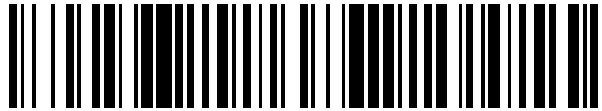


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 471 398**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011 E 11704222 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2536778**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles con catalizadores de cianuro bimetalico y en presencia de sales metálicas**

30 Prioridad:

18.02.2010 DE 102010008410

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

26.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**WOLF, AUREL;
GRASSER, STEFAN;
GÜRTLER, CHRISTOPH y
HOFMANN, JÖRG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 471 398 T3

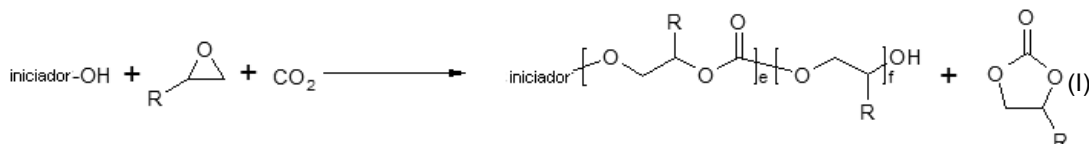
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 de preparación de polietercarbonatopolioles con catalizadores de cianuro bimetálico y en presencia de sales metálicas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles por copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en presencia de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H usando catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) y en presencia de sales metálicas.

10 La preparación de polietercarbonatopolioles por adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras (iniciadores) con funcionalidad H ha sido objeto de una investigación intensiva desde hace más de 40 años (Inoue y col., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción se representa esquemáticamente en el esquema (I), en el que R representa un radical orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales también puede contener heteroátomos tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc. y en el que e y f representan un número entero y en el que el producto mostrado en el esquema (I) del presente documento para el polietercarbonatopoliol se ha de entender únicamente de modo que los bloques que tienen la estructura mostrada se pueden hallar de nuevo en principio en el polietercarbonatopoliol resultante, pero la secuencia, la cantidad y la longitud de los bloques, así como la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no está limitada al polietercarbonatopoliol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, ya que esta reacción representa la conversión de un gas invernadero tal como CO₂ en un polímero. El carbonato cíclico (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno) mostrado en la fórmula (I) se produce como producto adicional.



25 Como activación en el sentido de la invención se designa una etapa en la que se añade una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC y dado el caso a la sal metálica y luego se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo, observándose un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de la presión en el reactor como resultado de una posterior reacción química exotérmica. La etapa del procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta la aparición del punto caliente. En general, la etapa de activación puede estar precedida por una etapa de secado del catalizador de DMC y dado el caso del iniciador por medio de temperatura elevada y/o presión reducida, no siendo parte esta etapa de secado de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

30 El documento EP-A 0 222 453 describe la preparación de polietercarbonatopolioles usando un catalizador de DMC junto con un cocatalizador a temperaturas de 40 a 200 °C y en un intervalo de presión de 200 a 4.000 kPa abs., indicándose dos grupos como cocatalizadores: (a) una o varias sales constituidas por iones de metal al menos divalentes y aniones carentes de metales que tienen una solubilidad en agua de al menos 1 g/100 ml a 25 °C y (b) uno o varios ácidos que no contienen metal cuya solución acuosa 0,1 normal en agua a 25 °C tiene un valor de pH de 3 o menos. El cocatalizador preferente es sulfato de cinc e hidrato de sulfato de cinc. El cocatalizador se introduce por separado en el reactor o, preferentemente, se añade a la suspensión durante la preparación del catalizador. Los cocatalizadores están presentes respecto al catalizador de DMC en una relación molar de 10 a 0,1 y preferentemente en el intervalo de 4 a 0,2. En el procedimiento de acuerdo con el documento EP-A 0 222 453, se dispone hasta el 60 % en peso de epóxido (respecto al iniciador) para activar el catalizador. El procedimiento proporciona cantidades significativamente elevadas del subproducto carbonato de propileno (entre el 22,5 y el 31 % en peso). Conforme a ello, este procedimiento presenta una cantidad demasiado alto de epóxido en la etapa de activación desde el punto de vista de la seguridad y una selectividad desventajosa.

45 En el artículo de J. Kuiper y col. en Journal of Catalysis 1987, Vol. 105, páginas 163-174, se divulgan sistemas basados en hexacianocobaltato Zn₂[Co(CN)₆](OH), formado a partir de Zn₃[Co(CN)₆]₂ y Zn(OH)₂, así como cocatalizadores inorgánicos para esos sistemas. A este respecto, el Zn₂[Co(CN)₆](OH) es un precursor, que se hace reaccionar con cocatalizadores tal como ácidos o sulfatos antes de usar el catalizador recién formado para la homopolimerización de epóxidos (excluyendo dióxido de carbono). Estos cocatalizadores aumentan la estabilidad de los catalizadores usados en la homopolimerización de epóxidos. No se menciona el uso para la copolimerización de epóxidos con CO₂.

El documento WO-A 99/48607 divulga catalizadores de DMC que están modificados con compuestos exentos de cianuro de los elementos del grupo IIA del sistema periódico y su uso en la homopolimerización de epóxidos, obteniéndose polieterpolioles con contenidos reducidos de enlaces insaturados y/o pesos moleculares altos. El

contraión del catión del grupo IIA no tiene efecto técnico de acuerdo con la descripción del documento WO-A 99/48607. En todos los catalizadores descritos, se añade el compuesto con un elemento del grupo IIA en la preparación del catalizador de DMC. Sin embargo, la adición separada del catalizador de DMC y el compuesto de un elemento del grupo IIA no se describe en el documento WO-A 99/48607.

- 5 Por ello, era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos que proporcionara un alto contenido de CO₂ incorporado y, al mismo tiempo, tuviera una selectividad ventajosa (es decir, baja relación de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonato lineal).

10 Sorprendentemente, se ha hallado que se logra un alto contenido de CO₂ incorporado y al mismo tiempo una selectividad ventajosa (es decir, baja relación de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonato lineal) por medio de un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC y en presencia de al menos una sal metálica, caracterizado porque

15 (α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y dado el caso se eliminan el agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles por medio de temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC y/o la sal metálica a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado,

20 (β) para la activación, se añade una cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo realizarse esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂ y observándose después un período de espera hasta que se produzca el pico de temperatura ("punto caliente") que tiene lugar debido a la posterior reacción química exotérmica y/o una caída de la presión en el reactor, y pudiendo realizarse la etapa (β) para la activación varias veces,

25 (γ) se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"), pudiendo ser los óxidos de alquileo usados para la copolimerización iguales o diferentes de los óxidos de alquileo en la activación,

usándose como sal metálica al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por haluros alcalinotérreos, carboxilatos alcalinotérreos y carboxilatos de aluminio.

30 En una forma de realización preferente, como sal metálica en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa haluro de magnesio en una cantidad de 0,8 a 4,0 [mmol de sal metálica] / [mmol de Co] (tal como, por ejemplo, cloruro de magnesio), carboxilato alcalinotérreo y/o carboxilato de aluminio, en particular carboxilato de magnesio (tal como, por ejemplo, acetato de magnesio, estearato de magnesio), carboxilato de calcio (tal como, por ejemplo, estearato de calcio) y/o carboxilato de aluminio (tal como, por ejemplo, estearato de aluminio). Esto tiene el efecto técnico de que el procedimiento de acuerdo con la invención, además de tener un alto contenido de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante y una ventajosa selectividad, también tiene un tiempo de activación corto.

