

(11) Número de Publicação: **PT 1632512 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/44 (2007.10) **C08G 18/10** (2007.10)
C08G 64/30 (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2005.08.23	(73) Titular(es): BAYER MATERIALSCIENCE AG 51368 LEVERKUSEN DE
(30) Prioridade(s): 2004.09.04 DE 102004042843	
(43) Data de publicação do pedido: 2006.03.08	(72) Inventor(es): STEFFEN HOFACKER DR. DE
(45) Data e BPI da concessão: 2008.09.24 231/2008	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ACETILACETONATOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO**"ACETILACETONATOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO"**

A presente invenção refere-se à utilização de acetilacetonatos metálicos à base de metais da ordem 39, 57, 59 a 69 ou 71, da tabela periódica dos elementos segundo Mendeleiev (PSE), para a preparação de polióis oligocarbonato alifáticos por meio de transesterificação de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos.

DESCRIÇÃO**"ACETILACETONATOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DE
TRANSESTERIFICAÇÃO"**

Descrição

A presente invenção refere-se a um processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos com um peso molecular médio de 500 a 5.000 g/mol, por meio de transesterificação de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos, utilizando-se como catalisadores acetilacetatonatos metálicos e como polióis alifáticos apenas polióis alifáticos, de cadeia ramificada ou não ramificada, exclusivamente primários, com uma funcionalidade $\text{OH} \geq 2$.

Os polióis de oligocarbonatos são produtos precursores importantes, por exemplo na preparação de plásticos, vernizes e colas. Reagem, p.ex., com isocianatos, epóxidos, ésteres (cíclicos), ácidos ou anidridos de ácidos (DE-A 1 955 902). Podem ser preparados principalmente a partir de polióis alifáticos, por meio de reacção com fosgénio (p.ex. DE-A 1 595 446), ésteres do ácido bis-clorocarboxílico (p.ex. DE-A 857948), diarilcarbonatos (p.ex. DE-A 101 255 57), carbonatos cíclicos (p.ex. DE-A 2 523 352) ou dialquilcarbonatos (p.ex. WO 2003/002630).

Sabe-se que, durante a reacção de arilcarbonatos tais como difenilcarbonato, com polióis alifáticos como 1,6-hexanodiol é possível conseguir uma reacção suficiente apenas por meio da remoção do composto alcoólico que se liberta (p.ex. fenol), no sentido de um equilíbrio da reacção. (p.ex. EP-A 0 533 275). Se forem utilizados apenas alquilcarbonatos (p.ex. dimetilcarbonato) são

frequentemente utilizados catalisadores de transesterificação, p.ex. metais alcalinos ou alcalino-terrosos, bem como respectivos óxidos, alcóxidos, carbonatos, boratos ou sais de ácidos orgânicos (p.ex. WO 2003/002630).

Para além disso, são utilizados preferencialmente compostos de estanho ou estanho-orgânicos, como óxido bis(tributilestanho), laurato de dibutilestanho ou então óxido de dibutilestanho (DE-A 2 523 352), bem como compostos de titânio, como tetrabutylato de titânio, tetraisopropilato de titânio ou dióxido de titânio como catalisadores de transesterificação (p.ex. EP-B 0 343 572, WO 2003/002630).

Os catalisadores de transesterificação conhecidos no estado da técnica, para a preparação de polióis de oligocarbonatos alifáticos, por meio de reacção de alquilcarbonatos com polióis alifáticos, apresentam, porém, algumas desvantagens. Recentemente, os compostos estanho-orgânicos foram identificados como potenciais agentes cancerígenos em humanos. Portanto, são componentes indesejados, que permanecem nos produtos secundários dos polióis de oligocarbonatos, pelo que até hoje são utilizados preferencialmente compostos como óxido de bis(tributilestanho), óxido de dibutilestanho ou laurato de dibutilestanho como catalisadores.

No caso da utilização de bases fortes, como metais alcalinos ou alcalino-terrosos ou respectivos alcóxidos, é necessário, após uma oligomerização com êxito, neutralizar os produtos numa etapa adicional do processo. Se, pelo contrário, forem utilizados compostos Ti como

catalisadores, podem ocorrer colorações indesejadas (amarelecimento) durante a armazenagem do produto resultante, o que, entre outros aspectos, pode ser provocado pela presença de compostos de Ti(III) em conjunto com compostos de Ti(IV) e/ou pela tendência para a formação de complexos do titânio.

