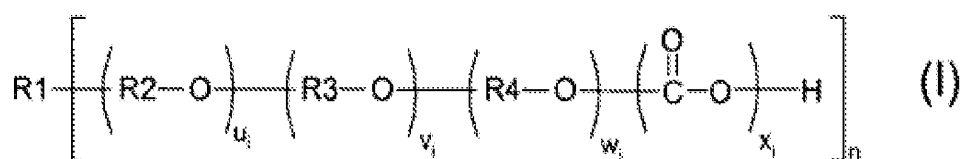
h um número fraccionário ou inteiro maior ou igual a 0, significam.

O fabrico destes compostos é feito segundo um processo geralmente conhecido, no qual se une uma solução aquosa de um sal metálico solúvel em água com uma solução aquosa de um composto hexacianometalato, especialmente um sal ou um ácido, e, no qual, antes ou depois da unificação existe um ligante solúvel em água. No fabrico de acordo com a invenção do poliál de poliétercarbonato são aplicados, preferencialmente, este tipo de catalisadores de cianeto multimetálico, nos quais, como composto hexacianometalato, é usado o ácido respectivo.

Os polióis de poliétercarbonato fabricados de acordo com a invenção têm, dependendo da substância iniciadora S_K e S_R utilizada, uma funcionalidade de pelo menos 1, preferencialmente 1 a 8, mais preferencialmente de 1 a 4 e ainda mais preferencialmente de 1 a 3.

Para as substâncias iniciadoras S_K são preferidos compostos de reduzida massa molecular com um peso molecular inferior a $M_n = 300$ g/mol, mais preferencialmente inferior a $M_n = 200$ g/mol e uma funcionalidade de pelo menos 1. Além disso, S_K e S_R são preferencialmente diferentes, de modo especialmente preferido S_K e S_R são diferentes apresentando ambos, no entanto, a mesma funcionalidade, e de modo ainda mais preferido S_K e S_R são diferentes, apresentam a mesma funcionalidade e S_R é produzido através da alcoxilação de S_K .

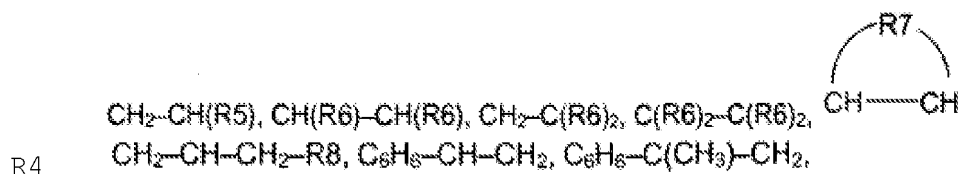
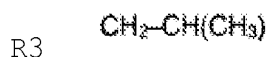
Os polióis de poliétercarbonato fabricados de acordo com a invenção possuem, preferencialmente, uma estrutura, a qual se deixa descrever pela fórmula geral (I).



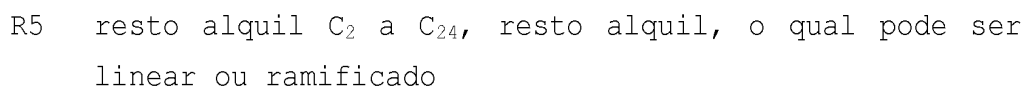
com

R1 resto de substância iniciadora sem os átomos H activos na alcoxilação, como por exemplo restos de moléculas de água, um ou vários polióis, uma ou várias aminas multivalentes, um ou vários tióis multivalentes, um ou vários aminoálcoois multivalentes, um ou vários tioálcoois multivalentes, poliéteróis, poliésteróis, poliésteréteróis, dióis de policarbonato,

polietileniminas, poliglicerinas hiper-ramificadas, polióis de policarbonato hiper-ramificados, poliésteróis hiper-ramificados, polióis de poliuretano hiper-ramificados, polyTHF®, poliéteraminas, politetrahidrofuranoaminas, tióis de poliéter, poliacrilatois, compostos monohidroxi e polihidroxi insaturados, polióis de poliétercarbonato. Além destes, restos de moléculas de óleo de rícino, monoglicerídeos ou diglicerídeos de ácido de rícino, monoglicerídeos ou diglicerídeos de ácidos gordos, monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos de ácidos gordos ou ésteres de ácidos gordos alquil $C_1 - C_{24}$, com pelo menos um grupo hidroxilo, cujo(s) grupo(s) hidroxilo foi previamente introduzido por intermédio de modificações químicas conhecidas do perito na especialidade.



restos de moléculas de gorduras ou óleos mono-epoxidados ou poli-epoxidados, como monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, restos de moléculas de ácidos gordos mono-epoxidados ou poli-epoxidados ou os seus ésteres $C_1 - C_{24}$



- R6 resto alquil C_1 a C_{24} , resto alquil, o qual pode ser linear ou ramificado
- R7 resto alquil C_3 a C_6 , resto alquil, o qual é disposto linearmente
- R8 **OH, Cl, OCH₃, OCH₂-CH₃, O-CH₂-CH=CH₂, O-CH=CH₂**

É do conhecimento do perito na especialidade, que por intermédio da reacção de óxidos de alquilenos, os quais possuem um grupo reactivo para a alcoxilação, podem actuar pontos de ramificação dentro da cadeia de polímero. Assim, pela utilização de glicidol como óxido de alquilenos, o grupo OH do glicidol cria outra cadeia polimérica, na qual unidades de óxido de alquilenos se podem adicionar. Algo semelhante acontece pela utilização de derivados de gorduras ou de óleos mono-epoxidados ou poli-epoxidados.

