



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 011**

51 Int. Cl.:
C08G 64/30 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04021317 .5**
96 Fecha de presentación : **08.09.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1520869**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2005**

54 Título: **Procedimiento para preparar oligocarbonatopolioles alifáticos.**

30 Prioridad: **19.09.2003 DE 103 43 472**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.05.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.05.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Hofacker, Steffen;**
Witossek, Herbert y
Backer, Lothar

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 339 011 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar oligocarbonatopolioles alifáticos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar oligocarbonatopolioles alifáticos por transesterificación de carbonato de dimetilo (DMC) con un componente de poliol alifático.

10 Los oligocarbonatopolioles pueden prepararse principalmente a partir de polioles alifáticos por reacción con fosgeno, ésteres de ácido bisclorocarbónico, carbonatos de diarilo, carbonatos cíclicos o carbonatos de dialquilo. Son precursores importantes para la preparación de plásticos, barnices y adhesivos. Se hacen reaccionar por ejemplo con isocianatos, epóxidos, ésteres (cíclicos), ácidos o anhídridos de ácidos.

15 El documento DE-A 101 30 882 describe un procedimiento en dos etapas para preparar oligocarbonatodiolos, en el que se hace reaccionar carbonato de dimetilo (DMC) con uno o varios dioles alifáticos a una presión de 150 a 10.000 kPa, retirándose de la reacción el metanol formando en la reacción junto con DMC en forma de mezcla. En la segunda etapa se realiza la desprotección de los grupos hidroxilo terminales aplicando una presión de 0,1 a 100 kPa y temperaturas de 160°C a 250°C durante varias horas. La temperatura de reacción preferente para la etapa de desprotección es de 200°C y la presión de entre 10 kPa y 20 kPa. Según una variante el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción a 200°C es de entre 9 y 50 horas. Los oligocarbonatodiolos así preparados presentan a un peso molecular numérico medio M_n de 200 g/mol un índice de OH (IOH) de aproximadamente 56 mg de KOH/g. La funcionalidad OH real de los productos así obtenidos diverge sin embargo del valor teórico de 2,00. El motivo de ello es la formación de subproductos con grupos terminales no deseados que reducen la funcionalidad, por ejemplo grupos éster metílico, éter metílico, vinilo y otros.

25 En el caso de aplicaciones subsecuentes en las que se usan oligocarbonatopolioles, es de particular importancia, además del IOH, la funcionalidad real (f_{OH}) y sobre todo su constancia. Si la funcionalidad se desvía en más de 0,10 puntos del valor teórico (por ejemplo 2,00 para oligocarbonatodiolos) conduce, debido a la proporción de oligocarbonatos monofuncionales que actúan en las reacciones de polimerización como interruptores de cadena, a materiales con propiedades mecánicas claramente empeoradas. Por ello, es necesario, además de las clásicas medidas conocidas, como viscosidad, IOH, índice colorimétrico, etc., mantener sobre todo la funcionalidad OH real cerca del valor objetivo de por ejemplo 2,00 para oligocarbonatopolioles bifuncionales.

35 Además, los catalizadores de transesterificación descritos en el documento DE-A 101 30 882 en la reacción adicional de dioles de carbonato como materia prima de poliuretano presentan una actividad alta frente a compuestos que contienen grupos isocianato. Esta propiedad es particularmente pronunciada en la reacción de (poli)isocianatos aromáticos con oligocarbonatopolioles, que se han preparado con catalizadores de transesterificación que contienen titanio a altas temperaturas, como es el caso, por ejemplo, en la preparación de elastómeros de moldeo o poliuretanos termoplásticos (TPU). Esto puede conducir, además, a que el tiempo de procesamiento o de reacción de la mezcla de reacción se acorte de tal modo que ya no sea posible usar tales oligocarbonatopolioles para estos campos de aplicación. Para evitarlo se inactiva la mayor parte del catalizador de transesterificación remanente en el producto tras finalizar la síntesis en al menos una etapa de producción adicional. Sin embargo, en campos de aplicación particularmente sensibles no es suficiente esta inactivación por sí misma para obtener tiempos de vida útil o tiempos de reacción lo suficientemente largos.