A par da tendência indesejada para a coloração, os catalisadores com titânio apresentam, durante a continuação da reacção dos oligocarbonatos terminados em hidroxilo como matéria-prima para o poliuretano, uma elevada actividade em comparação com os compostos com grupos isocianato. É especialmente evidente esta característica durante a reacção dos polióis de oligocarbonatos catalisados com titânio, com (poli)isocianatos aromáticos a elevada temperatura, como é o caso, por exemplo, durante a preparação de elastómeros para moldagem ou poliuretanos termoplásticos (TPU). Esta desvantagem pode provocar, devido à utilização de polióis de oligocarbonatos com titânio, o encurtamento do tempo de trabalho ou tempo de reacção da mistura reaccional de tal modo que impossibilite a utilização destes polióis de oligocarbonatos neste âmbito de aplicação. Para evitar esta desvantagem, o catalisador de transesterificação que fica no produto é inactivado o mais possível, em pelo menos uma etapa de produção adicional.

A EP-B 1 091 993 divulga a inactivação por meio de adição de ácido fosfórico, enquanto a US-A 4 891 421 propõe uma inactivação também por meio de hidrólise dos compostos de titânio, em que a quantidade correspondente de água é adicionada ao produto e, após uma desactivação com êxito, é novamente removida do produto por destilação.

Além disso, nunca foi possível, com os catalisadores utilizados até hoje, baixar a temperatura de reacção, normalmente entre 150°C e 230°C, a fim de impedir a formação de produtos secundários tais como éteres ou grupos vinilo, que podem ser gerados a temperaturas elevadas. Os grupos finais desejados fazem de separadores de cadeia para as seguintes reacções de polimerização, p.ex. no caso da reacção de poliuretano com (poli)isocianatos polifuncionais, provoca uma diminuição da densidade da reticulação e consequentemente uma diminuição das características do produto (p.ex. resistência aos solventes ou ácidos).

Para além disso, os polióis de oligocarbonatos, preparados com ajuda dos catalisadores conhecidos do estado da técnica, apresentam um elevado teor de grupos éter (p.ex. éter metílico, éter hexílico). Estes grupos éter, nos polióis de oligocarbonatos, conduzem porém a uma insuficiente resistência ao ar quente dos elastómeros para moldagem à base destes polióis de oligocarbonatos, porque as ligações éter no material são cindidas nestas condições e conduzem, assim, a uma insuficiência do material.

No pedido de patente alemã, não publicado, nº 10321149.7 são descritos acetilacetatonatos de itérbio como catalisadores eficazes para a transesterificação, para a preparação de polióis de oligocarbonatos alifáticos.

No pedido de patente alemã não publicado nº 102004031600.6 (corresp. WO2006EP002787) é igualmente descrita uma transesterificação deste género para a preparação de polióis de oligocarbonatos alifáticos, no entanto são empregues como polióis alifáticos polióis alifáticos

ramificados ou não ramificados, com uma funcionalidade OH ≥ 2 , que não são exclusivamente polióis primários.

O objectivo da presente invenção consiste agora em encontrar outros catalisadores adequados para a transesterificação de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos para a preparação de polióis de oligocarbonatos alifáticos.

Descobriu-se agora que os compostos de acetilacetonato dos metais ítrio, praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e/ou lutécio, de preferência ítrio, samário, térbio, disprósio, hólmio e/ou érbio são catalisadores desse tipo.

O objecto da presente invenção consiste assim num processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos com um peso molecular médio de 500 a 5.000 g/mol, de carbonatos orgânicos com polióis alifáticos, utilizando-se como catalisadores acetilacetonatos metálicos à base dos metais ítrio, praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e/ou lutécio, de preferência ítrio, samário, térbio, disprósio, hólmio e/ou érbio.

São preferidos os metais dos compostos de acetilacetonato no nível de oxidação +III. É especialmente preferido como catalisador o acetilacetonato de ítrio(III).

Os acetilacetonatos utilizados de acordo com a presente invenção tanto podem ser utilizados no processo em estado sólido como em solução, p.ex. dissolvidos num educto.

A sua concentração situa-se entre 0,01 ppm a 10000 ppm, de preferência 0,1 ppm a 5000 ppm, com especial preferência

0,1 ppm a 1000 ppm, relativamente à totalidade da massa do educto utilizado.