Além disso aplica-se

- u_i, v_i, w_i números inteiros de 0 - 400; com pelo menos um índice u_i, v_i ou $w_i \geq 4$;
- x_i número inteiro de 1 a 100; em que adicionalmente se aplica que, na fórmula geral (I), para os polióis de poliétercarbonato, não aparecem nem ligações $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ (ligação carbonato-carbonato) no interior da cadeia de polímero, nem aparecem ligações $-C(=O)-OH$. nas extremidades da cadeia.
- n número inteiro de 1 a 100, preferencialmente de 1 a 8, mais preferencialmente de 1 a 4, ainda mais preferencialmente de 1 a 3.

i número inteiro com $i=1$ a n .

Adicionalmente, são válidas para a fórmula geral (I), preferencialmente, as seguintes relações

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0,02 \text{ até } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ até } 0,75$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ até } 0,98$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = 0 \text{ até } 0,4$$

A sequência dos componentes monoméricos em cada cadeia de polímero individual 1 até n não tem restrições, exceptuando o facto de não aparecem nem ligações $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ (ligação carbonato-carbonato) no interior das cadeias de polímero, nem aparecem ligações $-C(=O)-OH$ nas extremidades de cada cadeia de polímero individual. Adicionalmente, aplica-se que as cadeias de polímeros n do poliál de poliétercarbonato podem ser compostas independentemente umas das outras. Ainda se pode aplicar que, durante a adição, nem todas, ou somente uma das cadeias de polímero n cresçam por meio de alcoxilação.

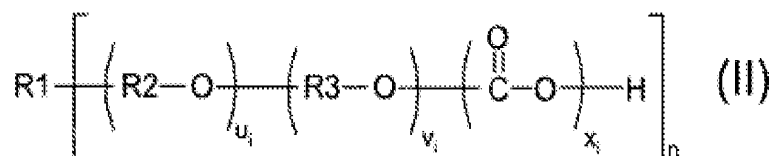
Determinado por intermédio da dosagem contínua de S_K e da colocação prévia de S_R é compreensível que, após a reacção,

estejam presentes diferentes estruturas de polióis de poliétercarbonato da fórmula geral (I) lado a lado. Isto aplica-se especialmente quando S_R não é produzido através da alcoilação de S_K e, adicionalmente, apresenta funcionalidades diferentes.

Se se aplicar na fórmula geral (I) $u, v, w \neq 0$, ou $u, v, \neq 0$ e simultaneamente $w=0$, então os diferentes componentes (R2-O), (R3-O) e (R4-O), independentemente das unidades (C(=O)-O), podem estar ligados entre si ou na forma de blocos, de alternância rígida, estáticos ou na forma de gradientes.

Numa forma de realização preferida da invenção, os polióis de poliétercarbonato da fórmula geral (I) têm, em cada extremidade da cadeia n , um bloco com, em média, pelo menos dois, preferencialmente em média pelo menos três, mais preferencialmente em média mais de três unidades de óxido de alquilenos. De modo ainda mais preferencial, os blocos na extremidade da cadeia são constituídos por unidades de óxido propileno.

São preferidos polióis de poliétercarbonato constituídos por substâncias iniciadoras, óxido de propileno e dióxido de carbono. Estes deixam-se descrever por intermédio da fórmula geral (II).



em que R1, R2 e R3 têm o mesmo significado que na fórmula (I).

Além disso aplica-se

u_i v_i números inteiros de 0 - 400; com pelo menos u_i ou $v_i \geq 4$;

x_i número inteiro de 1 a 100; em que adicionalmente se aplica que, na fórmula geral (II), para os polióis de poliétercarbonato, não aparecem nem ligações $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ (ligação carbonato-carbonato) no interior da cadeia de polímero, nem aparecem ligações $-C(=O)-OH$ nas extremidades de cada cadeia de polímero individual.

n número inteiro de 1 a 100, preferencialmente de 1 a 8, mais preferencialmente de 1 a 4, ainda mais preferencialmente de 1 a 3.

i número inteiro com $i = 1$ a n .

Adicionalmente, são válidas para a fórmula geral (II), preferencialmente, as seguintes relações

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,02 \text{ até } 0,25$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + x_i} = 0 \text{ até } 0,75$$

$$\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + x_i} = 0,2 \text{ até } 0,98$$

A sequência dos componentes monoméricos em cada cadeia de polímero individual 1 até n não tem restrições, exceptuando o facto de não aparecem nem ligações $-C(=O)-O-C(=O)-O-$

(ligação carbonato-carbonato) no interior das cadeias de polímero, nem aparecem ligações $-C(=O)-OH$ nas extremidades de cada cadeia de polímero individual. Adicionalmente, aplica-se que as cadeias de polímeros n do poliálcool de poliétercarbonato podem ser compostas independentemente umas das outras. Ainda se pode aplicar que, durante a adição, nem todas ou somente uma das cadeias de polímero n cresçam por meio de alcoxilação.

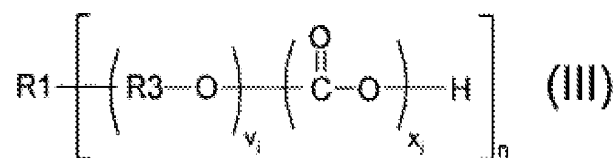
Determinado por intermédio da dosagem contínua de S_K e da colocação prévia de S_R é compreensível que, após a reacção, estejam presentes diferentes estruturas de polióis de poliétercarbonato da fórmula geral (II) lado a lado. Isto aplica-se especialmente quando S_R não é produzido através da alcoxilação de S_K e, adicionalmente, apresenta funcionalidades diferentes.