45 Se ha encontrado ahora que mediante una transesterificación de varias etapas a temperaturas $\leq 170^\circ\text{C}$ en presencia de compuestos de iterbio como catalizadores de transesterificación se pueden obtener oligocarbonatopolioles que ya no presentan estas desventajas.

50 Es objeto de la invención un procedimiento para preparar oligocarbonatopolioles en el que en una primera etapa A) se hace reaccionar carbonato de dimetilo con un componente de poliol que puede ser un poliol alifático o una mezcla de polioles alifáticos o una mezcla de polioles alifáticos con lactona, con adición de un compuesto de iterbio como catalizador de transesterificación a presiones de entre presión normal y 600 kPa y temperaturas de entre 100 y 170°C, preferentemente de entre 100 y 160°C, de modo especialmente preferente de entre 110 y 155°C, estando constituida la etapa A) de $n \geq 2$ etapas parciales seguidas A_i , tomando i los valores de 1 a n , ajustándose en cada etapa parcial A_i en el reactor una presión 1p_i de 300 a 600 kPa (absoluta), añadiéndose a la fase líquida de la mezcla de reacción una parte x_i de la cantidad total de carbonato de dimetilo y retirándose el metanol formado en la reacción de la mezcla de reacción en forma de una mezcla gaseosa de metanol/carbonato de dimetilo por destilación, tras un tiempo de reacción t_i de 30 minutos a tres horas, preferentemente de 30 minutos a dos horas, de modo especialmente preferente de 45 minutos a 90 minutos a una temperatura T_i , reduciéndose la presión a temperatura constante T_i en un intervalo de 2 a 10 h, preferentemente de 3 a 8 h, de modo especialmente preferente de 4 a 6 h de 1p_i hasta una presión 2p_i de 100 kPa a 300 kPa (absoluta), añadiéndose en la última etapa parcial A_n la cantidad parcial x_n que todavía quede de la cantidad total de carbonato de dimetilo y siendo la presión 2p_n al finalizar la etapa parcial la presión normal; y a continuación, en una segunda etapa B) se disminuye de nuevo la presión y tras alcanzar una presión ≤ 10 kPa se introduce una corriente de gas inerte en la mezcla de reacción, retirándose por destilación de forma paralela a ello 65 mezcla de metanol/carbonato de dimetilo adicional, y no sobrepasando la temperatura de la mezcla de reacción un valor de 195°C, preferentemente de 190°C.

La primera etapa A) del procedimiento según la invención está constituida por una sucesión de etapas parciales A_i). Se realizan n etapas parciales, tomando n un valor de al menos 2. En una forma de realización preferente de la invención, la etapa parcial A) está constituida por tres etapas parciales A_1), A_2) y A_3). En cada etapa parcial A_i) se añade a la mezcla de reacción una parte x_i de la cantidad total de DMC, de modo que tras la última etapa parcial A_n), en la que se añade la cantidad parcial x_n , se ha añadido la cantidad total de DMC a la mezcla de reacción. Al comenzar cada etapa parcial se ajusta una presión constante 1p_i en el intervalo de 300 kPa a 600 kPa (absoluta), preferentemente mediante la introducción de gas inerte. La mezcla de reacción se templ a una temperatura T_i en el intervalo de 100°C a 170°C para un tiempo de reacción t_i , a continuación se retira de la mezcla de reacción el metanol formado en la reacción en forma de una mezcla gaseosa de metanol/carbonato de dimetilo por destilación, reduciéndose, a temperatura constante, la presión de 1p_i dentro de un periodo de 4 a 6 horas hasta una presión 2p_i en el intervalo de 100 kPa a 300 kPa (absoluta). Por lo general, se prosigue con la destilación durante aproximadamente 30 a 120 minutos adicionales tras alcanzar la presión 2p_i . A continuación se comienza con la siguiente etapa parcial A_{i+1}), para lo que preferentemente se interrumpe la destilación. Cada etapa parcial puede llevarse a cabo a otra temperatura T_i ya otras presiones 1p_i y 2p_i y pueden elegirse diferentes tiempos de reacción t_i . A menudo, sin embargo, se eligen las mismas condiciones de reacción para varias etapas parciales. Al finalizar la última etapa parcial A_n) se ajusta en el reactor a presión normal, es decir 2p_n es 1013 hPa.