No processo de acordo com a presente invenção tanto pode ser utilizado um acetilacetato metálico como também uma mistura de vários acetilacetatos metálicos como catalisador.

A temperatura de reacção durante a reacção de transesterificação é tipicamente 40°C a 250°C, de preferência 60°C a 230°C, com especial preferência 80°C a 210°C.

A reacção de transesterificação tanto pode ser efectuada à pressão atmosférica como a pressão reduzida ou alta pressão, entre 10⁻³ a 103 bar.

As proporções escolhidas de carbonato orgânico para polióis alifáticos é determinada de acordo com o peso molecular que se deseja atingir do poliolcarbonato entre 500 a 5.000 g/mol. Como carbonato orgânico pode-se utilizar p.ex. arilcarbonato, alquilcarbonato ou alquilenocarbonato, conhecidos pela sua facilidade de preparação e de disponibilidade. Podem-se citar como exemplos: Difenilcarbonato (DPC), Dimetilcarbonato (DMC), Dietilcarbonato (DEC), Etilenocarbonato, etc.

De preferência são utilizados difenilcarbonato, dimetilcarbonato ou dietilcarbonato. São especialmente preferidos difenilcarbonato ou dimetilcarbonato.

Como parceiro da reacção do carbonato orgânico podem ser utilizados álcoois alifáticos primários com 2 a 100 átomos de carbono (ramificados, não ramificados, saturados ou insaturados) com uma funcionalidade OH \geq 2.

De preferência, a funcionalidade hidroxilo destes polióis é, no máximo, de 10, com especial preferência no máximo 6, o mais preferido é no máximo 3.

Podem-se citar como exemplos: Etilenoglicol, 1,3-propilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, trimetilolpropano, pentaeritrite, dimerdiol, dietilenoglicol.

Do mesmo modo, podem ser utilizados polióis primários que podem ser obtidos a partir de uma reacção de abertura do anel de uma lactona ou epóxido com um álcool alifático (ramificado, não ramificado, saturado ou insaturado) com uma funcionalidade $\text{OH} \geq 2$, p.ex. o aducto de ϵ -caprolactona e 1,6 hexanodiol ou ϵ -caprolactona e trimetilolpropano, bem como respectivas misturas.

Finalmente, podem ser também utilizadas misturas dos diferentes polióis mencionados como eductos. São utilizados polióis alifáticos, ramificados ou não ramificados, primários, com uma funcionalidade $\text{OH} \geq 2$. No caso da utilização dos acetilacetatos presentemente descritos, pode-se prescindir de uma desactivação subsequente do catalisador de transesterificação por meio de, p.ex., adição de um agente quelante como, p.ex. ácido fosfórico, dibutilfosfato, ácido oxálico, etc. ou agentes precipitantes como p.ex. água. Os polióis de oligocarbonatos contendo acetilacetato metálico resultantes são, assim, adequados como matéria-prima para o fabrico de poliuretanos, sem mais tratamentos.

Os polióis de oligocarbonatos obtidos segundo o processo presentemente descrito apresentam um teor de grupos éter

mais baixo do que os dióis de oligocarbonatos preparados com catalisadores do estado da técnica. Este facto tem efeito imediato nas propriedades dos produtos secundários preparados a partir destes, tais como pré-polímeros terminados em NCO. Estes apresentam uma melhor estabilidade ao armazenamento do que os pré-polímeros preparados com os dióis de oligocarbonatos preparados de acordo com o estado da técnica. Além disso, os elastómeros de moldagem preparados a partir destes dióis de oligocarbonato apresentam uma elevada resistência ao ar quente.

Os catalisadores podem permanecer no produto durante as reacções seguintes uma vez que não afectam negativamente a reacção dos polióis com poliisocianatos.

Exemplos

Os teores de NCO descritos nos exemplos seguintes foram aferidos numa avaliação tripla de acordo com a norma DIN EN ISO 11909. As viscosidades foram determinadas de acordo com a norma DIN EN ISO 3219, com ajuda do aparelho Roto Visco® da Haake, Karlsruhe, Alemanha.

Os teores de compostos indicados nos exemplos 2 e 3, que possuem grupos metiléter terminais, ao contrário do composto alvo hidroxifuncional teórico, foram verificados por meio de análise $^1\text{H-NMR}$ e avaliação integral dos sinais correspondentes. O teor indicado pode ser encarado como fracção do composto indicado em relação a 1 mol do composto alvo teórico com dois grupos hidroxilo terminais.