Se se aplicar na fórmula geral (II) $u_i, v_i, \neq 0$, então os diferentes componentes (R_2-O) e (R_3-O) , independentemente das unidades $(C(=O)-O)$, podem estar ligados entre si ou na forma de blocos, de alternância rígida, estáticos ou na forma de gradientes.

Numa forma de realização preferida da invenção, os polióis de poliétercarbonato da fórmula geral (II) têm em cada extremidade da cadeia n um bloco de em média pelo menos dois, preferencialmente em média pelo menos três, mais preferencialmente em média mais de três unidades de óxido de alquilenos. De modo ainda mais preferencial, os blocos na extremidade da cadeia são constituídos por unidades de óxido propileno.

São preferidos polióis de poliétercarbonato constituídos por substâncias iniciadoras, óxido de propileno e dióxido

de carbono. Estes deixam-se descrever por intermédio da fórmula geral (III).



em que R1 e R3 têm o mesmo significado que na fórmula (I).

Além disso aplica-se

v_i número inteiro de 0 - 400;

x_i número inteiro de 1 a 100; em que adicionalmente se aplica que, na fórmula geral (III), para os polióis de poliétercarbonato, não aparecem nem ligações $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ (ligação carbonato-carbonato) no interior da cadeia de polímero, nem aparecem ligações $-C(=O)-OH$ nas extremidades de cada cadeia de polímero individual.

n número inteiro de 1 a 100, preferencialmente de 1 a 8, mais preferencialmente de 1 a 4, ainda mais preferencialmente de 1 a 3.

i número inteiro com $i = 1$ a n .

Adicionalmente, são válidas para a fórmula geral (III), preferencialmente, as seguintes relações

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{v_i + x_i} = 0,02 \text{ até } 0,25$$

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{v_i + x_i} = 0,75 \text{ até } 0,98$$

A sequência dos componentes monoméricos em cada cadeia de polímero individual 1 até n não tem restrições, exceptuando o facto de não aparecem nem ligações $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ (ligação carbonato-carbonato) no interior das cadeias de polímero, nem aparecem ligações $-C(=O)-OH$ nas extremidades de cada cadeia de polímero individual. Adicionalmente, aplica-se que as cadeias de polímeros n do polioli de poliétercarbonato podem ser compostas independentemente umas das outras. Ainda se pode aplicar que, durante a adição, nem todas ou somente uma das cadeias de polímero n cresçam por meio de alcoxilação.

Determinado por intermédio da dosagem contínua de S_K e da colocação prévia de S_R é compreensível que, após a reacção, estejam presentes diferentes estruturas de polióis de poliétercarbonato da fórmula geral (III) lado a lado. Isto aplica-se especialmente quando S_R não é produzido através da alcoxilação de S_K e, adicionalmente, apresenta funcionalidades diferentes.

Surpreendentemente, por intermédio do processo de acordo com a invenção, é possível a repressão de produtos secundários da reacção de um ou vários óxidos de alquilenos e dióxido de carbono, e assim minimizar as perdas de reagente. O processo é simples e aplicável nos reactores comuns para o fabrico de polióis de poliéter.

Os polióis fabricados segundo o processo de acordo com a invenção apresentam um baixo conteúdo em produtos secundários e podem ser processados sem problema, particularmente pelo emprego de poliisocianatos para

poliuretanos, especialmente espumas macias de poliuretano. É compreensível que para aplicações de poliuretano são necessárias funcionalidades dos polióis de poliétercarbonato de pelo menos 2. Além disso, os polióis de poliétercarbonato podem ser utilizados nas aplicações de polióis à base de óxido de alquilenos, conhecidas pelo perito na especialidade, tais como formulações de agentes de lavagem e limpeza, fluidos de perfuração, aditivos combustíveis, surfactantes iónicos e não iónicos, lubrificantes, químicos de processo para o fabrico de papel, têxteis ou formulações de cosméticos. É conhecido do perito na especialidade que dependendo da área de aplicação, os polióis a serem utilizados têm de cumprir com as características materiais necessárias, tais como pesos moleculares, viscosidades, polidispersividades e funcionalidades.

Com base nos exemplos seguintes, a invenção deverá ser melhor elucidada.

ATR-FTIR (ATR = Attenuated Total Reflection) para medição online de infravermelhos:

Durante a reacção, são detectados os conteúdos em óxido de propileno livres (828 cm^{-1}), o conteúdo em carbonato no poliálcool de poliétercarbonato (1745 cm^{-1}) e o conteúdo em carbonato no poliálcool de propilenocarbonato (1814 cm^{-1}). Os integrais de superfície do número de onda introduzido servem para a determinação do conteúdo medido da respectiva espécie. Primeiro é feita uma calibração da sonda ATR-FTIR, relativa unicamente ao óxido de propileno. Por isso, o conteúdo em carbono no poliálcool de poliétercarbonato é determinado por intermédio de ^{13}C -NMR e o conteúdo em propilenocarbonato por intermédio de GC.