40 En una forma de realización particularmente preferente, como sal metálica en el procedimiento de acuerdo con la invención se usa carboxilato de calcio (como, por ejemplo, estearato de calcio). Esto tiene el efecto técnico de que el procedimiento de acuerdo con la invención, además de tener un alto contenido de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante, selectividad ventajosa y un tiempo de activación corto, también tiene un bajo nivel de polidispersidad del polietercarbonatopoliol resultante.

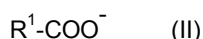
La indicación de la cantidad de sal metálica usada se basa en la relación de la cantidad de la sal metálica usada o la suma de las cantidades de las sales metálicas usadas con respecto a la cantidad de cobalto usada procedente del catalizador de DMC (indicada como [mmol de sal metálica] / [mmol de Co]).

45 Los metales alcalinotérreos, en el sentido de la invención, son los elementos del grupo 2 del sistema periódico de los elementos e incluyen los elementos berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) y radio (Ra).

Los haluros son los aniones de los elementos del grupo 17 del sistema periódico de los elementos e incluyen los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro y astaturo.

Los carboxilatos, en el sentido de la presente invención, son aniones de ácidos carboxílicos que contienen al menos un grupo carboxilato.

50 Los carboxilatos presentan, por ejemplo, sólo un grupo carboxilato de acuerdo con la fórmula (II)

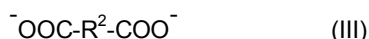


en la que R¹ representa H, alquilo C₁ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, CH₃, CH₃-CH₂, CH₃-CH₂-CH₂, CH₃-(CH₂)₃, CH₃-(CH₂)₄, CH₃-(CH₂)₅, CH₃-(CH₂)₆, CH₃-(CH₂)₇, CH₃-(CH₂)₈, CH₃-(CH₂)₁₄, CH₃-(CH₂)₁₆ y sus isómeros ramificados),

5 alcarilo C₇ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, bencilo) o arilo C₆ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, fenilo o naftilo). Los carboxilatos asimismo pueden ser carboxilatos insaturados, tales como, por ejemplo, acrilato, metacrilato y sales de ácidos grasos insaturados tales como oleato (sal de ácido oleico) con R¹ = CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇, linolato (sal de ácido linoleico) con R¹ = CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇ así como linolenato (sal de ácido linolenico) con R¹ = CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇.

R¹ en la fórmula (II) también puede ser heteroaromático como en el caso de nicotinoato, por ejemplo.

Los carboxilatos también pueden presentar, por ejemplo, dos grupos carboxilato de acuerdo con la fórmula (III)



10 en la que R² representa un enlace simple (en el caso de oxalato), alquileo C₁ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, CH₂, CH₂-CH₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₇, -CH=CH- (en el caso de maleato o fumarato), alcarilo C₇ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, bencilo) o arilo C₆ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, fenilo o naftilo).

15 Además, los carboxilatos pueden estar adicionalmente sustituidos con heteroátomos (tales como, por ejemplo, halógenos tales como flúor, cloro, bromo, yodo) y/o con uno o varios grupos funcionales tales como hidroxilo (-OH), amina (grupo amino primario -NH₂, grupo amino secundario -NH o grupo amino terciario -N) o tiol (-SH). Ejemplos de tales carboxilatos son las sales de los ácidos hidroxycarboxílicos tales como glicolato (sal de ácido glicólico), lactato (sal de ácido láctico), tartrato (sal de ácido tartárico), salicilato (sal de ácido salicílico). Otros ejemplos son las sales de los aminoácidos tales como las sales de alanina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, triptófano, tirosina y valina. Otros ejemplos son las sales de los ácidos carboxílicos con un grupo tiol tales como, por ejemplo, las sales de ácido 2-mercaptopropiónico. Ejemplos de carboxilatos con dos grupos funcionales son las sales de cisteína (con un grupo amino y un grupo tiol).

20 En general, las sales metálicas se pueden usar en una cantidad total de 0,2 a 10,0 [mmol de sal metálica] / [mmol de Co]. Preferentemente, las sales metálicas se usan en una cantidad total de 0,8 a 4,0 [mmol de sal metálica] / [mmol de Co], de modo particularmente preferente, en una cantidad total de 1,2 a 3,0 [mmol de sal metálica] / [mmol de Co].

Etapa (α):

30 Para la preparación de polietercarbonatopoliolos por adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras (iniciadores) con funcionalidad H en presencia de catalizadores de DMC de acuerdo con la invención y una o varias sales metálicas, se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Dado el caso en la etapa (α)

(α1) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y

35 (α2) la temperatura de la sustancia iniciadora o de la mezcla se lleva a de 50 a 200 °C, preferentemente a de 80 a 160 °C, de modo particularmente preferente, a de 100 a 140 °C, y/o la presión en el reactor se reduce a menos de 50 kPa, preferentemente a de 0,5 kPa a 10 kPa. A este respecto, también se puede pasar una corriente de nitrógeno a través del reactor.

El catalizador de cianuro bimetálico se puede añadir a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa (α1) o inmediatamente después en la etapa (α2).

40 El catalizador de DMC se puede añadir en forma sólida o en forma de una suspensión de una sustancia iniciadora con funcionalidad H. Si el catalizador se añade en forma de una suspensión, se añade preferentemente a las sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa (α1).

Etapa (β):

La activación (β) se lleva a cabo preferentemente de tal manera que

45 (β1) en una primera etapa de activación, una primera cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo se añade a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo realizarse esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂ pero preferentemente se realiza en ausencia de CO₂ y observándose después correspondientemente un período de espera hasta que se produzca el pico de temperatura ("punto caliente") que tiene lugar como resultado de la posterior reacción química exotérmica y/o una caída de la presión en el reactor,

50 (β2) en una segunda etapa de activación, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, se añade una segunda cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de

alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación precedente, pudiendo realizarse esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂ pero preferentemente se realiza en ausencia de CO₂ y observándose después correspondientemente un período de espera hasta que se produzca el pico de temperatura ("punto caliente") que tiene lugar como resultado de la posterior reacción química exotérmica y/o una caída de la presión en el reactor,

(β3) dado el caso en una tercera etapa de activación o posteriores etapas de activación, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación precedente, la etapa (β2) se repite de cero a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de modo particularmente preferente, exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO₂ y observándose después correspondientemente un período de espera hasta que se produzca el pico de temperatura ("punto caliente") que tiene lugar como resultado de la posterior reacción química exotérmica y/o una caída de la presión en el reactor,

(β4) dado el caso en otra etapa de activación o posteriores etapas de activación, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, la etapa (β3) se repite de una a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de modo particularmente preferente, exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO₂ y observándose después correspondientemente un período de espera hasta que se produzca el pico de temperatura ("punto caliente") que tiene lugar como resultado de la posterior reacción química exotérmica y/o una caída de la presión en el reactor.