Exemplo 1

Num balão de vidro de gargalo redondo, de 20 ml, foram misturados dimetilcarbonato (3,06 g) e 1-hexanol (6,94 g)

numa proporção molar 1:2, em conjunto com uma quantidade constante ($5,7 \cdot 10^{-6}$ mol) de um catalisador (consultar quadro 1) e tapados com uma divisória de borracha natural, com escape para gases. Caso o catalisador utilizado estiver em estado agregado sólido à temperatura ambiente, este tem de ser previamente dissolvido num educto. Sob agitação, aqueceu-se a mistura reaccional durante seis horas a 80°C . Após o arrefecimento à temperatura ambiente, procedeu-se a uma análise do espectro do produto por meio de cromatografia gasosa, eventualmente acoplada a análises de espectrometria de massa. O teor dos produtos da reacção, nomeadamente como metil-hexil-carbonato ou di-hexilcarbonato, que podem ser usados como escala da actividade do catalisador de transesterificação utilizado, foi quantificado por meio de avaliação integral do cromatograma gasoso respectivo. Os resultados destas pesquisas de actividade encontram-se indicados no quadro 1.

Quadro 1 catalisadores utilizados e teores dos produtos da reacção

N.º	Catalisador	Teor de metil-hexil-carbonato [% superfície]	Teor em di-hexilcarbonato [% superfície]	Soma dos Teores [% superfície]
1	Sem catalisador	4,0	0,1	4,1
2	Óxido de dibutilestanho	5,1	0,2	5,3
3	Laurato de dibutilestanho	3,4	0,1	3,5

4	Óxido de bis(tributilest anho)	3,7	0,0	3,7
5	Tetraaisopropila to de titânio	1,9	0,0	1,9
6	Carbonato de magnésio	2,1	0,1	2,2
7	Acetilacetonato de escandio(III)	6,0	0,3	6,3
8	Acetilacetonato de ítrio(III)	29,4	13,5	42,9
9	Acetilacetonato de lantano(III)	13,7	1,2	14,9
10	Acetilacetonato de cério(III)	0,8	0,0	0,8
11	Acetilacetonato de praseodímio(III)	23,3	4,7	28,0
12	Acetilacetonato de neodímio(III)	19,5	2,9	22,4
13	Acetilacetonato de samário(III)	27,4	8,7	36,1

14	Acetilacetonato de gadolínio(III)	25,9	6,4	32,3
----	---	------	-----	------

(continuação)

N.º	Catalisador	Teor de metil-hexil-carbonato [% superfície]	Teor em di-hexilcarbonato [superfície %]	Soma dos Teores [superfície %]
15	Acetilacetonato de térbio(III)	27,6	8,5	36,1
16	Acetilacetonato de disprósio(III)	27,5	7,9	35,4
17	Acetilacetonato de hólmio(III)	28,5	8,2	36,7
18	Acetilacetonato de érbio(III)	28,3	9,0	37,3
19	Acetilacetonato de tulio(III)	24,8	6,5	31,3

20	Acetilacetato de lutécio(III)	26,9	7,3	34,2

Tal como é evidente a partir das experiências anteriores, os acetilacetatos metálicos utilizados de acordo com a presente invenção são muito adequados como catalisadores de transesterificação para a preparação de polióis de oligocarbonatos. As experiências n.º 7 e 10 revelam ainda que nem todos os acetilacetatos de metais de transição são adequados para a catálise da transesterificação.

Exemplo 2

Preparação de um diol de um oligocarbonato alifático com acetilacetato de ítrio(III)

Num reactor sob pressão de 5 l com destilação, agitador e recipiente receptor foram colocados 1759 g de 1,6-hexanodiol com 0,02 g de acetilacetato de ítrio(III). Aplicou-se uma pressão de azoto de 2 bar e aqueceu-se a 160°C. Em seguida doseou-se, no espaço de 3 h, 1.245,5 g de dimetilcarbonato, aumentando simultaneamente a pressão para 3,9 bar. Em seguida aumentou-se a temperatura de reacção para 185°C e agitou-se a mistura reaccional durante 1 h. Finalmente doseou-se no espaço de 3 h mais 1.245,5 g de dimetilcarbonato, aumentando a pressão para 7,5 bar. Após adição com êxito prosseguiu-se a agitação durante mais 2 h, aumentando a pressão para 8,2 bar. Durante a totalidade do processo de transesterificação, a transição para a destilação e recipiente de recolha esteve sempre aberta, de modo que o metanol gerado misturado com dimetilcarbonato pôde ser removido por destilação. Finalmente, a mistura