La demanda adicional de DMC debido a las pérdidas por destilación durante la fase de transesterificación es de 5 a 50%, en relación con la cantidad estequiométricamente necesaria. La adición por etapas de DMC, el uso de compuestos de íterbio como catalizadores de transesterificación y, por lo tanto, la posiblemente baja temperatura de reacción de un máximo de 170°C aseguran, además de un alto rendimiento espacio-tiempo, que la formación de subproducto de grupos éter metílico terminales se pueda reducir notablemente o pueda evitarse, lo que contribuye a aumentar la funcionalidad OH.

A este respecto, es esencial conforme a la invención, que la concentración de DMC en la mezcla de reacción se ajuste de tal modo que por una parte se minimice la formación de subproductos y el exceso de DMC necesario y por otra parte no disminuya el rendimiento espacio-tiempo. Esto se realiza preferentemente manteniendo constantes la presión y la temperatura, ajustándose (en función de la temperatura) una determinada presión parcial del carbonato de dimetilo. La presión total se ajusta preferentemente por introducción de gas inerte en el reactor. Es importante que la adición del DMC se realice de tal modo que la presión parcial del gas no sobrepase la presión total fijada.

También debe tenerse en cuenta que las cantidades parciales x_i , las temperaturas T_i y las presiones del reactor 1p_i se ajusten correspondientemente entre ellas. Así se asegura que la formación de subproducto se reduce notablemente y también que se puede minimizar el exceso estequiométrico necesario de DMC.

En la segunda etapa del procedimiento según la invención (desprotección), la presión se reduce de nuevo y la temperatura de la mezcla de reacción se ajusta a valores $\leq 195^\circ\text{C}$, preferentemente $\leq 190^\circ\text{C}$. Al alcanzar una presión ≤ 10 kPa se introduce un gas inerte en la mezcla de reacción. Esto causa además de las condiciones de vacío un arrastre adicional del metanol que se forma o del DMC todavía presente. Procediendo de este modo se favorece la formación de grupos hidroxilo terminales adicionales, lo que contribuye a aumentar la funcionalidad OH y por ello a una mejora de la calidad del producto.

Como gases inertes se usan los que no interfieran en el proceso químico. Ejemplos son nitrógeno, argón, metano y gas natural. Preferentemente se usa nitrógeno.

Una característica esencial de la etapa de desprotección se encuentra en el control de temperatura de esta fase. Si la temperatura de reacción supera los 195°C , se produce un aumento en la formación de subproducto. En esencia, se generan en estas condiciones grupos vinilo terminales que provocan una reducción drástica de la funcionalidad OH. Por ello, es esencial para el procedimiento según la invención ajustar la temperatura durante la fase de desprotección a valores $\leq 195^\circ\text{C}$, preferentemente $\leq 190^\circ\text{C}$. Así se puede evitar la formación de grupos vinilo terminales y, con ello, aumentar la funcionalidad OH.

Después de un tiempo de reposo de entre 10 y 50 horas a una presión ≤ 10 kPa y a una temperatura $\leq 195^\circ\text{C}$, preferentemente $\leq 190^\circ\text{C}$, se eleva la presión a presión normal por aireación con gas inerte, preferentemente nitrógeno. A continuación pueden determinarse las propiedades del producto como índice de OH, viscosidad, peso molecular numérico medio, funcionalidad OH, etc.