En una forma de realización preferente, la cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo usados en las etapas β1 a β4 es, en cada caso, del 2,0 al 15,0 % en peso, preferentemente del 2,5 al 14,0 % en peso, de modo particularmente preferente, del 3,0 al 13,0 % en peso (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización).

La adición dosificada de uno o varios óxidos de alquileo y dado el caso del dióxido de carbono se realiza después del secado de una sustancia iniciadora o de la mezcla de una pluralidad de sustancias iniciadoras y después de la adición del catalizador de DMC y/o de la sal metálica, que se añade como un sólido o en el caso del catalizador de DMC en forma de una suspensión antes o después del secado de la sustancia iniciadora. Si el catalizador de DMC y/o la sal metálica se añade después del secado de la sustancia iniciadora, el catalizador de DMC y/o la sal metálica preferentemente se deberá secar, por ejemplo con un procedimiento análogo al secado de la sustancia iniciadora. La adición dosificada de uno o varios óxidos de alquileo y del dióxido de carbono puede realizarse en principio de diferentes maneras. El inicio de la adición dosificada puede tener lugar al vacío o a una presión preliminar seleccionada previamente. La presión preliminar se establece preferentemente pasando un gas inerte como, por ejemplo, nitrógeno, estableciendo la presión (absoluta) de 1 kPa a 1.000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 800 kPa y con mayor preferencia, de 50 kPa a 600 kPa. En una forma de realización particularmente preferente, la mezcla de uno o varios compuestos iniciadores y el catalizador de DMC resultante de la etapa (α) se somete a una temperatura de 100 °C a 130 °C al menos una vez, preferentemente tres veces, a una presión de gas inerte (nitrógeno o un gas noble como, por ejemplo, argón) de 150 kPa a 1.000 kPa (absoluto), de modo particularmente preferente, de 300 kPa a 600 kPa (absoluto) e inmediatamente después, dentro de un período de hasta 15 minutos, la presión excesiva se reduce en cada caso a 100 kPa (absoluto). De modo alternativo, en una forma de realización que también es particularmente preferente, se introduce gas inerte (nitrógeno o un gas noble como, por ejemplo, argón) a una temperatura de 40 °C a 130 °C en la mezcla de uno o varios compuestos iniciadores y el catalizador de DMC resultante de la etapa (α) y al mismo tiempo, se aplica una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, de modo particularmente preferente, de 5 kPa a 20 kPa.

Etapa (γ):

La adición dosificada de uno o varios óxidos de alquileo y de dióxido de carbono puede realizarse de forma simultánea o secuencial, pudiendo añadirse toda la cantidad de dióxido de carbono de golpe o de una manera dosificada durante el tiempo de la reacción. Se realiza preferentemente una adición dosificada del dióxido de carbono. La adición dosificada de uno o varios óxidos de alquileo se realiza de forma simultánea o secuencial a la adición dosificada del dióxido de carbono. Si se usa varios óxidos de alquileo en la síntesis de los polietercarbonatopoliolos, su adición dosificada puede realizarse de forma simultánea o secuencial por medio de adiciones dosificadas separadas (dosificaciones) o por medio de una o varias adiciones dosificadas, dosificándose al menos dos óxidos de alquileo en forma de una mezcla. Según la naturaleza de la adición dosificada de los óxidos de alquileo y del dióxido de carbono, es posible sintetizar polietercarbonatopoliolos aleatorios, alternativos, de tipo bloque o de tipo gradiente. La concentración de los óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción es preferentemente > 0 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente, > 0 al 25 % en peso, con máxima preferencia, > 0 al 10 % en peso (en cada caso, en base al peso de la mezcla de reacción).

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono, en base a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol, porque es ventajoso un exceso de dióxido de carbono debido a la lentitud para reaccionar del dióxido de carbono. La cantidad del dióxido de carbono se puede determinar por medio de la presión total en las condiciones de reacción en cuestión. El intervalo de 100 a 12.000 kPa, preferentemente de 5.000

a 11.000 kPa, de modo particularmente preferente, de 7.000 a 10.000 kPa, resultó ser ventajoso como la presión total (absoluta) para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Para el procedimiento de acuerdo con la invención, también se demostró que la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopolioles se realiza ventajosamente de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de modo particularmente preferente, de 70 a 140 °C y con máxima preferencia particular, de 110 a 120 °C. Si se ajustan temperaturas inferiores a 50 °C, la reacción se detiene. A temperaturas a más de 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta de forma considerable. También se ha de cuidar cuando se selecciona la presión y la temperatura de que el CO₂ cambie dentro de lo posible del estado gaseoso al estado líquido y/o estado líquido supercrítico. Sin embargo, el CO₂ también se puede añadir al reactor en forma de un sólido y luego puede cambiar al estado líquido y/o estado líquido supercrítico en las condiciones de reacción elegidas.

Los reactores particularmente preferentes son: reactor tubular, recipiente agitador y reactor de bucle. Los polietercarbonatopolioles se pueden preparar en un recipiente agitador, enfriando el recipiente agitador, de acuerdo con la forma de realización y el modo de operación, por medio de la camisa del reactor, superficies de enfriamiento internas y/o superficies de enfriamiento ubicadas en un circuito de bombeo. Por razones de seguridad, el contenido de epóxido libre no debería exceder el 15 % en peso en la mezcla de reacción del recipiente agitador (ver, por ejemplo, el documento WO-A 2004/081082; página 3; línea 14). Por ello, se debe prestar atención en particular a la velocidad de dosificación del epóxido tanto en la operación semicontinua, donde el producto no se retira hasta el final de la reacción, como en la operación continua, donde el producto se retira de forma continua. La velocidad de dosificación del epóxido se debe ajustar de modo que el epóxido reaccione por completo de manera suficientemente rápida a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono. Es posible alimentar el dióxido de carbono de modo continuo o discontinuo. Esto depende de si el epóxido se consume lo suficientemente rápido y de si el producto debe contener dado el caso bloques de poliéter libres de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicado como presión) también puede variar durante la adición del epóxido. Es posible incrementar gradualmente la presión de CO₂ durante la adición del epóxido o reducirla o dejarla como está.

Otra forma de realización posible en el recipiente agitador para la copolimerización (etapa γ) se caracteriza porque se dosifican uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H en un reactor de forma continua durante la reacción, siendo posible usar la sal metálica alimentándola en el procedimiento junto con el iniciador o que esta esté ya presente en su totalidad al comienzo de la reacción. La cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H dosificada a un reactor de forma continua durante la reacción es preferentemente de al menos el 20 % en moles eq., de modo particularmente preferente, del 70 al 95 % en moles eq. (en cada caso, en base a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H).

La mezcla de catalizador/iniciador activada por medio de este procedimiento se puede copolimerizar (también) con epóxido y dióxido de carbono en el recipiente agitador o en un recipiente de reacción diferente (reactor tubular o reactor de bucle).

En el caso de un reactor tubular, el catalizador activado y el iniciador así como el epóxido y el dióxido de carbono se bombean de forma continua a través de un tubo. Las relaciones molares de los reactivos varían de acuerdo con el polímero que se desee. En una forma de realización preferente, el dióxido de carbono se dosifica en su forma supercrítica, es decir, forma virtualmente líquida, a fin de permitir una mejor miscibilidad de los componentes. Hay elementos de mezcla ventajosamente establecidos para una mejor mezcladura de los reactivos, que son comercializados, por ejemplo, por Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH o elementos mezcladores/intercambiadores de calor, que mejoran el mezclado y la disipación de calor al mismo tiempo.