Análise quantitativa ^{13}C -NMR:

Para a determinação exacta do conteúdo em carbono no poliálcool de poliétercarbonato é usado ^{13}C -NMR quantitativa. Como base para a avaliação servem os sinais de carbonato na gama 150 - 160 ppm. A avaliação produz a soma de conteúdos em carbono do poliálcool de poliétercarbonato e propilenocarbonato, do produto isolado.

Com uma medição GC adicional foram determinados os conteúdos em propilenocarbonato. O conteúdo em polióis de propilenocarbonato foi determinado por intermédio da diferença entre os dados NMR e os dados GC.

Os conteúdos em carbonato nos polióis de poliétercarbonato tratam-se de conteúdos em carbonato relativamente à totalidade da molécula. Os conteúdos em carbonato relativos à parte da molécula constituída por meio da reacção foram calculados com a ajuda dos índices hidroxilo das substâncias iniciadoras S_R e S_K , assim como dos seus polióis de poliétercarbonato isolados.

A funcionalidade da substância iniciadora ou dos polióis de poliétercarbonato nos exemplos foram abreviados por F.

Como viscosidades são fornecidas viscosidades dinâmicas, as quais foram determinadas com um viscosímetro Rheo-Lab, a 25°C.

Os conteúdos em água foram determinados por intermédio do método Karl Fischer.

Os índices hidroxilo foram determinados por meio de titulação.

O peso molecular M_n e a polidispersividade P_D foram determinados por meio de cromatografia de permeação de gel (GPC), num poliestireno standard, com THF como eluente.

Exemplo 1: Fabrico de um polioli de poliétercarbonato com monopropilenoglicol como S_K e óxido de polipropileno ($M_n \sim 460$ g/mol; índice hidroxilo = 242 mgKOH/g, $F = 2$) como S_R ; $F = 2$ e bloco final de óxido de polipropileno.

Num reactor de agitação de 20 L foram secos 1950 g de um óxido de polipropileno ($M_n \sim 460$ g/mol; índice hidroxilo = 242 mgKOH/g, $F = 2$) como S_R , e 52,5 g de uma suspensão de catalisador DMC a 5,25% em peso, no mesmo óxido de polipropileno, a 130°C, durante 1 hora, em vácuo (10 mbar). O conteúdo de água foi determinado como sendo de 0,008% em peso.

De seguida, a temperatura da mistura de reacção foi reduzida para 110°C. Para a activação do catalisador, foram adicionados 200 g de óxido de propileno com 0,5 Kg/h. A activação do catalisador foi observada pela reacção exotérmica. A dosagem de óxido de propileno continuou com 0,5 Kg/h. Ao mesmo tempo, a pressão do reactor foi aumentada para 3 bar, por intermédio da adição de dióxido de carbono. A quantidade de óxido de propileno livre na fase líquida foi observada por meio da ATR-FTIR. Esta não aumentou acima de 4% em peso durante a dosagem de dióxido de carbono e óxido de propileno. Depois de a reacção estabilizar, começou a dosagem de monopropilenoglicol com 12 g/h, e a quantidade de óxido de propileno livre foi novamente observada (max. 5% em peso). Após a estabilização da reacção, a pressão do reactor foi aumentada até 8 bar, por intermédio da dosagem de dióxido de carbono (cada 20 min, cerca de 1 bar). Ao mesmo tempo, a velocidade da

dosagem do óxido de propileno foi aumentada, de forma faseada, para 3 Kg/h (cada 40 min, cerca de 0,5 Kg/h) e a velocidade da dosagem de monopropilenoglicol foi aumentada, de forma faseada, para 72 g/h (cada 40 min, cerca de 12 g/h). Aqui, as dosagens foram reguladas de forma que, para um conteúdo de óxido de propileno na mistura de reacção correspondente a 8% em peso, a dosagem de óxido de propileno e do monopropilenoglicol foram paradas, e só foram retomadas quando o conteúdo de óxido de propileno livre apresentou um valor menor do que 3% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção. Após a dosagem de 288 g de monopropilenoglicol, esta adição foi parada, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono continuaram até se atingir uma quantidade de 13,9 Kg de óxido de propileno. Seguidamente, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono foram paradas. Com o consumo dos monómeros, a pressão no reactor cai. Depois de o conteúdo de óxido de propileno livre baixar para 0,5% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção, o reactor foi deixado em repouso e brevemente esvaziado. Depois, a dosagem de óxido de propileno foi novamente começada com 1 Kg/h, e a quantidade restante de 250 g foi doseada. Após a adição do óxido de propileno, a dosagem foi parada, e o reactor foi deixado em repouso. O tempo total de reacção correspondeu a cerca de 7 h. Foi retirada uma amostra para análise do produto bruto. Seguidamente, o produto foi desadsorvido em vácuo, durante 3 h, a 150°C, o produto foi removido e estabilizado com 200 ppm de Irgastab® 1076. A quantidade total de dióxido de carbono doseado correspondeu a cerca de 2250 g. A proporção molar de S_R para S_K foi de 1,26.

Produto bruto:

Massa: 18370 g

Propilenocarbonato por GC: 3,9%

Produto isolado:

Massa: 17650 g

Propilenocarbonato por GC: < 200 ppm

Índice hidroxilo: 51,6 mgKHO/g

Viscosidade (25°C): 1412 mPa*s

GPC: $M_n = 1781$ g/mol; $P_D = 1,17$

Conteúdo de carbonato do polioli de poliétercarbonato isolado:

a) relativamente à molécula total: 8,8% em peso

b) relativamente à parte polimerizada sem substâncias iniciadoras: 10,3%

Exemplo de comparação 1 para o Exemplo 1: Fabrico de um polioli de poliétercarbonato com óxido de polipropileno ($M_n \sim 460$ g/mol; índice hidroxilo = 242 mgKOH/g, $F = 2$) como S_R ; sem adição de S_K ; $F = 2$ e bloco final de óxido de polipropileno.