reaccional foi deixada regressar à pressão normal no espaço de 15 minutos, a temperatura foi reduzida para 150°C e prosseguiu-se a destilação durante mais uma hora a esta temperatura. Em seguida, para a remoção de dimetilcarbonato e metanol excedentários, bem como para activação dos grupos OH finais, a pressão foi reduzida para 10 mbar. Passadas duas horas aumentou-se finalmente a temperatura no espaço de 1 h para 180°C e manteve-se durante mais 4 h. O diol de oligocarbonato resultante tinha um índice de OH de 5 mg KOH/g.

A mistura reaccional foi arejada, misturada com 185 g de 1,6-hexanodiol e aquecida à pressão normal durante mais 6 h a 180°C. Em seguida, a pressão foi diminuída para 180°C, durante 6 h a 10 mbar.

Após arejamento e arrefecimento da mistura reaccional até à temperatura ambiente, obteve-se um diol de oligocarbonato incolor, tipo cera, com as seguintes características: Mn = 2000 g/mol; índice OH = 56,5 mg KOH/g; teor de éter metílico : <0,1 % em mole; viscosidade: 2800 mPas a 75 °C

Exemplo 3 (comparação)

Preparação de um diol de oligocarbonato alifático, com utilização de um catalisador conhecido do estado da técnica.

Num reactor sob pressão de 5 l com destilação, agitador e recipiente receptor foram colocados 1759 g de 1,6-hexanodiol com 0,02 g de tetraisopropilato de titânio. Aplicou-se uma pressão de azoto de 2 bar e aqueceu-se a 160°C. Em seguida doseou-se, no espaço de 1 h, 622,75 g de dimetilcarbonato, aumentando simultaneamente a pressão para 3,9 bar. Em seguida aumentou-se a temperatura de reacção

para 180°C e adicionou-se mais 622,75 g de dimetilcarbonato no espaço de 1 h. Finalmente doseou-se no espaço de 2 h mais 1.245,5 g de dimetilcarbonato a 185°C, aumentando a pressão para 7,5 bar. Após adição com êxito, agitou-se a esta temperatura durante mais uma hora. Durante a totalidade do processo de transesterificação, a transição para a destilação e recipiente de recolha esteve sempre aberta, de modo que o metanol gerado misturado com dimetilcarbonato pôde ser removido por destilação. Finalmente, a mistura reaccional foi deixada regressar à pressão normal no espaço de 15 minutos, a temperatura foi reduzida para 160°C e prosseguiu-se a destilação durante mais uma hora a esta temperatura. Em seguida, para a remoção de metanol e dimetilcarbonato excedentários, bem como para activação dos grupos OH finais a pressão foi reduzida para 15 mbar. Passadas mais 4 h de destilação nestas condições, a mistura reaccional foi arejada. O diol de oligocarbonato resultante tinha um índice de OH de 116 mg KOH/g. Além disso, a mistura reaccional foi misturada com 60 g de dimetilcarbonato e aquecida à pressão de 2,6 bar durante 6 h a 185°C.

Em seguida, a pressão foi diminuída a 185°C, durante 8 h a 15 mbar. Após arejamento e confecção do produto da reacção com 0,04 g de fosfato de dibutilo como desactivador do catalisador, bem como arrefecimento da mistura reaccional à temperatura ambiente obteve-se um diol de oligocarbonato incolor, tipo cera com as seguintes características Mn = 2000 g/mol; índice OH = 56,5 mg KOH / g; teor de éter metílico: 3,8 % em mol; viscosidade: 2600 mPas a 75 °C

O teor de éter do diol de oligocarbonato obtido no exemplo 2 é nitidamente inferior ao do diol de oligocarbonato

obtido no exemplo 3. Este tem efeito imediato sobre a resistência ao calor dos elastômeros de moldagem preparados com estes polióis.

