

(11) Número de Publicação: **PT 1477508 E**

(51) Classificação Internacional:

C08G 64/30 (2007.10) **C08G 18/44** (2007.10)
C08G 63/64 (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2004.04.30**

(30) Prioridade(s): **2003.05.12 DE 10321149**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.11.17**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.04.23**
122/2008

(73) Titular(es):

BAYER MATERIALSCIENCE AG
51368 LEVERKUSEN

DE

(72) Inventor(es):

STEFFEN HOFACKER DR.

DE

(74) Mandatário:

MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA
AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **ACETILACETONATO DE ITÉRBIO(III) COMO CATALISADOR NO FABRICO DE
POLIOIS DE OLIGO-CARBONATOS ALIFÁTICOS**

(57) Resumo:

Resumo

**Acetilacetonato de itérbio(III) como catalisador no fabrico
de polióis de oligo-carbonatos alifáticos**

A presente invenção refere-se à utilização de acetilacetonato de itérbio(III) como catalisador para o fabrico de polióis de oligo-carbonatos alifáticos por reacção de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos.

Descrição**Acetilacetonato de itérbio(III) como catalisador no fabrico de polióis de oligo-carbonatos alifáticos**

A invenção refere-se à utilização de acetilacetonato de itérbio(III) como catalisador no fabrico de polióis de oligo-carbonatos alifáticos por reacção de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos.

Os polióis de oligo-carbonatos são percursos importantes, por exemplo no fabrico de plásticos, vernizes e colas. São utilizados, por ex., em reacções com isocianatos, epóxidos, ésteres (cíclicos), ácidos e anidridos de ácidos (DE-A 1 955 902). Em princípio, podem ser produzidos a partir de polióis alifáticos por reacção com fosgénio (por ex. DE-A 1 595 446), ésteres bis-cloro-carboxílicos (por ex. DE-A 857 948), diaril-carbonatos (por ex. DE-A 1 01 2557), carbonatos cíclicos (por ex. DE-A 2 523 352) ou dialquil-carbonatos (por ex. WO 2003/2630).

Sabe-se que na reacção de aril-carbonatos, como o difenil-carbonato, com polióis alifáticos, como o 1,6-hexanodiol, se pode obter um rendimento razoável por deslocação do equilíbrio reacional através da simples eliminação do composto alcoólico que se liberta (por ex. fenol) (por ex. EP-A 0 533 275).

Contudo, quando se utilizam alquil-carbonatos (por ex. dimetil carbonato), utilizam-se frequentemente catalisadores para reacções de transesterificação, por ex. metais alcalinos ou alcalino-terrosos, bem como os respectivos óxidos, alcóxidos, carbonatos, boratos ou sais de ácidos orgânicos (por ex. WO 2003/2630).

Além disso, dá-se preferência ao estanho ou a compostos orgânicos de estanho, como óxido de bis(tributil-estanho),

laurato de dibutil-estanho ou óxido de dibutil-estanho (DE-A 2 523 352), bem como compostos de titânio, como butilato de titânio(IV), isopropilato de titânio(IV) ou dióxido de titânio, como catalisadores em reacções de transesterificação (por ex. EP-B 0 343 572, WO 2003/2630).

Os catalisadores de transesterificação conhecidos do estado da arte para a produção de polióis de oligo-carbonatos alifáticos por reacção de alquil-carbonatos com polióis alifáticos apresentam algumas desvantagens.

Recentemente, os compostos orgânicos de estanho foram classificados como sendo substâncias potencialmente cancerígenas para o ser humano. São, por isso, componentes indesejáveis que permanecem também nos produtos descendentes (derivados) dos polióis de oligo-carbonatos, sempre que tenham sido utilizados como catalisadores os compostos até agora preferidos, como o óxido de bis(tributil-estanho), o óxido de dibutil-estanho ou o laurato de dibutil-estanho.

Na utilização de bases fortes, como metais alcalinos ou alcalino-terrosos, ou os respectivos alcóxidos, é necessário neutralizar os produtos após a oligomerização, obrigando a um passo suplementar no processo. Por outro lado, se forem utilizados compostos de titânio como catalisadores, podem ocorrer descolorações (amarelecimento) indesejáveis do produto resultante durante o armazenamento, provocadas, entre outras razões, pela presença de compostos de Ti(III) além dos compostos de Ti(IV) e/ou pela tendência que o titânio tem para a formação de complexos.