Se pueden usar incluso reactores de bucle para la preparación de polietercarbonatopolioles. En general, estos incluyen reactores con realimentación de sustancias, tal como, por ejemplo, un reactor de bucle a chorro que también se puede operar de forma continua o un bucle de reactores tubulares. El uso de un reactor de bucle es particularmente ventajoso porque en este caso se puede llevar a cabo una retromezcla, de modo que la concentración de epóxido debería ser baja. A fin de lograr una conversión completa, con frecuencia se proporciona corriente abajo un tubo ("tubo de permanencia").

Los polietercarbonatopolioles obtenidos de acuerdo con la invención tienen una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de modo particularmente preferente, de 1 a 6 y con máxima preferencia particular, de 2 a 4. El peso molecular es preferentemente de 400 a 20.000 g/mol y de modo particularmente preferente, de 500 a 10.000 g/mol.

En general, se pueden usar óxidos de alquileo (epóxidos) que tienen de 2 a 24 átomos de carbono para el procedimiento de acuerdo con la invención. Los óxidos de alquileo que tienen de 2 a 24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de 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, óxido

de pineno, grasas mono- o poli-epoxidadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol y derivados de glicidol tal como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo, así como alquioxisilanos con función epóxido tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente como óxidos de alquileo se usan óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como sustancia iniciadora con funcionalidad H apropiada se pueden usar compuestos que tienen átomos de H activos para la alcoxilación. Son grupos que tienen átomos de H activos y que son activos para la alcoxilación, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H; se prefieren -OH y -NH₂; se prefiere en particular -OH. Se usan como sustancia iniciadora con funcionalidad H, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por alcoholes polihidroxílicos, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, la llamada Jeffamine[®] de Huntsman, tales como, por ejemplo, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los correspondientes productos de BASF, tal como, por ejemplo, polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF[®] de BASF, tales como, por ejemplo, PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuraminas (producto de BASF politetrahidrofuraminas 1700), polieterioles, poliactilopoliol, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. Los ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula son, por ejemplo, productos comerciales tal como Lupranol Balance[®] (BASF AG), tipos Merginol[®] (Hobum Oleochemicals GmbH), tipos Sovermol[®] (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos Soyol[®]TM (USSC Co.).

Se pueden usar como compuestos iniciadores monofuncionales alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Se pueden usar como alcoholes monofuncionales: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Son apropiadas como aminas monofuncionales: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Se pueden usar como tioles monofuncionales: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Se pueden mencionar como ácidos carboxílicos monofuncionales: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tal como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Alcoholes polihidroxílicos apropiados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes dihidroxílicos (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tales como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como, por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxílicos (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxílicos (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados celulósicos, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de los alcoholes antes mencionados con diferentes cantidades de ε-caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se pueden seleccionar de la clase de sustancias de los polieterpolioles, en particular aquellos que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Son preferentes los polieterpolioles que se componen de unidades repetidas de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen preferentemente un contenido del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, de modo particularmente preferente, que tienen un contenido del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. Pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los polieterpolioles apropiados compuestos por unidades repetidas de óxido de propileno y/u óxido de etileno son, por ejemplo, Desmophen[®], Acclaim[®], Arcol[®], Baycoll[®], Bayfill[®], Bayflex[®], Baygal[®], PET[®] y polieterpolioles de Bayer MaterialScience AG (tal como, por ejemplo, Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Poliol 2200, Acclaim[®] Polyol 4000I, Arcol[®] Polyol 1004, Arcol[®] Polyol 1010, Arcol[®] Polyol 1030, Arcol[®] Polyol 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Otros homopolímeros de etileno apropiados son, por ejemplo, las marcas Pluriol[®] E de BASF SE, homo- polióxidos de propileno apropiados son, por ejemplo, las marcas Pluriol[®] P de BASF SE, los copolímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno apropiados son, por ejemplo, las marcas Pluronic[®] PE o Pluriol[®] RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden seleccionar de la clase de sustancias de los poliesterpolioles, en particular aquellos que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como

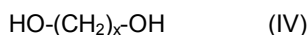
poliesterpolioles se usan poliésteres al menos difuncionales. Los poliesterpolioles están constituidos preferentemente por unidades alternantes de ácido y alcohol. Se usan como componentes ácidos, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adipico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidrotálico, anhídrido tetrahidrotálico, anhídrido hexahidrotálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Se usan como componentes de alcohol, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan polieterpolioles dihidroxílicos o polihidroxílicos como el componente de alcohol, se obtienen poliestereterpolioles que asimismo se pueden usar como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Preferentemente, se usan polieterpolioles con M_n = de 150 a 2000 g/mol para la preparación de los poliéster éter polioles.

Los policarbonatodiolos también se pueden usar como sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular aquellos que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500 g/mol, que se preparan, por ejemplo, por reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos se pueden hallar, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, se pueden usar como policarbonatodiolos los tipos Desmophen[®] C de Bayer MaterialScience AG, tal como, por ejemplo, Desmophen[®] C 1100 o Desmophen[®] C 2200.

En otra forma de realización de la invención, se pueden usar polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular, se usan polietercarbonatopolioles que se pueden obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la invención descrito en el presente documento. Estos polietercarbonatopolioles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan de antemano en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H generalmente tienen una funcionalidad (es decir, cantidad de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan ya sea de forma individual o en forma de una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son alcoholes de la fórmula general (IV)



en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de alcoholes de acuerdo con la fórmula (IV) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (IV) con ϵ -caprolactona, por ejemplo, productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerol con ϵ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioles compuestos por unidades repetidas de polióxido de alquileno.

De modo particularmente preferente, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H son uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polieterpolioles di- y trifuncionales, estando compuesto el polieterpoliol de una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H y óxido de propileno o de una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioles tienen preferentemente un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3 y en particular un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 3000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de los polietercarbonatopolioles se lleva a cabo por adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En el sentido de la invención, "funcionalidades H" se entiende como la cantidad de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula del compuesto iniciador.

Los catalizadores de DMC para usar en la homopolimerización de epóxidos se conocen, básicamente, de la técnica anterior (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores de DMC que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649 tienen una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y permiten la preparación de polieterpolioles a concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que la separación del catalizador del producto acabado por lo general ya no es precisa. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC muy activos descritos en el documento EP-A 700 949, que contienen, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc (III)) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también un poliéter que tiene un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención se obtienen

(i) haciendo reaccionar en la primera etapa una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos de complejo orgánico, por ejemplo, un éter o un alcohol,

5 (ii) separando en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida de (i) por medio de técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),

(iii) lavando dado el caso en una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y aislándolo después nuevamente por filtración o centrifugación),

10 (iv) secando a continuación el sólido resultante, dado el caso después de pulverizarlo, a temperaturas de, en general, 20 a 120 °C y a presiones de, en general, 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa) uno o varios ligandos de complejo orgánico, preferentemente en exceso (en base al compuesto de cianuro bimetálico) y dado el caso otros componentes formadores de complejos.

