

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 715**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/26** (2006.01)

**C08G 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2011 E 11719029 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2571922**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles**

30 Prioridad:

**18.05.2010 EP 10163170**

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

**16.09.2014**

73 Titular/es:

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

**Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 494 715 T3**

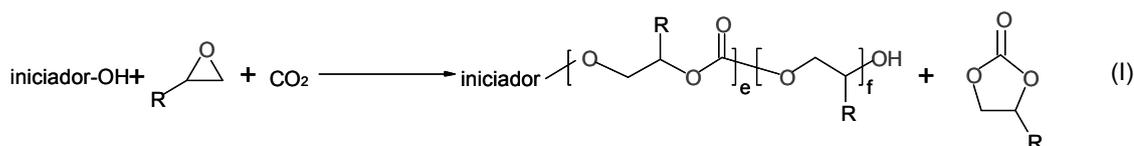
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidades H, uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de cianuro bimetálico, en el que la sal metálica exenta de cianuro, la sal metálica de cianuro o ambas sales mencionadas usadas para la preparación del catalizador de cianuro bimetálico contienen de 0,3 a 1,8 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol de la sal metálica de cianuro usada para la síntesis del catalizador) en forma de un hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal.

La preparación de polietercarbonatopolioles mediante reacción catalítica de óxidos de alquileno (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia o ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidades H (iniciadores) ha sido objeto de una intensa investigación desde hace más de 40 años (por ejemplo, Inoue y col., "Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds"; *Die Makromolekulare Chemie* 130, 210-220, 1969). Esta reacción, que usa por ejemplo un compuesto iniciador con funcionalidades H, se muestra esquemáticamente en el esquema (I), en el que R representa un radical orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales puede contener también heteroátomos tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y en el que e y f representan un número entero, y en el que en el producto mostrado en el presente documento en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliole ha de entenderse simplemente que los bloques que tienen la estructura mostrada pueden encontrarse en principio de nuevo en el polietercarbonatopoliole resultante, pero la secuencia, número y longitud de los bloques, así como la funcionalidad OH del iniciador, pueden variar y no están limitados al polietercarbonatopoliole mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, porque esta reacción representa la reacción de un gas con efecto invernadero tal como el CO<sub>2</sub> para dar un polímero. El carbonato cíclico (por ejemplo, para R = CH<sub>3</sub>, carbonato de propileno) mostrado en la fórmula (I) se forma como producto adicional, realmente como producto secundario.



Activación dentro del ámbito de la invención denota una etapa en la que se añade una cantidad parcial de compuesto óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC y se interrumpe posteriormente la adición del compuesto óxido de alquileno, observándose en el reactor la evolución del calor como resultado de una reacción química exotérmica posterior, que puede conducir a un pico de temperatura ("punto caliente"), y una caída de presión como resultado de la reacción de óxido de alquileno y dado el caso CO<sub>2</sub>. La etapa de activación del procedimiento es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial del compuesto óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC hasta la aparición de evolución del calor. En general, la etapa de activación puede estar precedida por una etapa de secado del catalizador de DMC y dado el caso del iniciador a temperatura elevada y/o presión reducida, no siendo esta etapa de secado parte de la etapa de activación dentro del ámbito de la presente invención

La formación de copolímeros a partir de epóxidos (por ejemplo, óxido de propileno) y dióxido de carbono es conocida desde hace mucho tiempo. Por ejemplo, el documento US 4500704 describe la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno usando catalizadores de DMC. En dicho documento, por ejemplo, se había hecho reaccionar el 71 % del óxido de propileno después de 48 horas en un reactor a 35 °C partiendo de una sustancia iniciadora y 12,3 g de óxido de propileno (212 mmol) y una presión de dióxido de carbono de 4800 kPa. De los 150,5 mmol de óxido de propileno que reaccionaron, 27 mmol (18 %) reaccionaron formando el producto secundario generalmente indeseable carbonato de propileno.

El documento WO-A 2006/103213 da a conocer un procedimiento mediante el que se reduce la formación de carbonatos cíclicos. Esto se consigue añadiendo al catalizador de DMC una sustancia CO<sub>2</sub>-fílica (por ejemplo, compuestos perfluorados). Se encuentran bajos contenidos de carbonato de propileno incluso a una alta presión de CO<sub>2</sub> de 6200 kPa. Por lo tanto, por ejemplo, el contenido de carbonato de propileno en el Ejemplo 6 de la publicación es de solo un 2,7 %, pero la polidispersidad de 7,98 es indeseablemente alta.