Além deste pormenor de descoloração indesejável, na subsequente reacção dos oligo-carbonatos com terminações hidroxilo como matéria-prima para a produção de poliuretanos, os catalisadores que contêm titânio apresentam uma forte actividade relativamente aos compostos que contêm grupos isocianato. Esta característica é especialmente acentuada na

reacção dos polióis de oligo-carbonatos catalisados por titânio com (poli)isocianatos aromáticos a temperaturas elevadas, como é o caso no fabrico de elastómeros para moldagem por vazamento ou poliuretanos termoplásticos (TPU). Esta desvantagem pode ainda levar a que, devido à utilização de polióis de oligo-carbonatos que contêm titânio, o tempo de trabalho ou o tempo de reacção da mistura reacional seja de tal modo encurtado que deixa de ser possível utilizar estes polióis de oligo-carbonatos nessas áreas de aplicação. Para evitar esta desvantagem, o catalisador de transesterificação que resta no produto é em grande parte inactivado após a conclusão da síntese, obrigando a pelo menos mais um passo adicional no processo de produção.

O documento EP-B 1 091 993 apresenta a inactivação por adição de ácido fosfórico, enquanto o documento US-A 4 891 421 propõe também uma inactivação por hidrólise do composto de titânio, em que uma quantidade correspondente de água é adicionada ao produto, sendo depois eliminada do produto por destilação, na sequência da inactivação.

Além disso, com os catalisadores utilizados até agora não tem sido possível reduzir a temperatura de reacção, que geralmente se encontra entre os 150 °C e os 230 °C, para evitar em grande parte a formação de produtos secundários, como éteres ou grupos vinílicos, que podem surgir a temperaturas elevadas. Estes grupos terminais indesejáveis funcionam como bloqueadores de cadeia nas reacções de polimerização subsequentes, por ex. no caso da reacção do poliuretano com (poli)isocianatos polifuncionais, conduzindo a uma redução da densidade de reticulação, originando assim um produto com piores qualidades (por ex. resistência a solventes ou a ácidos).

Além disso, os polióis de oligo-carbonatos produzidos com ajuda dos catalisadores conhecidos do estado da arte

apresentam altos teores de grupos éter (por ex. éter metílico, éter hexílico etc.). Estes grupos éter presentes nos polióis de oligo-carbonatos fazem com que, por ex., a resistência ao ar quente dos elastómeros termoplásticos à base desses polióis de oligo-carbonatos seja insuficiente, uma vez que as ligações éter no material são quebradas nestas condições, levando à ruptura do material.

A presente invenção tinha, por isso, como objectivo, a preparação de catalisadores adequados à reacção de transesterificação de carbonatos orgânicos, em especial dialquil-carbonatos, com polióis alifáticos, para a produção de polióis de oligo-carbonatos alifáticos, que não apresentassem as desvantagens acima referidas.

Determinou-se que o acetilacetonato de itérbio(III) é um catalisador que preenche estes requisitos.

É objecto da presente invenção a utilização do acetilacetonato de itérbio(III) como catalisador de transesterificação no fabrico de polióis de oligo-carbonato alifáticos com um peso molecular numérico médio de 500 a 5000 g/mol a partir de polióis alifáticos e carbonatos orgânicos.

O catalisador utilizado de acordo com a invenção pode ser utilizado como sólido ou em solução - por ex. dissolvido num dos reagentes.

A concentração do catalisador utilizado de acordo com a invenção é de 0,01 ppm a 10000 ppm, de preferência 0,1 ppm a 5000 ppm, sendo especialmente preferido 0,1 ppm a 1000 ppm, em relação à massa total dos reagentes utilizados.

A temperatura reacional da reacção de transesterificação é de 40 °C a 250 °C, de preferência de 60 °C a 230 °C, sendo especialmente preferido de 80 °C a 210 °C.

A reacção de transesterificação pode ser realizada tanto à pressão atmosférica normal como a pressão reduzida ou aumentada, entre 10^{-3} e 103 bar.

Como carbonatos orgânicos podem utilizar-se, por ex., carbonatos de arilo, de alquilo ou de alquíleno, conhecidos por serem fáceis de produzir e pela sua boa disponibilidade. Cite-se, como exemplo: difenil carbonato (DPC), dimetil carbonato (DMC), dietil carbonato (DEC), etileno carbonato, etc.