15 Los compuestos de cianuro bimetálico contenidos en los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

Por ejemplo, una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, en base a la sal de cianuro metálico como, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio se mezcla y luego se añade dimetoxietano (glime) o terc-butanol (preferentemente en exceso, en base a hexacianocobaltato de cinc) a la suspensión resultante.

20 Sales metálicas apropiadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico tienen preferentemente la fórmula general (V)



en la que

25 M está seleccionado de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , M es preferentemente Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

n es 1 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato, y

30 n es 2 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas apropiadas tienen la fórmula general (VI)



en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ,

35 X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

r es 2 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

r es 1 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

40 o sales metálicas apropiadas tienen la fórmula general (VII)



en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+} ,

45 X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato,

isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

s es 2 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

s es 4 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas apropiadas tienen la fórmula general (VIII)

5 $M(X)_t$ (VIII)

en la que

M está seleccionado de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+} ,

10 X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

t es 3 cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

t es 6 cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato.

15 Ejemplos de sales metálicas apropiadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También se pueden usar mezclas de diferentes sales metálicas.

Sales de cianuro metálico apropiadas para la preparación del compuesto de cianuro bimetálico preferentemente tienen la fórmula general (IX)

20 $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ (IX)

en la que

M' está seleccionado de uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V (IV) y V (V), M' es preferentemente uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Cr (III), Ir (III) y Ni (II),

25 Y está seleccionado de uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por metales alcalinos (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metales alcalinotérreos (es decir, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

A está seleccionado de uno o varios aniones del grupo constituido por haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y

30 a, b y c son números enteros, estando seleccionados los valores para a, b y c de modo que se dé la electroneutralidad de la sal de cianuro metálica; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c tiene preferentemente el valor de 0.

Ejemplos de sales de cianuro metálico apropiadas son hexacianocobaltato (III) de sodio, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio y hexacianocobaltato (III) de litio.

35 Los compuestos de cianuro bimetálico preferentes que están contenidos en los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención son compuestos de la fórmula general (X)

$M_x[M'_x(CN)_y]_z$ (X),

en la que M es como se define en las fórmulas (III) a (VI) y

M' es como se define en la fórmula (VII), y

40 x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de modo tal que se dé la electroneutralidad del compuesto de cianuro bimetálico.

Preferentemente,

$x = 3$, $x' = 1$, $y = 6$ y $z = 2$,

M = Zn (II), Fe (II), Co (II) o Ni (II) y

M' = Co (III), Fe (III), Cr (III) o Ir (III).

Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico apropiados son hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico apropiados se pueden hallar, por ejemplo, en el documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29-5 66). El hexacianocobaltato (III) de cinc se usa de modo particularmente preferente.

Los ligandos de complejo orgánico añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo, como ligandos de complejo orgánico se usan compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre que son capaces de formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Ligandos de complejo orgánico preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de ellos. Ligandos de complejo orgánico particularmente preferentes son éteres alifáticos (como dimetoxietano), alcoholes alifáticos hidrosolubles (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos alifáticos o cicloéteres alifáticos y grupos hidroxilo alifáticos (tales como, por ejemplo, etilenglicol-mono-terc-butil-éter, dietilenglicol-mono-terc-butil-éter, tripropilenglicolmonometiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos de complejo orgánico más particularmente preferentes se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butil éter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

En la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención se usan opcionalmente uno o varios componentes formadores de complejos de las clases de compuesto de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitán, polialquilenglicolglicidiléteres, poli(acrilamida-ácido co-acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-ácido co-maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-ácido co-acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales o de los glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos, ácidos gálicos o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturado o compuestos tensoactivos iónicos.

En la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención se hacen reaccionar preferentemente en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles) en base a sal de cianuro metálico, es decir, al menos una relación molar de sal metálica con respecto a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00, y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), formando una suspensión que contiene el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando de complejo orgánico.

El ligando de complejo orgánico puede estar presente, a este respecto, en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico o se añade directamente a la suspensión obtenida después de precipitar el compuesto de cianuro bimetálico. Se halló que era ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y el ligando complejo orgánico con agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata luego con un componente formador de complejos. El componente formador de complejos se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se lleva a cabo usando una boquilla de mezcla, de modo particularmente preferente, usando un dispersor a chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

En la segunda etapa, el sólido (es decir, el precursor del catalizador de acuerdo con la invención) se aísla de la suspensión por medio de técnicas conocidas, tal como centrifugación o filtración.

En una variante de realización preferente, el sólido aislado se lava después en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando de complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y luego volviendo a aislar por filtración o centrifugación). De esta manera, los subproductos solubles en agua, por ejemplo, tales como cloruro de potasio, se pueden eliminar del catalizador de acuerdo con la invención. Preferentemente, la cantidad de ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa va del 40 al 80 % en peso, en base a la solución total.

Dado el caso, se añade otro componente formador de complejos, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, en base a la solución total, a la solución de lavado acuosa en la tercera etapa.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, el sólido se lava en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo resuspendiendo y luego volviendo a aislar por filtración o centrifugación) a fin de eliminar así, por ejemplo, subproductos solubles en agua, tales como cloruro de potasio, del catalizador de acuerdo con la invención. De modo particularmente preferente, la

cantidad de alcohol insaturado en la solución de lavado acuosa es del 40 al 80 % en peso, en base a la solución total de la primera etapa de lavado. En las demás etapas de lavado (iii-2), la primera etapa de lavado se repite una vez o varias veces, preferentemente de una a tres veces o, preferentemente, se usa una solución no acuosa, tal como, por ejemplo, una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente formador de complejos (preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, en base a la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2)), como la solución de lavado y el sólido se lava con él una vez o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

El sólido aislado y dado el caso lavado se seca entonces, dado el caso después de pulverizar, a temperaturas de, en general, 20 a 100 °C y a presiones de, en general, de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa).

10 Un procedimiento preferente para aislar los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención de la suspensión por filtración, lavado de la torta de filtro y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

15 Los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de subproductos y se pueden procesar sin dificultad, en particular por reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano flexibles. Para aplicaciones de poliuretano, se usan preferentemente polietercarbonatopolioles basados en un compuesto iniciador con funcionalidad H con una funcionalidad de al menos 2. Los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse por medio del procedimiento de acuerdo con la invención también se pueden usar en aplicaciones tales como formulaciones de agente de lavado y limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procedimientos para producción de papel o textiles o formulaciones cosméticas. El experto en la técnica sabe que, según el campo de aplicación en cuestión, los polietercarbonatopolioles que se van a usar deben satisfacer propiedades particulares de material tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, polidispersidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

25 El promedio en peso y en número del peso molecular de los polímeros producidos se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se siguió el procedimiento de acuerdo con la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1 – tetrahidrofurano como eluyente". A este respecto, se usaron muestras de poliestireno de masa molecular conocida para la calibración.

30 Se determinó el índice de OH (índice de hidroxilo) sobre la base de la norma DIN 53240-2, pero se usó piridina como disolvente en lugar de THF/diclorometano. La valoración se llevó a cabo con KOH etanólico 0,5 molar (reconocimiento de punto final por medio de potenciometría). Se usó aceite de ricino con índice de OH certificado como sustancia de ensayo. La indicación de la unidad en "mg/g" se refiere a mg [KOH]/g [polietercarbonatopoliole].