Exemplo 4

Utilização de polióis de oligocarbonatos alifáticos do exemplo 2 como matéria-prima para a preparação de um pré-polímero de poliuretano

Num balão de três gargalos de 250 ml, com agitador e refrigerador de refluxo foram colocados 50,24 g de diisocianato de difenilmetano-4,4' a 80°C e adicionaram-se 99,76 g de diol de oligocarbonato alifático aquecido a 80°C do exemplo 2 foram lentamente adicionados sob atmosfera de azoto (proporção equivalente isocianato para polioliol = 1,00:0,25). Uma vez concluída a adição, prosseguiu-se a agitação durante 30 minutos.

Obteve-se um pré-polímero de poliuretano muito viscoso, líquido com as seguintes características: teor NCO: 8,50 % em peso; viscosidade: 6600 mPas @ 70°C.

Em seguida, armazenou-se o pré-polímero durante mais 72 a 80°C e depois ensaiaram-se a viscosidade e o teor de NCO.

Após armazenagem obteve-se um produto líquido com as seguintes características: teor NCO: 8,40 % em peso; viscosidade: 7000 mPas @ 70°C (corresponde a um aumento de viscosidade de 6,1 %);

Exemplo 5 (comparação)

Utilização de polióis de oligocarbonatos alifáticos do exemplo 3 como matéria-prima para a preparação de um pré-polímero de poliuretano

Num balão de três gargalos de 250 ml, com agitador e refrigerador de refluxo foram colocados 50,24 g de diisocianato de difenilmetano-4,4' a 80°C e adicionaram-se 99,76 g de diol de oligocarbonato alifático aquecido a 80°C do exemplo 3 foram lentamente adicionados sob atmosfera de azoto (proporção equivalente isocianato para poliol = 1,00:0,25). Uma vez concluída a adição, prosseguiu-se a agitação 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.

Em seguida, armazenou-se o pré-polímero durante mais 72 a 80°C e depois ensaiaram-se a viscosidade e o teor de NCO. Após armazenagem obteve-se um produto sólido (gelificado)°

Como se verifica a partir da comparação das viscosidades dos exemplos 4 e 5, a viscosidade do pré-polímero aumenta a partir do exemplo 5 durante a armazenagem com tanta intensidade que se transforma em estado gel, enquanto que a diminuição da viscosidade no exemplo 4 com 6,4 % fica muito abaixo da marca crítica de 20 %

Fica assim evidente que os polióis de oligocarbonatos alifáticos, preparados recorrendo a um ou vários catalisadores de acordo com a presente invenção, apresentam uma actividade nitidamente menor e, conseqüentemente, mais vantajosa, no que se refere à reacção de (poli)isocianatos em (poli)uretanos, em comparação com os preparados com os catalisadores conhecidos do estado da técnica, apesar de estes últimos serem adicionalmente "inactivados".

DOCUMENTOS APRESENTADOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista dos documentos apresentados pelo requerente destina-se exclusivamente à informação do leitor e não é parte integrante do documento da patente europeia. Foi elaborada com grande cuidado, no entanto a EPA não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

Documentos de patente citados na descrição

- DE 1955902 A [0002]
- DE 1595446 A [0002]
- DE 857948 A [0002]
- DE 10125557 A [0002]
- DE 2523352 A [0005]
- WO 2003002630 A [0005]
- EP 0533275 A [0003]
- EP 0343572 B [0005]
- EP 1091993 B [0010]
- US 4891421 A [0010]
- DE 10321149 [0013]
- DE 102004031600 [0014]
- WO 2006EP002787 A [0014]

Lisboa, 13/11/2008

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos com um peso molecular médio de 500 a 5.000 g/mol, a partir de carbonatos orgânicos e de polióis alifáticos exclusivamente primários, utilizando-se como catalisadores acetilacetatos metálicos à base dos metais ítrio, praseodímio, neodímio, samário, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio e/ou lutécio e como polióis apenas polióis primários alifáticos, ramificados ou não ramificados, com uma funcionalidade $\text{OH} > 2$.
2. Processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se utilizar um acetilacetato metálico à base de ítrio, samário, térbio, disprósio, hólmio e/ou érbio.
3. Processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por se utilizar como catalisador acetilacetato de ítrio(III).
4. Processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos de acordo com a reivindicação 1 a 3, caracterizado por a temperatura do procedimento se situar entre 80 e 210°C.
5. Processo de preparação por catálise de polióis de oligocarbonatos de acordo com a reivindicação 1 a 4,

caracterizado por se utilizar como carbonato orgânico difenilcarbonato ou dimetilcarbonato.

Lisboa, 13/11/2008