Debido a que el carbonato de propileno tiene un punto de ebullición extraordinariamente alto de 240 °C a presión normal, su separación de la mezcla de reacción es cara y prolongada. Por lo tanto, es deseable desarrollar un procedimiento para la copolimerización de epóxidos con dióxido de carbono en el que las cantidades de carbonato cíclico (tal como, por ejemplo, carbonato de propileno) formadas sean lo menores posibles. Por consiguiente, era un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento con el que puedan prepararse polietercarbonatopolioles con selectividad mejorada (concretamente, con una relación lo menor posible de carbonato

cíclico a polietercarbonato lineal), en el que el tiempo de espera ("tiempo 1" en la Tabla 1) hasta que se produce el pico de temperatura en la copolimerización sea inferior a 120 minutos. Un tiempo de espera más corto tiene un efecto ventajoso sobre la economía del procedimiento.

5 Sorprendentemente, se ha encontrado ahora que el objetivo anteriormente mencionado se consigue mediante un procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidades H, uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC.

10 La sal metálica de cianuro usada para la preparación de catalizadores de DCM es hexacianocobaltato (III) de potasio. Dentro del ámbito de la invención, se entiende que los equivalentes básicos de un hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal son los equivalentes de los iones hidróxido resultantes en una disociación completa en agua de los hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos usados. Por ejemplo, 0,5 mol de un carbonato metálico proporcionan 1,0 equivalentes básicos molares.

15 La suma de los hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos usados es de 0,3 a 1,8 mol, preferiblemente de 0,6 a 1,6 mol, con particular preferencia de 0,8 a 1,4 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol de hexacianocobaltato (III) de potasio usado para la síntesis del catalizador).

El procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de al menos una sustancia iniciadora con funcionalidades H, al menos un óxido de alquileno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC puede llevarse a cabo de forma continua, semicontinua o discontinua.

20 Los polietercarbonatopolioles obtenidos según la invención tienen generalmente una funcionalidad de al menos 1, preferiblemente de 2 a 8, con particular preferencia de 2 a 6 y con más particular preferencia de 2 a 4. El peso molecular es preferiblemente de 400 a 10.000 g/mol y con particular preferencia de 500 a 6.000 g/mol.

25 En general, pueden usarse para el procedimiento según la invención óxidos de alquileno que tienen de 2 a 24 átomos de carbono. Son óxidos de alquileno que tienen de 2 a 24 átomos de carbono, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en 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 poliepoxiadas como di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo, así como alquiloxisilanos epoxifuncionales tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Como óxidos de alquileno se usan preferiblemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

35 Pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidades H adecuadas compuestos con átomos de H activos para alcoxilación. Son grupos que tienen átomos de H activos y que son activos para la alcoxilación, por ejemplo, -OH, -NH<sub>2</sub> (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO<sub>2</sub>H; se prefieren -OH y -NH<sub>2</sub>; se prefiere particularmente -OH. Se usan como sustancia iniciadora con funcionalidades H, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados de alcoholes mono- o polihidroxílicos, aminas mono- o polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, las denominadas Jeffamine<sup>®</sup> de Huntsman, tales como, por ejemplo, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los productos correspondientes de BASF tales como, por ejemplo, polieteraminas D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF<sup>®</sup> de BASF tales como, por ejemplo, PolyTHF<sup>®</sup> 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuraminas (el producto de BASF politetrahidrofuraminamina 1700), polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, mono- o diglicéridos de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente y ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula. Son ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula, por ejemplo, productos comerciales tales como Lupranol Balance<sup>®</sup> (BASF AG), los de tipo Merginol<sup>®</sup> (Hobum Oleochemicals GmbH), los de tipo Sovermol<sup>®</sup> (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los de tipo Soyol<sup>®</sup>TM (USSC Co.).

55 Pueden usarse como sustancias iniciadoras monofuncionales alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Pueden usarse como alcoholes monihidroxílicos: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-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 adecuadas como aminas monofuncionales: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina y morfolina. Pueden usarse como tioles monofuncionales: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Pueden mencionarse como ácidos carboxílicos monofuncionales: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico y ácido acrílico.