35 Para indicar la cantidad de sal metálica usada también se usa la relación de la cantidad de sal metálica usada con respecto a la cantidad de cobalto usada, procedente del catalizador de DMC. Para calcular la cantidad de cobalto procedente del catalizador de DMC, se usa una proporción en peso de Co del 11,0 % en peso. Esto se determinó por medio de análisis de fluorescencia por rayos X. Sobre esta base, 141 mg de catalizador de DMC usado (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) contienen una cantidad de cobalto de 0,26 mmol.

40 La proporción de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliole resultante y la relación de carbonato de propileno a polietercarbonatopoliole se determinaron por medio de RMN de ¹H (Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en la RMN de ¹H (en base a TMS = 0 ppm) son las siguientes:

45 resonancia de carbonato cíclico (que se formó como subproducto) a 4,5 ppm, carbonato, resultante de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliole (resonancias de 5,1 a 4,8 ppm), OP sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpoliole (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado como molécula iniciadora con una resonancia de 1,6 a 1,52 ppm.

La cantidad molar de carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula de acuerdo con la fórmula (XI) de la siguiente manera, en la que se usan las siguientes abreviaturas:

$F(4,5)$ = área de resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)

$F(5,1-4,8)$ = área de resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliole y un átomo de H para carbonato cíclico

50 $F(2,4)$ = área de resonancia a 2,4 ppm para OP libre, sin reaccionar

$F(1,2-1,0)$ = área de resonancia a 1,2-1,0 ppm para polieterpoliole

$F(1,6-1,52)$ = área de resonancia de 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador)

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, el carbonato ligado a polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de

reacción se convirtió a % en moles de acuerdo con la siguiente fórmula (XI):

$$LC = \frac{F(5,1 - 4,8) - F(4,5)}{F(5,1 - 4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2 - 1,0) + 0,25 * F(1,6 - 1,52)} * 100$$

La proporción en peso (en % en peso) de carbonato ligado a polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (XII):

$$LC' = \frac{[F(5,1 - 4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\%$$

5

en la que el valor para N ("denominador" N) se calcula de acuerdo con la fórmula (XIII):

$$N = [F(5,1 - 4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2 - 1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6 - 1,52) * 146$$

(XIII)

10

El factor 102 resulta de la suma de las masas moleculares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molecular de óxido de propileno y el factor 146 resulta de la masa molecular del iniciador usado, 1,8-octanodiol.

La proporción en peso (en % en peso de) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (XIV):

$$CC' = \frac{F(4,5) * 102}{N} * 100\% \quad (XIV)$$

en la que el valor para N se calcula de acuerdo con la fórmula (XI).

15

20

25

A fin de calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición en base al componente polimérico (constituido por polieterpoliol, que se componía de iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación llevadas a cabo en condiciones libres de CO₂ y polietercarbonatopoliol, compuesto por iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación llevadas a cabo en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico, así como cualquier óxido de propileno sin reaccionar presente) por cálculo. La proporción en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F=44/(44+58)$. Los datos del contenido de CO₂ en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véanse los siguientes ejemplos y la Tabla 1) se normalizan a la proporción de la molécula de polietercarbonatopoliol que se formó en la copolimerización y dado el caso las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir, la proporción de la molécula de polietercarbonatopoliol, que resulta del iniciador (1,8-octanodiol) y de la reacción del iniciador con epóxido, que se añadió en condiciones exentas de CO₂ no se tuvo en cuenta en este caso).

Compuesto iniciador con funcionalidad H usado:

1,8-octanodiol de la compañía Sigma Aldrich

30

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de un catalizador de DMC y en ausencia de sales metálicas. **(Ejemplo 1; comparación):**

35

40

Se dispusieron 141 mg de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) y 51 g de 1,8-octanodiol seco (iniciador) en un reactor de presión de 1 litro con un dispositivo de dosificación de gas. El reactor se calentó hasta 130 °C y se inertizó por aplicación repetida de nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y posterior reducción de la presión a aproximadamente 100 kPa. Este procedimiento se llevó a cabo al menos 3 veces **[secado]**. Se dosificaron 25 g de óxido de propileno (OP) al reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂, es decir, a cero kPa de CO₂. El inicio de la reacción vino marcado por un pico de temperatura ("punto caliente") y por una caída de presión a la presión inicial (aproximadamente 100 kPa) **[activación 1]**. Después de la primera caída de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP **[activación 2]** y luego 19 g de OP **[activación 3]**, como resultado de lo cual se produjo nuevamente en cada caso un pico de temperatura y una caída de la presión. Después de aplicar 5.000 kPa de CO₂ al reactor, se dosificaron rápidamente 50 g de OP **[activación 4]**, teniendo lugar un pico de temperatura después de un tiempo de espera de 33 minutos. Al mismo tiempo, la

presión de dióxido de carbono CO₂ comenzó a caer. La presión estaba controlada de modo que cuando caía se añadía CO₂ nuevo. Solo después se bombeó el resto de óxido de propileno (435 g) de forma continua al reactor a aproximadamente 1,8 g/minuto, mientras que la temperatura se redujo a 105 °C en etapas de 5 °C cada cinco minutos. Una vez completa la adición de OP, se llevó a cabo la agitación (1500 rpm) durante otros 60 minutos a 105 °C y la presión indicada con anterioridad.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], con respecto a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂: 19,9 % en peso; selectividad indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol = 0,21; el índice de OH del polietercarbonatopoliol era de 67,2 mg/g; polidispersidad 1,45.

10 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de un catalizador de DMC y de una sal metálica (**procedimiento de preparación general**):

Se dispusieron 141 mg de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el documento EP-A 700949), una sal metálica del tipo indicado en la tabla 1 y 51 g de 1,8-octanodiol seco (iniciador) en un reactor de presión de 1 litro con un dispositivo de dosificación de gas. El reactor se calentó hasta 130 °C y se inertizó por aplicación repetida de nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y posterior reducción de la presión a aproximadamente 100 kPa. Este procedimiento se llevó a cabo al menos 3 veces [**secado**]. La mezcla de reacción se puede poner dado el caso en ambiente inerte por medio de destilación por arrastre con N₂. Se dosificaron 25 g de óxido de propileno (OP) al reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂, es decir, a cero kPa de CO₂. El inicio de la reacción vino marcado por un pico de temperatura ("punto caliente") y por una caída de presión a la presión inicial (aproximadamente 100 kPa) [**activación 1**]. Después de la primera caída de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP [**activación 2**] y luego 19 g de OP [**activación 3**], como resultado de lo cual se produjo nuevamente en cada caso un pico de temperatura y una caída de la presión. Después de aplicar 5.000 kPa de CO₂ al reactor, se dosificaron rápidamente 50 g de OP [**activación 4**], teniendo lugar un pico de temperatura después de un tiempo de espera de 33 minutos. Al mismo tiempo, la presión de dióxido de carbono CO₂ comenzó a caer. La presión estaba controlada de modo que cuando caía se añadía CO₂ nuevo. Sólo entonces se bombeó el óxido de propileno restante (435 g) de modo continuo al reactor a aproximadamente 1,8 g/minuto, mientras se redujo la temperatura a 105 °C en etapas de 5 °C cada cinco minutos. Una vez completa la adición de OP, se agitó todavía (1500 rpm) durante otros 60 minutos a 105 °C y la presión indicada con anterioridad.