Num reactor de agitação de 20 L foram secos 3755 g de um óxido de polipropileno ($M_n \sim 460$ g/mol; índice hidroxilo = 242 mgKOH/g, $F = 2$) como S_R e 48 g de uma suspensão de catalisador DMC a 5,25% em peso, no mesmo óxido de polipropileno, a 130°C, durante 1 hora, em vácuo (10 mbar). O conteúdo de água foi determinado como sendo de 0,005% em peso.

De seguida, a temperatura da mistura de reacção foi reduzida para 110°C. Para a activação do catalisador, foram adicionados 200 g de óxido de propileno com 0,5 Kg/h. A activação do catalisador foi observada pela reacção exotérmica. A dosagem de óxido de propileno continuou com 0,5 Kg/h. Ao mesmo tempo, a pressão do reactor foi

aumentada para 3 bar, por intermédio da adição de dióxido de carbono. A quantidade de óxido de propileno livre na fase líquida foi observada por meio da ATR-FTIR. Esta não aumentou acima de 5% em peso durante a dosagem de dióxido de carbono e óxido de propileno. Após a estabilização da reacção, a pressão do reactor foi aumentada até 8 bar, por intermédio da dosagem de dióxido de carbono (cada 20 min, cerca de 1 bar). Ao mesmo tempo, a velocidade da dosagem do óxido de propileno foi aumentada, de forma faseada, para 3 Kg/h (cada 40 min, cerca de 0,5 Kg/h). Aqui, as dosagens foram reguladas de forma que, para um conteúdo de óxido de propileno na mistura de reacção correspondente a 8% em peso, a dosagem de óxido de propileno foi parada, e só foi retomada quando o conteúdo de óxido de propileno livre apresentou um valor menor do que 3% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção. Após a dosagem de 11,0 Kg de óxido de propileno, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono foram paradas. Com o consumo dos monómeros, a pressão de reactor caiu. Depois de o conteúdo de óxido de propileno livre baixar para 0,5% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção, o reactor foi deixado em repouso e brevemente esvaziado. Depois, a dosagem de óxido de propileno foi novamente começada com 1 Kg/h, e a quantidade restante de 370 g foi doseada. Após a adição do óxido de propileno, a dosagem foi parada, e o reactor foi deixado em repouso. O tempo total de reacção correspondeu a cerca de 7 h. Foi retirada uma amostra para análise do produto bruto. Seguidamente, o produto foi desadsorvido em vácuo, durante 3 h, a 150°C, o produto foi removido e estabilizado com 200 ppm de Irgastab® 1076. A quantidade total de dióxido de carbono doseado correspondeu a cerca de 1900 g.

Produto bruto:

Massa: 16700 g

Propilenocarbonato por GC: 4,9%

Produto isolado:

Massa: 14930 g

Propilenocarbonato por GC: 350 ppm

Índice hidroxilo: 57,9 mgKHO/g

Viscosidade (25°C): 1043 mPa*s

GPC: $M_n = 2022$ g/mol; $P_D = 1,34$

Conteúdo de carbonato do polioli de poliétercarbonato isolado:

a) relativamente à molécula total: 7,8% em peso

b) relativamente à parte polimerizada sem substâncias iniciadoras: 10,3%

Exemplo 2: Fabrico de um polioli de poliétercarbonato com uma mistura de glicerina e dietilenoglicol (relação molar 3:1) como S_K e um óxido de polipropileno à base de glicerina-dietilenoglicol (relação molar 3:1) ($M_n \sim 1130$ g/mol; índice hidroxilo = 136 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R ; $F = 2,75$ e bloco final de óxido de polipropileno.

Num reactor de agitação de 20 L foram secos 1957 g de um óxido de polipropileno à base de glicerina-dietilenoglicol (relação molar 3:1) ($M_n \sim 1130$ g/mol; índice hidroxilo = 136 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R , e 46 g de uma suspensão de catalisador DMC a 6,0% em peso, no mesmo óxido de polipropileno, a 130°C, durante 1 hora, em vácuo (10 mbar). O conteúdo de água foi determinado como sendo de 0,009% em peso.

De seguida, a temperatura da mistura de reacção foi reduzida para 110°C. Para a activação do catalisador, foram adicionados 300 g de óxido de propileno com 0,5 Kg/h. A