Si el peso molecular numérico medio del producto tras la fase de desprotección es muy alto, se corrige añadiendo las cantidades correspondientes de poliol y/o mezcla de polioles y calentando de nuevo la mezcla de reacción a una temperatura de 100 a 170°C (de modo análogo a la primera etapa del procedimiento) durante una a cinco horas. No es forzosamente necesaria una nueva etapa de desprotección después de dicha corrección, siempre y cuando ya se encuentren libres todos los grupos OH terminales antes de la corrección y no se protejan de nuevo los grupos hidroxilo terminales al añadir el componente de poliol.

Si el peso molecular numérico medio del producto tras la fase de desprotección es muy bajo, se corrige añadiendo las cantidades correspondientes de DMC y calentando de nuevo la mezcla de reacción a una temperatura de 100 a 170°C (de modo análogo a la primera etapa del procedimiento) durante una a cinco horas. Ya que este proceso genera una nueva protección, se agrega una nueva etapa de desprotección (análoga a la segunda etapa del procedimiento). Sin

ES 2 339 011 T3

embargo, los tiempos de ejecución de la nueva desprotección pueden reducirse notablemente debido a la relativamente pequeña cantidad de corrección de DMC añadida. Sin embargo, también es aquí esencial el control de la temperatura de forma análoga a la segunda etapa del procedimiento descrita anteriormente.

5 Como catalizadores de transesterificación se usan en el procedimiento según la invención compuestos de iterbio o mezclas de los mismos. Ejemplos son heptadionato de iterbio(III), acetilacetato de iterbio(III) y cloruro de iterbio(III). Es preferente el acetilacetato de iterbio(III).

10 El contenido de catalizador usado es de 0,01 a 1000 ppm, preferentemente de 0,1 a 500 ppm, de modo particularmente preferente de 1 a 200 ppm, con relación a la cantidad total del poliol de oligocarbonato preparado. Puede prescindirse de la desactivación del catalizador. No es necesario una protección, precipitación u otro tipo de eliminación o desactivación.

15 En el procedimiento según la invención se usa un componente de poliol que es un poliol alifático o una mezcla de polioles alifáticos o una mezcla de polioles alifáticos con lactones.

Pueden usarse polioles alifáticos con 4 a 50 átomos de C en la cadena (ramificada o no ramificada), que también pueden estar interrumpidos con heteroátomos adicionales como oxígeno (O), azufre (S) o nitrógeno (N). Ejemplos de dioles adecuados son 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,12-dodecanodiol, 20 ciclohexanodimetanol, 3-metil-1,5-pentanodiol; 2,4-dietil-1,5-pentanodiol, trimetilopropano, pentaeritritol, éter bis-(2-hidroxietílico), éter bis-(6-hidroxihexílico), dioles preparados mediante reducción de ácidos grasos insaturados dimerizados ("dimerodiol"), polidioléteres C₂ o C₃ de cadena corta con un peso molecular numérico medio < 500 g/mol, polidioléteres C₄ de cadena corta con un peso molecular numérico medio < 700 g/mol y sus mezclas.

25 Además pueden usarse los productos de adición de polioles con lactonas (poliésteres), por ejemplo ϵ -caprolactona, valerolactona etc., y mezclas de polioles con lactona, no siendo necesaria una transesterificación previa de lactona y poliol.

30 Preferentemente, se usan en el procedimiento según la invención 1,6-hexanodiol y/o 1,5-pentanodiol y/o 1,4-butanodiol, 1,12-dodecanodiol y/o ciclohexanodimetanol. De modo particularmente preferente se usan 1,6-hexanodiol, 1,5-pentanodiol o 1,4-butanodiol, de modo muy particularmente preferente 1,6-hexanodiol.