30 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 49 g de cloruro de calcio (**Ejemplo 2**, de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo cloruro de calcio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 27 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

35 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 21,3 % en peso;

La selectividad indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,14;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 65,5 mg/g;

40 La polidispersidad fue de 1,48.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 141 mg de cloruro de calcio (**Ejemplo 3**, de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo cloruro de calcio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

45 El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 49 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 23,1 % en peso;

50 La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,14;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 63,3 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,72.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 42 mg de cloruro de magnesio (Ejemplo 4, de acuerdo con la invención):

- 5 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo cloruro de magnesio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 24 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

- 10 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 21,6 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,14;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 65,5 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,48.

- 15 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 141 mg de cloruro de magnesio (Ejemplo 5, de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo cloruro de magnesio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 58 minutos.

- 20 El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 23,3 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,14;

- 25 El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 67,4 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,45 a 1,72.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 260 mg de diestearato de magnesio (Ejemplo 6, de acuerdo con la invención):

- 30 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo diestearato de magnesio (estearato de magnesio) como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] se acortó de 33 minutos a 18 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado bajo CO₂, fue del 21,4 % en peso;

- 35 La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,14;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 64,5 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,61.

- 40 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 390 mg de triestearato de aluminio (Ejemplo 7, de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo triestearato de aluminio (estearato de aluminio) como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 19 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 23,1 % en peso;

- 5 La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,15;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 63,3 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,86.

- 10 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 65 mg de acetato de magnesio seco (Ejemplo 8, de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo acetato de magnesio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] se acortó de 33 minutos a 16 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

- 15 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 20,7 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,14;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 62,2 mg/g;

- 20 La polidispersidad fue de 1,43.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 270 mg de estearato de calcio seco (**Ejemplo 9**, de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo estearato de calcio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

- 25 El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] se acortó de 33 minutos a 15 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 20,3 % en peso;

- 30 La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,12;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 62,9 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,31.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 405 mg de estearato de calcio seco (**Ejemplo 10**, de acuerdo con la invención):

- 35 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo estearato de calcio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] se acortó de 33 minutos a 15 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

- 40 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 20,2 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,10;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 64,3 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,47.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 280 mg de diestearato de cinc (Ejemplo 11, comparación, no de acuerdo con la invención):

5 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo diestearato de cinc (estearato de cinc) como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 55 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

10 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 19,0 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,23;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 66,4 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,47.

15 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 36 mg de óxido de cinc (Ejemplo 12, ejemplo comparativo):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo óxido de cinc como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 34 minutos.

20 El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 20,0 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,19;

25 El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 67,9 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,52.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 60 mg de cloruro de cinc (Ejemplo 13, ejemplo comparativo):

30 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, colocando cloruro de cinc como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 59 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 18,6 % en peso;

35 La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,26;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 71,0 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,40.

40 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 58 mg de tricloruro de aluminio (**Ejemplo 14**, ejemplo comparativo):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo tricloruro de aluminio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

En un periodo de 165 minutos no se observó ningún punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4]. El ensayo se interrumpió.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 98 mg de perclorato de magnesio (**Ejemplo 15**, ejemplo comparativo):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo perclorato de magnesio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

- 5 El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 80 minutos. Durante la adición dosificada continua de OP bajo 5.000 kPa de CO₂, se determinó un valor muy incrementado del 65 % de OP libre. En consecuencia, el ensayo se interrumpió.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 53 mg de sulfato de magnesio (**Ejemplo 16**, ejemplo comparativo):

- 10 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo sulfato de magnesio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 22 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

- 15 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 19,5 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, quedó igual (0,21);

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 68,5 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,36.

- 20 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 62 mg de sulfato de sodio (**Ejemplo 17**, ejemplo comparativo):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo sulfato de sodio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 27 minutos.

- 25 El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 19,7 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,18;

- 30 El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 68,4 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,38.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 125 mg de ácido esteárico (**Ejemplo 18**, ejemplo comparativo):

- 35 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo ácido esteárico como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 29 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 20,4 % en peso;

- 40 La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,20;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 65,5 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,42.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 51 mg de fenolato de sodio (**Ejemplo 19**, ejemplo

comparativo):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo fenolato de sodio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

5 En un periodo de 70 minutos no se observó ningún punto caliente en condiciones exentas de CO₂ [activación 1]. La adición de otra cantidad de OP de forma análoga [activación 2] tampoco dio como resultado la activación del catalizador. El ensayo se interrumpió.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 190 mg de fenolato de tetrafenilfosfonio (**Ejemplo 20**, ejemplo comparativo):

10 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo fenolato de tetrafenilfosfonio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4] fue de 29 minutos.

El polietercarbonatopoliol así preparado se distingue por las siguientes propiedades:

15 El CO₂ incorporado [% en peso], en base a la porción del polímero formado en atmósfera de CO₂, fue del 20,0 % en peso;

La selectividad, indicada como la relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) a polietercarbonatopoliol, fue de 0,20;

El índice de OH del polietercarbonatopoliol fue de 65,5 mg/g;

La polidispersidad fue de 1,28.

20 Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 19 mg de cloruro de litio (**Ejemplo 21**, comparación, no de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo cloruro de litio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

25 En un periodo de 140 minutos no se observó ningún punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4]. El ensayo se interrumpió.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 135 mg de estearato de sodio (**Ejemplo 22**, comparación, no de acuerdo con la invención):

La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo estearato de sodio como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

30 En un periodo de 120 minutos no se observó ningún punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4]. El ensayo se interrumpió.

Preparación de un polietercarbonatopoliol en presencia de 300 mg de (di)estearato de estaño (**Ejemplo 23**, ejemplo comparativo):

35 La realización se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de preparación general indicado con anterioridad, disponiendo estearato de estaño como sal metálica junto con catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) como sólido.

En un periodo de 120 minutos no se observó ningún punto caliente en atmósfera de CO₂ [activación 4]. El ensayo se interrumpió.

Los resultados de la preparación de polietercarbonatopoliol se resumen en la tabla 1.

40 Los compuestos de cinc tales como estearato de cinc, óxido de cinc o cloruro de cinc no dieron como resultado una incorporación mayor de CO₂ en el polímero (véanse los Ejemplos comparativos 11 a 13). La activación del catalizador en presencia de dióxido de carbono no se logró con los cloruros de aluminio y litio (véanse los Ejemplos comparativos 14 y 21).

45 Los cloruros alcalinotérreos tales como cloruro de magnesio o cloruro de calcio, por el contrario, aumentaron sorprendentemente la incorporación de dióxido de carbono en el polímero y al mismo tiempo mejoran la selectividad (véanse los Ejemplos 2 a 5) en comparación con el Ejemplo comparativo 1, en el que no se añade sal metálica. El estearato de magnesio, el acetato de magnesio y el estearato de aluminio aumentaron el contenido de CO₂ en el polímero, mejoraron la selectividad y acortaron el tiempo de activación (Ejemplos 6 a 8). Con estearato de calcio como sal metálica se pudo lograr la combinación óptima de mayor contenido de CO₂ en el polímero una mejor

selectividad, un tiempo de activación más corto y una polidispersidad reducida (Ejemplos 9 y 10).