De preferência utiliza-se o difenil carbonato, o dimetil carbonato ou o dietil carbonato. Especialmente preferidos são o difenil carbonato ou o dimetil carbonato.

Como parceiros reacionais dos carbonatos orgânicos podem utilizar-se álcoois alifáticos com 2 a 100 átomos de carbono (lineares, cílicos, ramificados, não ramificados, saturados ou insaturados) com funcionalidade $\text{OH} \geq 2$ (primário, secundário ou terciário).

Cite-se, como exemplo: etilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, 1,3-butadiol, 1,4-butadiol, 1,5-pentadiol, 1,6-hexanodiol, 2-etyl-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dimerdiol, dietilenoglicol etc.

Também se podem utilizar polióis de acordo com a invenção obtidos a partir de uma reacção de abertura do anel de uma lactona ou de um epóxido com um álcool alifático (linear, cílico, ramificado, não ramificado, saturado ou insaturado) com uma funcionalidade $\text{OH} \geq 2$ (primário, secundário ou terciário), por ex. o reagente obtido a partir da ϵ -caprolactona e 1,6-hexanodiol ou da ϵ -caprolactona e trimetilolpropano, bem como das respectivas misturas.

Por fim, podem ainda utilizar-se como reagentes misturas de diversos polióis acima mencionados.

Dá-se preferência a polióis alifáticos ou cicloalifáticos ramificados ou não ramificados, primários ou secundários, com uma funcionalidade $\text{OH} \geq 2$. Especialmente preferidos são os

polióis primários alifáticos ramificados ou não ramificados com uma funcionalidade OH ≥ 2 .

Ao utilizar-se o catalisador de acordo com a invenção, é possível prescindir da inactivação final do catalisador de transesterificação, por ex. através da adição de agentes quelantes, como por ex. ácido fosfórico, dibutilfosfato, ácido oxálico, etc., ou de agentes de precipitação, como por ex. água. Os polióis de oligo-carbonatos contendo itérbio resultantes podem ser utilizados como matéria-prima, sem mais tratamentos, por ex. no fabrico de poliuretano.

São também objecto da invenção os dióis de oligo-carbonato obtidos por transesterificação de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos na presença de acetilacetonato de itérbio(III) com peso molecular numérico médio entre 500 e 5000 g/mol e os pré-polímeros com terminações NCO obtidos a partir destes por reacção com um excesso estequiométrico de (poli)isocianatos orgânicos.

Os dióis de oligo-carbonato obtidos na presença de acetilacetonato de itérbio(III) apresentam um teor de grupos éter inferior aos dióis de oligo-carbonato obtidos na presença de catalisadores conhecidos do estado da arte. Isto influencia directamente as características dos pré-polímeros com terminações NCO produzidos a partir deles. Estes mostram uma maior estabilidade na armazenagem que os pré-polímeros obtidos a partir dos dióis de oligo-carbonatos conhecidos do estado da arte. Além disso, os elastómeros termoplásticos fabricados a partir destes dióis de oligo-carbonato apresentam uma maior resistência ao ar quente.

Demonstrou-se adicionalmente que os compostos de itérbio, em particular o acetilacetonato de itérbio(III), também podem ser utilizados de forma vantajosa na catálise de outras reacções de esterificação ou transesterificação, por exemplo no fabrico de poliésteres ou de poliacrilatos. O catalisador

pode assim manter-se presente no produto durante reacções subsequentes, já que não influencia negativamente a reacção dos polióis com os poliisocianatos.

Exemplos

Exemplo 1

Num balão de vidro redondo de 20 ml, misturou-se dimetil carbonato (3,06 g) e 1-hexanol (6,94 g) numa razão molar de 1:2 com uma quantidade constante ($5,7 \cdot 10^{-6}$ mol) de um catalisador (ver quadro 1), a tapou-se o balão, inclusivamente a saída de gases, com uma membrana de borracha natural. Sempre que o catalisador utilizado se encontrava sob a forma de um agregado sólido à temperatura ambiente, foi dissolvido num dos reagentes. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C durante seis horas, com agitação. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, procedeu-se à análise do espectro do produto com um cromatógrafo gasoso, eventualmente associada a análises de espectrometria de massa. Os produtos da reacção, nomeadamente metil-hexilcarbonato ou dihexilcarbonato, que podiam ser tomados como medida da actividade do catalisador de transesterificação utilizado, foram quantificados por integração (análise integral) dos respectivos cromatogramas gasosos. Os resultados da avaliação da actividade são apresentados no quadro 1.