35 El procedimiento según la invención posibilita la preparación de oligocarbonatopolioles, oligocarbonatopoliolésteres, oligocarbonatopoliolésteres o sus mezclas con un peso molecular numérico medio de 500 a 5000 g/mol, preferentemente de 500 a 2000 g/mol y un contenido residual en metanol y DMC en cada caso < 0,10% en moles, preferentemente < 0,05% en moles y un contenido en grupos vinilo terminales < 0,10% en moles, preferentemente < 0,05% en moles y en grupos metilo terminales < 3,0% en moles, preferentemente < 2,5% en moles. Los contenidos en % en moles indicados pueden considerarse como proporciones del compuesto mencionado con referencia a 1 mol de compuesto objetivo teórico con grupos hidroxilo terminales.

40 Si se preparan oligocarbonatodiolos, su funcionalidad OH es de 1,85 a 2,00, preferentemente de 1,90 bis 2,00, de modo particularmente preferente de 1,95 a 2,00.

45 Los oligocarbonatopolioles preparados de acuerdo con el procedimiento según la invención pueden hacerse reaccionar con isocianatos, epóxidos, ésteres (cíclicos), ácidos o hidruros de ácidos y con ello, por ejemplo, pueden usarse para la fabricación de polímeros, plásticos, fibras, recubrimientos, barnices y adhesivos. Asimismo, los oligocarbonatopolioles preparados según la invención pueden usarse como componentes en aplicaciones de elastómeros de moldeo basados en poliuretano. Además, son adecuados como componentes de recubrimientos que se endurecen con la humedad, como aglutinantes o componentes de aglutinantes y/o diluyentes reactivos en recubrimientos 50 de poliuretano acuosos o que contienen disolvente. Pueden usarse, además, como componentes de polímeros de poliuretano que contienen grupos NCO libres o en dispersiones de poliuretano o disoluciones de poliuretano. Los oligocarbonatopolioles preparados de acuerdo con el procedimiento según la invención pueden utilizarse también para fabricar plásticos termoplásticos como policarbonatos alifáticos y/o aromáticos, poliuretanos termoplásticos, etc.

55 Ejemplos

Los contenidos en compuestos indicados en los Ejemplos difieren de los teóricos. Compuestos objetivo que sólo portan uno o ningún grupo hidroxilo terminal se calculan igualmente como peso molecular numérico medio mediante 60 analítica de RMN de ¹H y el análisis integral de las señales correspondientes. Los contenidos en % en moles indicados pueden considerarse como proporciones del compuesto mencionado con referencia a 1 mol de compuesto objetivo teórico con dos grupos hidroxilo terminales. Para calcular la funcionalidad OH se entienden y se consideran adecuadamente los valores así calculados como proporciones de moléculas interruptoras de cadena.

65

ES 2 339 011 T3

Ejemplo 1

(Lote 07700420, VPLS 2391)

5 Se dispusieron 14.940 kg de 1,6-hexanodiol, 5.292 kg de carbonato de dimetilo y 3,6 kg acetilacetato de iterbio (III) a 70°C en el reactor agitado con columna y condensador total. A continuación se aumentó la presión de la caldera introduciendo nitrógeno a 520 kPa (absoluta) y se reguló a modo constante y el contenido de la caldera se calentó hasta 150°C. La mezcla de reacción se mantuvo durante 1 h a 150°C con reflujo. A continuación se redujo la presión a temperatura constante en 5 h a 220 kPa y el destilado generado compuesto por metanol con partes de
10 carbonato de dimetilo se llevó a un recipiente exterior. Después se retiró por destilación durante una hora más la mezcla metanol/carbonato de dimetilo a 220 kPa. A continuación se elevó de nuevo la presión a 520 kPa y se añadieron otros 5.292 kg de carbonato de dimetilo. Después de 1 h a reflujo con reducción de la presión de nuevo a 220 kPa se llevó el destilado generado al exterior a temperatura constante en un periodo de 5 h. Después de 1 h a 220 kPa y 150°C se redujo la temperatura a 140°C. La presión se elevó con nitrógeno a 420 kPa y se añadieron 3.699 kg de carbonato de
15 dimetilo. Después de 1 h a reflujo se llevó el destilado generado al exterior a temperatura constante en un periodo de 5 h con reducción de la presión a presión normal (101 kPa).