activação do catalisador foi observada pela reacção exotérmica. A dosagem de óxido de propileno continuou com 0,5 Kg/h. Ao mesmo tempo, a pressão do reactor foi aumentada para 3 bar, por intermédio da adição de dióxido de carbono. A quantidade de óxido de propileno livre na fase líquida foi observada por meio da ATR-FTIR. Esta não aumentou acima de 4% em peso durante a dosagem de dióxido de carbono e óxido de propileno. Depois de a reacção estabilizar, começou a dosagem da mistura de glicerina e dietilenoglicol (relação molar 3:1) com 15 g/h, e a quantidade de óxido de propileno livre foi novamente observada (max. 6% em peso). Após a estabilização da reacção, a pressão do reactor foi aumentada até 8 bar, por intermédio da dosagem de dióxido de carbono (cada 20 min, cerca de 1 bar). Ao mesmo tempo, a velocidade da dosagem do óxido de propileno foi aumentada, de forma faseada, para 3,5 Kg/h (cada 40 min, cerca de 0,5 Kg/h) e a velocidade da dosagem da mistura de glicerina e dietilenoglicol foi aumentada, de forma faseada, para 105 g/h (cada 40 min, cerca de 15 g/h). Aqui, as dosagens foram reguladas de forma que, para um conteúdo de óxido de propileno na mistura de reacção correspondente a 8% em peso, a dosagem de óxido de propileno e da mistura de glicerina e dietilenoglicol foram paradas, e só foram retomadas quando o conteúdo de óxido de propileno livre apresentou um valor menor do que 3% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção. Após a dosagem de 380 g da mistura de glicerina e dietilenoglicol, esta adição foi parada, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono continuaram até se atingir uma quantidade de 13,8 Kg de óxido de propileno. Seguidamente, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono foram paradas. Com o consumo dos monómeros, a pressão no reactor cai. Depois de o conteúdo de óxido de propileno livre baixar para 0,5% em peso, relativamente ao

peso da mistura de reacção, o reactor foi deixado em repouso e brevemente esvaziado. Depois, a dosagem de óxido de propileno foi novamente começada com 2 Kg/h, e a quantidade restante de 335 g foi doseada. Após a adição do óxido de propileno, a dosagem foi parada, e o reactor foi deixado em repouso. O tempo total de reacção correspondeu a cerca de 7,5 h. Foi retirada uma amostra para análise do produto bruto. Seguidamente, o produto foi desadsorvido em vácuo, durante 3 h, a 150°C, o produto foi removido e estabilizado com 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. A quantidade total de dióxido de carbono doseado correspondeu a cerca de 2100 g. A proporção molar de S_R para S_K foi de 0,44.

Produto bruto:

Massa: 18210 g

Propilenocarbonato por GC: 3,9%

Produto isolado:

Massa: 17400 g

Propilenocarbonato por GC: < 200 ppm

Índice hidroxilo: 50,2 mgKHO/g

Viscosidade (25°C): 2120 mPa*s

GPC: $M_n = 1801$ g/mol; $P_D = 1,51$

Conteúdo de carbonato do polioliol de poliétercarbonato isolado:

a) relativamente à molécula total: 7,7% em peso

b) relativamente à parte polimerizada sem substâncias iniciadoras: 9,2%

Exemplo de comparação 2 para o Exemplo 2: Fabrico de um polioliol de poliétercarbonato com óxido de polipropileno à base de glicerina-dietilenoglicol (relação molar 3:1) ($M_n \sim 1130$ g/mol; índice hidroxilo = 136 mgKOH/g, $F = 2,75$) como

S_R ; sem adição de S_K ; $F = 2,75$ e bloco final de óxido de polipropileno.

Num reactor de agitação de 20 L foram secos 5960 g de um óxido de polipropileno à base de glicerina-dietilenoglicol (relação molar 3:1) ($M_n \sim 1130$ g/mol; índice hidroxilo = 136 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R , e 43 g de uma suspensão de catalisador DMC a 6,0% em peso, no mesmo óxido de polipropileno, a 130°C, durante 1 hora, em vácuo (10 mbar). O conteúdo de água foi determinado como sendo de 0,007% em peso.

De seguida, a temperatura da mistura de reacção foi reduzida para 110°C. Para a activação do catalisador, foram adicionados 300 g de óxido de propileno com 0,5 Kg/h. A activação do catalisador foi observada pela reacção exotérmica. A dosagem de óxido de propileno continuou com 0,5 Kg/h. Ao mesmo tempo, a pressão do reactor foi aumentada para 3 bar, por intermédio da adição de dióxido de carbono. A quantidade de óxido de propileno livre na fase líquida foi observada por meio da ATR-FTIR. Esta não aumentou acima de 5% em peso durante a dosagem de dióxido de carbono e óxido de propileno. Após a estabilização da reacção, a pressão do reactor foi aumentada até 8 bar, por intermédio da dosagem de dióxido de carbono (cada 20 min, cerca de 1 bar). Ao mesmo tempo, a velocidade da dosagem do óxido de propileno foi aumentada, de forma faseada, para 4 Kg/h (cada 40 min, cerca de 0,5 Kg/h). Aqui, as dosagens foram reguladas de forma que, para um conteúdo de óxido de propileno na mistura de reacção correspondente a 8% em peso, a dosagem de óxido de propileno foi parada, e só foi retomada quando o conteúdo de óxido de propileno livre apresentou um valor menor do que 3% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção. Após a dosagem de 9,4 g de

óxido de propileno, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono foram paradas. Com o consumo dos monómeros, a pressão no reactor cai. Depois de o conteúdo de óxido de propileno livre baixar para 0,5% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção, o reactor foi deixado em repouso e brevemente esvaziado. Depois, a dosagem de óxido de propileno foi novamente começada com 1 Kg/h, e a quantidade restante de 280 g foi doseada. Após a adição do óxido de propileno, a dosagem foi parada, e o reactor foi deixado em repouso. O tempo total de reacção correspondeu a cerca de 6,5 h. Foi retirada uma amostra para análise do produto bruto. Seguidamente, o produto foi desadsorvido em vácuo, durante 3 h, a 150°C, o produto foi removido e estabilizado com 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. A quantidade total de dióxido de carbono doseado correspondeu a cerca de 1750 g.