5 El perclorato de magnesio tuvo tal efecto adverso sobre el catalizador que no fue posible preparar el polímero de forma exitosa (Ejemplo comparativo 15). Con otras sales metálicas tales como sulfato de magnesio o sodio, pudo lograrse, ciertamente, una copolimerización, pero estas sales metálicas no condujeron a una mayor incorporación de CO₂ en el polímero (véanse los Ejemplos comparativos 16 y 17). Con fenolato de sodio, la activación del catalizador en presencia de dióxido de carbono no se logró (Ejemplo comparativo 19) y con fenolato de tetrafenilfosonio, la selectividad no se mejoró (Ejemplo comparativo 20).

10 El ácido esteárico tenía sólo una ligera influencia positiva sobre la incorporación de dióxido de carbono en el polímero, pero se afectó la selectividad de forma adversa (Ejemplo comparativo 18). Con sales metálicas tal como estearato de sodio o estearato de estaño (II), no fue posible lograr una activación en atmósfera de dióxido de carbono (Ejemplos comparativos 22 y 23).

Tabla 1: Resultados de la preparación de polietercarbonatopolio

Ejemplo	Sal metálica	Sal metálica [mmol]	[mmol de sal metálica] / [mmol de Co]	Tiempo 1 [min]	incorporación de CO ₂ [% en peso]	Selectividad ciclita/lineal	Índice de OH [mg de KOH/g]	Poli-dispersidad
1 (comp.)	-	-	-	33	19,9	0,21	67,2	1,45
2	Cloruro de calcio	0,44	1,67	27	21,3	0,14	65,5	1,48
3	Cloruro de calcio	1,27	4,82	49	23,1	0,14	63,3	1,72
4	Cloruro de magnesio	0,44	1,67	24	21,6	0,14	65,5	1,48
5	Cloruro de magnesio	1,48	5,62	58	23,3	0,14	67,4	1,72
6	Estearato de magnesio	0,44	1,67	18	21,4	0,14	64,5	1,61
7	Estearato de aluminio	0,44	1,67	19	23,1	0,15	63,3	1,86
8	Acetato de magnesio	0,44	1,67	16	20,7	0,14	62,2	1,43
9	Estearato de calcio	0,44	1,67	15	20,3	0,12	62,9	1,31
10	Estearato de calcio	0,67	2,54	15	20,2	0,10	64,3	1,37
11 (comp.)	Estearato de cinc	0,44	1,67	55	19,0	0,23	66,4	1,47
12 (comp.)	Oxido de cinc	0,44	1,67	34	20,0	0,19	67,9	1,52
13 (comp.)	Cloruro de cinc	0,44	1,67	59	18,6	0,26	71,0	1,40
14 (comp.)	Cloruro de aluminio	0,44	1,67	165	sin activación en atmósfera de CO ₂ en un periodo de dos horas			
15 (comp.)	Perclorato de magnesio	0,44	1,67	80	acumulación de OP. en consecuencia, ensayo interrumpido			
16 (comp.)	Sulfato de magnesio	0,44	1,67	22	19,5	0,21	68,5	1,36
17 (comp.)	Sulfato de sodio	0,44	1,67	27	19,7	0,18	68,4	1,38
18 (comp.)	Acido esteárico	0,44	1,67	29	20,4	0,20	65,5	1,42
19 (comp.)	Fenolato de sodio	0,44	1,67	sin activación en condiciones exentas de CO ₂ en un periodo de 70 minutos				
20 (comp.)	Fenolato de tetrafenilfosfonio	0,44	1,67	29	20,0	0,20	65,5	1,28
21 (comp.)	Cloruro de litio	0,44	1,67	sin activación en atmósfera de CO ₂ en un periodo de 140 minutos				
22 (comp.)	Estearato de sodio	0,44	1,67	sin activación en atmósfera de CO ₂ en un periodo de dos horas				
23 (comp.)	Diesterato de estaño	0,44	1,67	sin activación en atmósfera de CO ₂ en un periodo de dos horas				

comp. = ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico y en presencia de al menos una sal metálica, caracterizado porque

5 (α) se disponen el catalizador de cianuro bimetálico, la sal metálica y la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,

(β) para la activación

10 (β1) en una primera etapa de activación, una primera cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo se añade a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo realizarse esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂,

15 (β2) en una segunda etapa de activación, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, una segunda cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo se añade a la mezcla resultante de la etapa de activación precedente, pudiendo realizarse esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂, y

(γ) uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono se añaden a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"),

20 usándose como sal metálica al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por haluros alcalinotérreos, carboxilatos alcalinotérreos y carboxilatos de aluminio.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la copolimerización se lleva a cabo con una presión total (absoluta) de 5.000 a 11.000 kPa.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que para la activación

25 (β3) en una tercera etapa de activación o etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, la etapa (β2) se repite de una a cinco veces, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO₂.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que para la activación

30 (β4) en una etapa de activación adicional o etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, la etapa (β3) se repite de una a cinco veces, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en presencia de CO₂.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que

35 (α) se disponen el catalizador de cianuro bimetálico, al menos una sal metálica y la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,

(β) para la activación

40 (β1) en una primera etapa de activación, una primera cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo se añade a la mezcla resultante de la etapa (α), realizándose esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo en ausencia de CO₂,

45 (β2) en una segunda etapa de activación, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, se añade una segunda cantidad parcial (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación precedente, realizándose esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo en ausencia de CO₂,

(β3) en una tercera etapa de activación, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, la etapa (β2) se repite exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO₂,

50 (β4) en una etapa de activación adicional, o etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de la temperatura en la etapa de activación precedente, la etapa (β3) se repite exactamente una vez, realizándose

esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en presencia de CO₂,

(γ) uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono se añaden a la mezcla resultante de la etapa (β) (“copolimerización”).

- 5 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que
- (α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y se eliminan agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles a temperatura elevada y/o presión reducida (“secado”), añadiéndose el catalizador de cianuro bimetálico y/o al menos una sal metálica a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, antes o después del secado.
- 10
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo usados en las etapas β1 a β4 es, en cada caso, del 2,0 al 15,0 % en peso de (en base a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización).
- 15 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad de sales metálicas usada es de 0,2 a 10,0 [mmol de sal metálica] / [mmol de Co].
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que como sal metálica se usa haluro de magnesio en una cantidad de 0,8 a 4,0 [mmol de sal metálica] / [mmol de Co], carboxilato alcalinotérreo y/o carboxilato de aluminio.
- 20 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que como sal metálica se usa carboxilato de calcio.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos uno del grupo constituido por alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, policarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula.
- 25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador de cianuro bimetálico usado contiene al menos un compuesto de cianuro bimetálico seleccionado del grupo constituido por hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II).
- 30 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador de cianuro bimetálico usado adicionalmente contiene al menos un ligando de complejo orgánico seleccionado del grupo constituido por éter alifático, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butil-éter, dietilenglicol-mono-terc-butil-éter, tripropilenglicol-monometiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.
- 35 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, que se lleva a cabo en un reactor tubular, recipiente agitador o reactor de bucle.