La presión del reactor se redujo después para completar la reacción a 9 kPa (absoluta). Tras alcanzar 9 kPa se introdujeron 4 m³/h de nitrógeno a la mezcla de reacción a través de un tubo de inmersión, para eliminar el metanol
20 remanente; además el vacío se redujo hasta aprox. 3 kPa. Después de 4 h, la temperatura del reactor se elevó hasta 170°C, después de otras 4 h se elevó hasta 190°C. Se determinó el IOH y la viscosidad de fusión a 75°C cada 4 h. Con la adición de 280 kg, 200 kg y 65 kg de 1,6-hexanodiol se corrigió la preparación. Después de un periodo de desprotección total de 40 h a una presión < 6 kPa y 190°C se enfrió la preparación a 90°C y se aireó con nitrógeno a presión normal.

25 Se obtuvo un oligocarbonatodiol con las siguientes características:

peso molecular numérico medio	2000 g/mol
30 índice de OH	54,3 mg KOH/g
viscosidad a 75°C	2620 mPas
índice colorimétrico (APHA)	37 Hazen
35 funcionalidad OH	1,96
contenido en grupos vinilo terminales	0,0% en moles
40 contenido en grupos éter metílico terminales	1,3% en moles

Ejemplo comparativo 1

(Lote 52)

45 Se dispusieron 415,1 kg de 1,6-hexanodiol, 146,9 kg de DMC y 100 g acetilacetato de iterbio(III) a 70°C en el reactor agitado con columna y condensador total. Después de inertizar aplicando vacío y aireando con nitrógeno, la presión se aumentó con nitrógeno a 520 kPa (absoluta) y se reguló a modo constante mediante regulación de la presión. A continuación se calentó la preparación a 150°C. Después de alcanzar la temperatura, la mezcla de reacción
50 se mantuvo durante dos horas a reflujo. Después se retiró por destilación a un recipiente una mezcla compuesta por metanol y carbonato de dimetilo. A continuación se redujo la presión en un periodo de 4 h a temperatura constante de 150°C a 300 kPa y se eliminó en estas condiciones el destilado adicional. Finalmente se elevó la presión de nuevo a 520 kPa y se añadieron otros 146,9 kg de carbonato de dimetilo. A temperatura constante de 150°C se mantuvo la preparación de reacción durante 2 h a reflujo. A continuación se retiró durante 2 h por destilación a través de
55 la cabeza a un recipiente una mezcla compuesta por metanol y carbonato de dimetilo. A continuación se redujo la presión a temperatura constante de 150°C en un periodo de 4 h a 300 kPa y en un periodo de otras 8 h a 250 kPa; en estas condiciones se eliminó destilado adicional. En otro ciclo de transesterificación se elevó de nuevo la presión a 520 kPa y se añadieron otros 117,5 kg de carbonato de dimetilo. La preparación se mantuvo durante 2 h a reflujo. A continuación se retiró durante 2 h por destilación a través de la cabeza a un recipiente una mezcla compuesta por
60 metanol y carbonato de dimetilo. A continuación se redujo la presión a temperatura constante de 150°C en 7,5 h a presión normal y en estas condiciones se eliminó destilado adicional.

La temperatura se aumentó hasta 180°C y la presión se redujo a ≤ 8 kPa. Simultáneamente se introdujo nitrógeno (125 l/h) a través de un tubo de conducción en la mezcla de reacción. Después de agitar 18 h a 180°C la temperatura
65 aumentó a 200°C y se mantuvo durante 40 h. Durante esta fase se corrigió la preparación añadiendo 8,4 kg de 1,6-hexanodiol. Después de un periodo de desprotección total de 40 h a una presión < 6 kPa y a 200°C se enfrió la preparación a 90°C y se aireó con nitrógeno a presión normal.