Produto bruto:

Massa: 16900 g

Propilenocarbonato por GC: 4,3%

Produto isolado:

Massa: 15400 g

Propilenocarbonato por GC: 320 ppm

Índice hidroxilo: 51,3 mgKHO/g

Viscosidade (25°C): 1481 mPa*s

GPC: $M_n = 1708$ g/mol; $P_D = 1,58$

Conteúdo de carbonato do polioliol de poliétercarbonato isolado:

a) relativamente à molécula total: 5,3% em peso

b) relativamente à parte polimerizada sem substâncias iniciadoras: 12,3%

Exemplo 3: Fabrico de um poliol de poliétercarbonato com óleo de rícino ($M_n \sim 950$ g/mol; índice hidroxilo = 162 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R e óleo de rícino como S_K ; $F = 2,75$ e bloco final de óxido de polipropileno.

Num reactor de agitação de 20 L foram secos 3936 g de um óleo de rícino ($M_n \sim 950$ g/mol; índice hidroxilo = 162 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R , e 47,5 g de uma suspensão de catalisador DMC do exemplo 2, a 130°C, durante 1 hora, em vácuo (10 mbar). O conteúdo de água foi determinado como sendo de 0,012% em peso.

De seguida, a temperatura da mistura de reacção foi reduzida para 110°C. Para a activação do catalisador, foram adicionados 300 g de óxido de propileno com 0,5 Kg/h. A activação do catalisador foi observada pela reacção exotérmica. A dosagem de óxido de propileno continuou com 0,5 Kg/h. Ao mesmo tempo, a pressão do reactor foi aumentada para 3 bar, por intermédio da adição de dióxido de carbono. A quantidade de óxido de propileno livre na fase líquida foi observada por meio da ATR-FTIR. Esta não aumentou acima de 3,5% em peso durante a dosagem de dióxido de carbono e óxido de propileno. Depois de a reacção estabilizar, começou a dosagem do óleo de rícino (S_K) com 50 g/h, e a quantidade de óxido de propileno livre foi novamente observada (max. 5% em peso). Após a estabilização da reacção, a pressão do reactor foi aumentada até 8 bar, por intermédio da dosagem de dióxido de carbono (cada 20 min, cerca de 1 bar). Ao mesmo tempo, a velocidade da dosagem do óxido de propileno foi aumentada, de forma faseada, para 3,0 Kg/h (cada 40 min, cerca de 0,5 Kg/h) e a velocidade da dosagem do óleo de rícino foi aumentada, de forma faseada, para 300 g/h (cada 40 min, cerca de 50 g/h). Aqui, as dosagens foram reguladas de forma que, para um

conteúdo de óxido de propileno na mistura de reacção correspondente a 8% em peso, a dosagem de óxido de propileno e do óleo de rícino foram paradas, e só foram retomadas quando o conteúdo de óxido de propileno livre apresentou um valor menor do que 3% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção. Após a dosagem de 1000 g de óleo de rícino, esta adição foi parada, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono continuaram até se atingir uma quantidade de 9,5 Kg de óxido de propileno. Seguidamente, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono foram paradas. Com o consumo dos monómeros, a pressão no reactor cai. Depois de o conteúdo de óxido de propileno livre baixar para 0,5% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção, o reactor foi deixado em repouso e brevemente esvaziado. Depois, a dosagem de óxido de propileno foi novamente começada com 2 Kg/h, e a quantidade restante de 356 g foi doseada. Após a adição do óxido de propileno, a dosagem foi parada, e o reactor foi deixado em repouso. O tempo total de reacção correspondeu a cerca de 5,5 h. Foi retirada uma amostra para análise do produto bruto. Seguidamente, o produto foi desadsorvido em vácuo, durante 3 h, a 150°C, o produto foi removido e estabilizado com 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. A quantidade total de dióxido de carbono doseado correspondeu a cerca de 2500 g. A proporção molar de S_R para S_K foi de 3,94.

Produto bruto:

Massa: 16050 g

Propilenocarbonato por GC: 3,0%

Produto isolado:

Massa: 15450 g

Propilenocarbonato por GC: < 200 ppm

Índice hidroxilo: 51,3 mgKHO/g

Viscosidade (25°C): 2616 mPa*s

GPC: $M_n = 2122$ g/mol; $P_D = 1,27$

Conteúdo de carbonato do polioli de poliétercarbonato isolado:

a) relativamente à molécula total: 9,4% em peso

b) relativamente à parte polimerizada sem substâncias iniciadoras: 17,5%

Exemplo de comparação 3 para o Exemplo 3: Fabrico de um polioli de poliétercarbonato com óleo de rícino ($M_n \sim 950$ g/mol; índice hidroxilo = 162 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R ; sem adição de S_K ; $F = 2,75$ e bloco final de óxido de polipropileno.

Num reactor de agitação de 20 L foram secos 4938 g de um óleo de rícino ($M_n \sim 950$ g/mol; índice hidroxilo = 162 mgKOH/g, $F = 2,75$) como S_R , e 67,5 g de uma suspensão de catalisador DMC do exemplo 2, a 130°C, durante 1 hora, em vácuo (10 mbar). O conteúdo de água foi determinado como sendo de 0,012% em peso.