Quadro 1

Catalisadores utilizados e Teores dos produtos de reacção				
N.º	Catalisador	Teor de metil-hexil-	Teor de dihexilcarbonato [%]	Soma dos teores [% de área]

		carbonato [% de área]	de área]	
1	sem catalisador	4,0	0,1	4,1
2	Óxido de dibutil- estanho	5,1	0,2	5,3
3	Laurato de dibutil- estanho	3,4	0,1	3,5
4	Óxido de bis- (tributil- estanho)	3,7	0,0	3,7
5	Isopropilato de titânio (IV)	1,9	0,0	1,9
6	Carbonato de magnésio	2,1	0,1	2,2
7	Acetilaceto- nato de itérbio (III)	23,5	5,3	28,8

Exemplo 2

Num balão de vidro redondo de 20 ml, misturou-se dimetil carbonato (4,15 g) e 1,6-hexanodiol (5,85 g) com uma quantidade constante ($5,7 \cdot 10^{-6}$ mol) de um catalisador (ver quadro 2), a tapou-se o balão, inclusivamente a saída de gases, com uma membrana de borracha natural. A razão molar do dimetil carbonato com o 1,6-hexanodiol foi escolhida de modo

a obter-se, para a reacção completa, um diol de oligo-carbonato alifático com uma massa molar média de 2000 g/mol. Sempre que o catalisador utilizado se encontrava sob a forma de um agregado sólido à temperatura ambiente, foi dissolvido num dos reagentes. A mistura reacional foi aquecida a 80 °C durante seis horas, com agitação. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, começou-se por identificar por cromatografia gasosa e espectrometria de massa os teores dos produtos de reacção esperados (por ex. monoéster, diéster, polióis de oligo-carbonato), que pudessem ser utilizados como medida da actividade do catalisador de transesterificação utilizado, e, em seguida, procedeu-se à sua quantificação por integração dos respectivos cromatogramas gasosos. Os resultados da avaliação da actividade são apresentados no quadro 2.

Quadro 2

Catalisadores utilizados e Teores dos produtos de reacção		
N.º	Catalisador	Teor de produtos da reacção [% de área]
1	sem catalisador	4,8
2	Óxido de dibutil-estanho	8,3
3	Laurato de dibutil-estanho	3,3
4	Óxido de bis-(tributil-estanho)	3,9
5	Isopropilato de titânio(IV)	1,6
6	Carbonato de magnésio	4,5
7	Acetilacetonato de	37,6

	itérbio(III)	
--	--------------	--

Exemplo 3

Produção de um diol de oligo-carbonato alifático com acetilacetonato de itérbio(III)

Num reactor de alta pressão de 5 l com coluna de destilação, agitador e alimentação, colocou-se 1759 g de 1,6-hexanodiol com 0,02 g de acetilacetonato de itérbio(III). Estabeleceu-se uma atmosfera de azoto à pressão de 2 bar e aqueceu-se a 160°C. Em seguida, adicionou-se 1245,5 g de dimetil carbonato ao longo de 3 h, tempo durante o qual a pressão aumentou para 3,9 bar. A temperatura reaccional foi então elevada até 185°C e a mistura reaccional foi agitada durante 1h. Por fim, adicionou-se mais 1245,5 g de dimetil carbonato ao longo de 3 h, tempo durante o qual a pressão aumentou para 7,5 bar. Após o final da adição, agitou-se a mistura durante mais 2 h, tendo a pressão aumentado para 8,2 bar. Durante todo o processo de transesterificação, as aberturas para a coluna de destilação e para a alimentação estiveram sempre abertas, de modo que o metanol que se formava pudesse ser destilado juntamente com o dimetil carbonato. Por fim, libertou-se a pressão da mistura reaccional ao longo de 15 minutos até se atingir a pressão normal, a temperatura foi reduzida até 150°C e prosseguiu-se com a destilação durante mais uma hora a essa temperatura. Em seguida, a pressão foi reduzida até 10 mbar para eliminar o excesso de dimetil carbonato e metanol, bem como para desproteger (activar) os grupos OH terminais. Após duas horas, a temperatura foi por fim elevada ao longo de 1 h até atingir os 180°C, tendo sido mantida essa temperatura durante mais 4 h. O diol de oligo-carbonato resultante apresentou um número de OH de 5 mg KOH/g.