ES 2 339 011 T3

Se obtuvo un oligocarbonatodiol con las siguientes características:

	peso molecular numérico medio	1.800 g/mol
5	índice de OH	58,7 mg KOH/g
	viscosidad a 75°C	2200 mPas
	índice colorimétrico (APHA)	138 Hazen
10	funcionalidad OH	1,88
	contenido en grupos vinilo terminales	3,3% en moles
15	contenido en grupos éter metílico terminales	1,5% en moles

Ejemplo comparativo 2

20 (Lote 26)

Se dispusieron 8,7 kg de 1,6-hexanodiol y 0,12 g heptadionato de iterbio(III) en un reactor agitado con columna y condensador total. Después de inertizar dos veces aplicando vacío y aireando con nitrógeno se aumento la presión con nitrógeno a 520 kPa (absoluta) y la preparación se calentó hasta 185°C. Con ayuda de un regulador de presión se reguló la presión a modo constante a 520 kPa. Después de alcanzar la temperatura se dosificaron en 11 h 8,5 kg de carbonato de dimetilo a través de un tubo de inmersión. Simultáneamente se retiró por destilación a un recipiente un destilado compuesto por metanol y carbonato de dimetilo a través de la cabeza. Después de finalizar la adición se agitó durante 2 h a 185°C.

30 A una temperatura de 185°C se redujo la presión primeramente a presión normal y después adicionalmente hasta aproximadamente 6 kPa, retirándose además por destilación destilado a través de la cabeza. A través de un tubo de conducción se introdujo después nitrógeno (10 l/h) en la mezcla de reacción. La preparación se mantuvo durante 10 h en estas condiciones. A continuación se aireó con nitrógeno y se corrigió la preparación añadiendo 0,25 kg de 1,6-hexanodiol, a continuación se agitó a 180°C y una presión < 6 kPa otras 10 h. A continuación se enfrió la preparación hasta 100°C y se aireó con nitrógeno a presión normal.

Se obtuvo un oligocarbonatodiol con las siguientes características: (datos de Bitterfeld):

40	peso molecular numérico medio	1.750 g/mol
	índice de OH	57,2 mg KOH/g
	viscosidad a 75°C	2200 mPas
45	índice colorimétrico (APHA)	126 Hazen
	funcionalidad OH	1,78
	contenido en grupos vinilo terminales	0,0% en moles
50	contenido en grupos éter metílico terminales	10,9% en moles

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar oligocarbonatopoliol, en el que

5 en una primera etapa A) se hace reaccionar carbonato de dimetilo con un componente de poliol añadiendo un compuesto de iterbio como catalizador de transesterificación a presiones de entre presión normal y 600 kPa y temperaturas de entre 100 y 170°C,

10 estando constituida la etapa A) de $n \geq 2$ etapas parciales seguidas A_i), tomando i los valores de 1 a n , ajustándose en cada etapa parcial A_i) en el reactor una presión 1p_i de 300 a 600 kPa, añadiéndose a la fase líquida de la mezcla de reacción una parte x_i de la cantidad total de carbonato de dimetilo y retirándose el metanol formado en la reacción de la mezcla de reacción en forma de una mezcla gaseosa de metanol/carbonato de dimetilo por destilación, tras un tiempo de reacción t_i a una temperatura T_i , reduciéndose
15 la presión a temperatura constante T_i de 1p_i hasta una presión 2p_i y añadiéndose en la última etapa parcial A_n) la cantidad parcial x_n que todavía quede de la cantidad total de carbonato de dimetilo y siendo la presión 2p_n al finalizar la etapa parcial la presión normal;

20 y a continuación, en una segunda etapa B) se disminuye de nuevo la presión y tras alcanzar una presión ≤ 10 kPa se introduce una corriente de gas inerte en la mezcla de reacción, retirándose por destilación de forma paralela a ello mezcla de metanol/carbonato de dimetilo adicional y no sobrepasando la temperatura de la mezcla de reacción un valor de 195°C.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usa acetilacetato de iterbio(III) como catalizador de transesterificación.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el componente de poliol es 1,6-hexanodiol.