De seguida, a temperatura da mistura de reacção foi reduzida para 110°C. Para a activação do catalisador, foram adicionados 300 g de óxido de propileno com 0,5 Kg/h. A activação do catalisador foi observada pela reacção exotérmica. A dosagem de óxido de propileno continuou com 0,5 Kg/h. Ao mesmo tempo, a pressão do reactor foi aumentada para 3 bar, por intermédio da adição de dióxido de carbono. A quantidade de óxido de propileno livre na fase líquida foi observada por meio da ATR-FTIR. Esta não aumentou acima de 4,0% em peso durante a dosagem de dióxido de carbono e óxido de propileno. Após a estabilização da reacção, a pressão do reactor foi aumentada até 8 bar, por intermédio da dosagem de dióxido de carbono (cada 20 min,

cerca de 1 bar). Ao mesmo tempo, a velocidade da dosagem do óxido de propileno foi aumentada, de forma faseada, para 3,0 Kg/h (cada 40 min, cerca de 0,5 Kg/h). Aqui, as dosagens foram reguladas de forma que, para um conteúdo de óxido de propileno na mistura de reacção correspondente a 8% em peso, a dosagem de óxido de propileno foi parada, e só foi retomada quando o conteúdo de óxido de propileno livre apresentou um valor menor do que 3% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção. Após a dosagem de 9,5 g de óxido de propileno, as dosagens de óxido de propileno e dióxido de carbono foram paradas. Com o consumo dos monómeros, a pressão no reactor cai. Depois de o conteúdo de óxido de propileno livre baixar para 0,5% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção, o reactor foi deixado em repouso e brevemente esvaziado. Depois, a dosagem de óxido de propileno foi novamente começada com 2 Kg/h, e a quantidade restante de 354 g foi doseada. Após a adição do óxido de propileno, a dosagem foi parada, e o reactor foi deixado em repouso. O tempo total de reacção correspondeu a cerca de 5,5 h. Foi retirada uma amostra para análise do produto bruto. Seguidamente, o produto foi desadsorvido em vácuo, durante 3 h, a 150°C, o produto foi removido e estabilizado com 4500 ppm de Irgastab® PUR 68. A quantidade total de dióxido de carbono doseado correspondeu a cerca de 2400 g.

Produto bruto:

Massa: 16020 g

Propilenocarbonato por GC: 3,5%

Produto isolado:

Massa: 15300 g

Propilenocarbonato por GC: < 200 ppm

Índice hidroxilo: 51,8 mgKHO/g

Viscosidade (25°C): 2472 mPa*s

GPC: $M_n = 2033$ g/mol; $P_D = 1,30$

Conteúdo de carbonato do poliol de poliétercarbonato isolado:

a) relativamente à molécula total: 8,9% em peso

b) relativamente à parte polimerizada sem substâncias iniciadoras: 16,8%

Lisboa, 25 de Janeiro de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o fabrico de polióis de poliétercarbonato, através da adição de óxidos de alquileno e dióxido de carbono a substâncias iniciadoras com função H, através da utilização de catalisadores DMC, caracterizado pela colocação prévia no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras, e pela dosagem contínua no reactor de uma ou mais substâncias iniciadoras durante a reacção; aqui, a quantidade de uma ou mais substâncias iniciadoras, as quais durante a reacção são adicionadas no doseamento do reactor, é de pelo menos 20% em mol equivalente da quantidade total da substância iniciadora.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a substância iniciadora colocada previamente no reactor, e a substância iniciadora adicionada continuamente no doseamento do reactor, durante a reacção, são iguais.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a substância iniciadora colocada previamente no reactor e a substância iniciadora adicionada continuamente no doseamento do reactor, durante a reacção, são diferentes.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a substância iniciadora colocada previamente no reactor é um produto da reacção da substância iniciadora com óxidos de alquileno, a qual é adicionada continuamente no doseamento do reactor, durante a reacção.
5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a quantidade de uma ou várias substâncias iniciadoras

adicionadas continuamente no doseamento do reactor, durante a reacção, é preferencialmente de 40% em mol equivalente da quantidade total da substância iniciadora.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração dos óxidos de alquilenos livres, durante a reacção, na mistura de reacção, é > 0 - 40% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração dos óxidos de alquilenos livres, durante a reacção, na mistura de reacção, é > 0 - 25% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração dos óxidos de alquilenos livres, durante a reacção, na mistura de reacção, é > 0 - 15% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a concentração dos óxidos de alquilenos livres, durante a reacção, na mistura de reacção, é > 0 - 10% em peso, relativamente ao peso da mistura de reacção.
10. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os polióis de poliétercarbonato apresentam um conteúdo de dióxido de carbono constituído na forma de unidades carbonato, de 2 - 25% em peso, relativamente à parte da molécula, sem substância iniciadora, formada por meio da reacção.
11. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os polióis de poliétercarbonato apresentam um conteúdo

de dióxido de carbono constituído na forma de unidades carbonato, de 3 - 20% em peso, relativamente à parte da molécula, sem substância iniciadora, formada por meio da reacção.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os polióis de poliétercarbonato apresentam um conteúdo de dióxido de carbono constituído na forma de unidades carbonato, de 5 - 15% em peso, relativamente à parte da molécula, sem substância iniciadora, formada por meio da reacção.
13. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os polióis de poliétercarbonato apresentam, no final da cadeia de poliol de poliétercarbonato, um bloco com, em média, pelo menos duas unidades de óxido de alquileno.
14. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os polióis de poliétercarbonato apresentam, no final da cadeia de poliol de poliétercarbonato, um bloco com, em média, pelo menos três unidades de óxido de alquileno.

Lisboa, 25 de Janeiro de 2011