A mistura reaccional foi arejada, colocada a reagir com 185 g de 1,6-hexanodiol e aquecida a 180°C à pressão normal durante 6 h. Por fim, a pressão foi reduzida até 10 mbar à temperatura de 180°C durante 6 h.

Depois de arejar e arrefecer a mistura reaccional até à temperatura ambiente, obteve-se um diol de oligo-carbonato incolor, semelhante a cera, com as seguintes características: Mn = 2000 g/mol; número de OH = 56,5 mg KOH/g; teor de éter metílico: <0,1% em peso; viscosidade: 2800 mPas a 75°C

Exemplo 4 (comparação)

Produção de um diol de oligo-carbonato alifático com utilização de um dos catalisadores conhecidos do estado da arte

Num reactor de alta pressão de 5 l com coluna de destilação, agitador e alimentação, colocou-se 1759 g de 1,6-hexanodiol com 0,02 g de isopropilato de titânio(IV). Estabeleceu-se uma atmosfera de azoto à pressão de 2 bar e aqueceu-se a 160°C. Em seguida, adicionou-se 622,75 g de dimetil carbonato ao longo de 1 h, tempo durante o qual a pressão aumentou para 3,9 bar. Depois, aumentou-se a temperatura reaccional para 180°C e adicionou-se mais 622,75 g de dimetil carbonato ao longo de 1h. Por fim, adicionou-se mais 1245,5 g de dimetil carbonato ao longo de 2 h a 185°C, tempo durante o qual a pressão aumentou para 7,5 bar. Após completar a adição, a mistura foi agitada durante mais uma hora a esta temperatura. Durante todo o processo de transesterificação, as aberturas para a coluna de destilação e para a alimentação estiveram sempre abertas, de modo que o metanol que se formava pudesse ser destilado juntamente com o dimetil carbonato. Por fim, libertou-se a pressão da mistura reaccional ao longo de 15

minutos até se atingir a pressão normal, a temperatura foi reduzida até 160°C e prosseguiu-se com a destilação durante mais uma hora a essa temperatura. Em seguida, a pressão foi reduzida até 15 mbar para eliminar o excesso de metanol e dimetil carbonato, bem como para desproteger (activar) os grupos OH terminais. Após 4 h de destilação sob estas condições, arejou-se a mistura reaccional. O diol de oligo-carbonato resultante tinha um número de OH de 116 mg KOH/g. A mistura reaccional foi então colocada a reagir com 60 g de dimetil carbonato e aquecida a 185°C à pressão de 2,6 bar durante 6 h.

Por fim, a pressão foi reduzida até 15 mbar à temperatura de 185°C durante 8 h. Depois do arejamento e do tratamento do produto da reacção com 0,04 g de dibutilfosfato como desactivador do catalisador, bem como do arrefecimento da mistura reaccional até à temperatura ambiente, obteve-se um diol de oligo-carbonato incolor, semelhante a cera, com as seguintes características $M_n = 2000$ g/mol; número de OH = 56,5 mg KOH/g; teor de éter metílico: 3,8% em peso; viscosidade: 2600 mPas a 75°C

O teor em éter do diol de oligo-carbonato obtido no exemplo 3 é claramente menor que o do diol de oligo-carbonato obtido no exemplo 4. Isto influencia directamente a resistência ao ar quente dos elastómeros termoplásticos fabricados a partir deste polióis.

Exemplo 5

Utilização do diol de oligo-carbonato alifático do exemplo 3 como matéria-prima no fabrico de um pré-polímero de poliuretano

Num balão de três tubuladuras de 250 ml equipado com agitador e condensador de refluxo, colocou-se 50,24 g de diisocianato de difenilmetano-4,4' a 80°C e adicionou-se lentamente sob atmosfera de azoto 99,76 g do diol de oligo-carbonato alifático do exemplo 3 aquecido a 80°C (razão equivalente isocianato/poliol = 1,00: 0,25). Depois da adição completa, agitou-se durante 30 minutos.

Obteve-se um pré-polímero de poliuretano líquido, muito viscoso, com as seguintes características: Teor de NCO: 8,50% em peso; viscosidade: 6560 mPas @ 70°C.

Por fim, o pré-polímero foi conservado a 80°C durante mais 72 h, ao fim das quais se verificou de novo a viscosidade e o teor de NCO.