Son alcoholes polihidroxílicos adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidades H, por ejemplo, alcoholes dihidroxílicos (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, 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 de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular, aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de los alcoholes anteriormente mencionados con diferentes cantidades de  $\epsilon$ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidades H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los polieterpolioles, en particular aquellos que tienen un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Se prefieren los polieterpolioles que están compuestos por unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen preferiblemente un contenido de 35 a 100 % de unidades de óxido de propileno, con particular preferencia que tienen un contenido de 50 a 100 % de unidades de óxido de propileno. Estos pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros alternos o en bloques de óxido de etileno y óxido de propileno. Son polieterpolioles adecuados compuestos por unidades de repetición de óxido de propileno y/u óxido de etileno, por ejemplo, Desmophen<sup>®</sup>, Acclaim<sup>®</sup>, Arcol<sup>®</sup>, Baycoll<sup>®</sup>, Bayfill<sup>®</sup>, Bayflex<sup>®</sup>, Baygal<sup>®</sup>, PET<sup>®</sup> y polieterpolioles de Bayer MaterialScience AG (tales como, por ejemplo, Desmophen<sup>®</sup> 3600Z, Desmophen<sup>®</sup> 1900U, Acclaim<sup>®</sup> Polyol 2200, Acclaim<sup>®</sup> Polyol 4000I, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1004, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1010, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1030, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1070, Baycoll<sup>®</sup> BD 1110, Bayfill<sup>®</sup> VPPU 0789, Baygal<sup>®</sup> K55, PET<sup>®</sup> 1004, Polyether<sup>®</sup> S180). Son óxidos de homopolietileno adecuados adicionales, por ejemplo, las marcas Pluriol<sup>®</sup> E de BASF SE, son óxidos de homopolipropileno adecuados, por ejemplo, las marcas Pluriol<sup>®</sup> P de BASF SE, son copolímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno adecuados, por ejemplo, las marcas Pluronic<sup>®</sup> PE o Pluriol<sup>®</sup> RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidades H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los poliesterpolioles, en particular aquellos que tienen un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Se usan poliésteres al menos difuncionales como poliesterpolioles. Los poliesterpolioles consisten preferiblemente en unidades de ácido y alcohol alternadas. Se usan como componentes ácidos, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adipico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos anteriormente mencionados. Se usan como componentes alcohólicos, 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 divalentes o polivalentes como componente alcohólico, se obtienen poliestereterpolioles que pueden usarse igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de polietercarbonatopolioles. Preferiblemente, se usan polieterpolioles de  $M_n$  = de 150 a 2000 g/mol para la preparación de poliestereterpolioles.

También pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidades H policarbonatodiolos, en particular los que tienen un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferiblemente de 500 a 2500 g/mol, que se preparan, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Se encuentran ejemplos de policarbonatos, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, pueden usarse como policarbonatodiolos los de tipo Desmophen<sup>®</sup> C de Bayer MaterialScience AG tales como, por ejemplo, Desmophen<sup>®</sup> C 1100 o Desmophen<sup>®</sup> C 2200.

En una realización adicional de la invención, pueden usarse polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidades H. En particular, se usan polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención descrito en el presente documento. Estos polietercarbonatopolioles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidades H se preparan previamente en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidades H tienen generalmente una funcionalidad (es decir, un número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferiblemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidades H se usan individualmente o en forma de mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidades H preferidas son alcoholes de fórmula general (II)



en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de alcoholes según la fórmula (II) etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Son sustancias iniciadoras con funcionalidades H preferidas adicionales neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes según la fórmula (II) con  $\epsilon$ -caprolactona, por ejemplo, productos de reacción de trimetilolpropano con  $\epsilon$ -caprolactona, productos de reacción de glicerol con  $\epsilon$ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritritol con  $\epsilon$ -caprolactona. Se prefieren adicionalmente como sustancias iniciadoras con funcionalidades H dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioles compuestos por unidades de repetición de poli(óxido de alquileno).

Con particular preferencia, las sustancias iniciadoras con funcionalidades H son uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polieterpolioles di- y trifuncionales, estando compuesto el polieterpoliol por una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H y óxido de propileno, o por una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioles tienen preferiblemente un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3, y en particular un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 3000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de polietercarbonatopolioles se lleva a cabo mediante la adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno a sustancias iniciadoras con funcionalidades H. Dentro del ámbito de la invención, se entiende que "con funcionalidades H" indica el número de átomos de H activos para alcoxilación por molécula de la sustancia iniciadora.

Los catalizadores de DMC son conocidos en principio por 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 muy bajas de catalizador (25 ppm o menores), de modo que generalmente no es ya necesaria la separación del catalizador del producto acabado. Es un ejemplo típico los catalizadores de DMC de alta actividad descritos en el documento EP-A 700.949 que contienen, además de un compuesto cianuro bimetalico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc (III)) y un ligando complejo orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también un poliéter que tiene un peso molecular medio numérico superior a 500 g/mol.