Após armazenagem, obteve-se um produto líquido com as seguintes características: Teor de NCO: 8,40% em peso; viscosidade: 6980 mPas @ 70°C (corresponde a um aumento de viscosidade de 6,4%);

Exemplo 6 (comparação)

Utilização do diol de oligo-carbonato alifático do exemplo 4 como matéria-prima no fabrico de um pré-polímero de poliuretano

Num balão de três tubuladuras de 250 ml equipado com agitador e condensador de refluxo, colocou-se 50,24 g de diisocianato de difenilmetano-4,4' a 80°C e adicionou-se lentamente sob atmosfera de azoto 99,76 g do diol de oligo-carbonato alifático do exemplo 4 aquecido a 80°C (razão equivalente isocianato/poliol = 1,00: 0,25). Depois da adição completa, agitou-se durante 30 minutos.

Obteve-se um pré-polímero de poliuretano líquido, muito viscoso, com as seguintes características: Teor de NCO: 8,5% em peso; viscosidade: 5700 mPas @ 70°C.

Por fim, o pré-polímero foi conservado a 80°C durante mais 72 h, ao fim das quais se verificou de novo a viscosidade e o teor de NCO. Após armazenagem, obteve-se um produto sólido (gelificado).

Como se pode concluir a partir da comparação das viscosidades dos produtos dos exemplos 5 e 6, a viscosidade do pré-polímero do exemplo 6 aumenta de tal forma com a armazenagem que passa à forma de gel, ao passo que o aumento de viscosidade no exemplo 5 se mantém 6,4% abaixo do valor crítico de 20%.

Deste modo, torna-se claro que os polióis de oligocarbonatos alifáticos produzidos com recurso ao catalisador de acordo com a invenção, acetilacetonato de itérbio(III), apresentam uma actividade em relação à conversão de (poli)isocianatos em (poli)uretanos claramente menor, e por isso vantajosa, que aqueles que foram produzidos com o auxílio dos catalisadores conhecidos do estado da arte, apesar destes terem sido "inactivados" num passo adicional.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

A lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor, não sendo parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente referidos na descrição

- DE 1955902 A **[0002]**
- DE 1595446 A **[0002]**
- DE 857948 A **[0002]**
- DE 1012557 A **[0002]**
- DE 2523352 A **[0002] [0005]**
- WO 20032630 A **[0002] [0004] [0005]**
- EP 0533275 A **[0003]**
- EP 0343572 B **[0005]**
- EP 1091993 B **[0010]**
- US 4891421 A **[0010]**

Lisboa, 11/06/2008

Reivindicações

1. Utilização do acetilacetonato de itérbio(III) como catalisador de transesterificação para o fabrico de polióis de oligo-carbonato alifáticos com um peso molecular numérico médio de 500 a 5000 g/mol a partir de polióis alifáticos e carbonatos orgânicos.
2. Utilização, de acordo com a Reivindicação n.º 1, **caracterizada por** se utilizar como carbonato orgânico o dimetil carbonato e/ou dietil carbonato e/ou difenilcarbonato.
3. Utilização, de acordo com a Reivindicação n.º 2, **caracterizada por** se utilizar como carbonato orgânico o dimetil carbonato.
4. Utilização, de acordo com a Reivindicação n.º 1, **caracterizada por** se utilizar como poliol alifático dióis e/ou trióis e/ou aductos de abertura de anel de um diol alifático em conjunto com uma lactona ou um epóxido.
5. Utilização, de acordo com a Reivindicação n.º 4, **caracterizada por** se utilizar 1,6-hexanodiol e/ou o produto da abertura do anel do 1,6-hexanodiol e ϵ -caprolactona e/ou misturas dos mesmos.
6. Utilização, de acordo com a Reivindicação n.º 1, **caracterizada por** a concentração do catalisador ser de 0,01 ppm até 10000 ppm, em relação à massa dos aductos utilizados.
7. Utilização, de acordo com a Reivindicação n.º 1, **caracterizada por** o teor de éter metílico nos polióis de

oligo-carbonato alifáticos resultantes ser inferior ou igual a 0,2% em peso.

8. Dióis de oligo-carbonato com um peso molecular numérico médio entre 500 e 5000 g/mol, obtidos por transesterificação de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos na presença de acetilacetonato de itérbio(III).

9. Pré-polímero com terminações NCO obtido por reacção de um excesso estequiométrico de (poli)isocianatos orgânicos com os dióis de oligo-carbonato de acordo com a Reivindicação n.º 8.

Lisboa, 11/06/2008