Se ha dado a conocer la preparación de catalizadores de DMC alcalinos en el documento US 5.783.513. El objeto de la invención descrita eran catalizadores de DMC con una alcalinidad en el intervalo de 0,2 a aproximadamente 2,0 % en peso como óxido metálico basado en la masa de sal metálica usada para preparar el catalizador. Estos catalizadores sustancialmente no cristalinos daban como resultado una viscosidad mejorada y un menor grado de insaturación en la preparación de polieterpolioles a partir de óxidos de alquileno. Los catalizadores se usaron, por consiguiente, solo en la homopolimerización de óxido de propileno. El documento no contiene referencias a una copolimerización que usa dióxido de carbono.

El documento US 6.716.788 B2 divulga la preparación de catalizadores de DMC alcalinos en presencia de 0,03 a 0,4 mol de un compuesto de metal alcalino (adición de óxidos y/o hidróxidos), con respecto a la cantidad de sal metálica usada, que se hace reaccionar con sal metálica de cianuro. Los catalizadores de DMC así preparados se usan en la homopolimerización de epóxidos en ausencia de dióxido de carbono. No hay referencias a una copolimerización que usa dióxido de carbono.

En un procedimiento preferido de la presente invención, los catalizadores de DMC se obtienen preferiblemente

(i) haciendo reaccionar, en la primera etapa, una solución acuosa de una sal metálica exenta de cianuro con la solución acuosa de hexacianocobaltato (III) de potasio en presencia de uno o más ligandos complejos orgánicos, por ejemplo, en presencia de un éter o un alcohol, en la que están presentes uno o más hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos en la solución acuosa de la sal metálica exenta de cianuro, en la solución acuosa de hexacianocobaltato (III) de potasio o en ambas soluciones acuosas, y en la que la suma de los hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos usados es de 0,3 a 1,8 mol, preferiblemente de 0,6 a 1,6 mol, con particular preferencia de 0,8 a 1,4 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol de la sal metálica de cianuro usada para la síntesis del catalizador),

(ii) separando en una segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida en (i) mediante 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 complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y aislando posteriormente de nuevo mediante filtración o centrifugación),

5 (iv) secando posteriormente el sólido resultante, dado el caso después de pulverización, a temperaturas generalmente de 20 a 100 °C y a presiones generalmente de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa), y añadiendo en la primera etapa, o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa), uno o más ligandos complejos orgánicos, preferiblemente en exceso (con respecto al compuesto de cianuro bimetálico) y dado el caso componentes formadores de complejo adicionales.

10 Los compuestos de cianuro bimetálico contenidos en los catalizadores de DMC que se usan según la invención son los productos de reacción de sales metálicas exentas de cianuro hidrosolubles y hexacianocobaltato (III) de potasio, en los que la sal metálica exenta de cianuro, el hexacianocobaltato (III) de potasio o ambas sales mencionadas usadas para la preparación del catalizador de DMC contienen de 0,3 a 1,8 mol, preferiblemente de 0,6 a 1,6 mol, con particular preferencia de 0,8 a 1,4 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol de hexacianocobaltato  
15 (III) de potasio usado para la síntesis del catalizador) en forma de un hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal.

20 Por ejemplo, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferiblemente en exceso con respecto al hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y se añaden posteriormente dimetoxietano (glime) o terc-butanol (preferiblemente en exceso, con respecto al hexacianocobaltato de cinc) a la suspensión resultante, en la que el hexacianocobaltato de potasio usado se ha mezclado anteriormente con 0,3 a 1,8 mol, preferiblemente con 0,6 a 1,6 mol, con particular preferencia con 0,8 a 1,4 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol del hexacianocobaltato de potasio usado para la síntesis del catalizador) de hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal.

25 Las sales metálicas exentas de cianuro adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálicos tienen preferiblemente la fórmula general (III)



en la que

30 M se selecciona de los cationes metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , siendo M preferiblemente  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$ , X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferiblemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, isocianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

o las sales metálicas exentas de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (IV)



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ ,

40 X son uno o más aniones (concretamente diferentes), preferiblemente 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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

o las sales metálicas exentas de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (V)



45 en la que

M se selecciona de los cationes metálicos  $Mo^{4+}$ ,  $V^{4+}$  y  $W^{4+}$ ,

X son uno o o más (es decir, diferentes) aniones, preferiblemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es

## ES 2 494 715 T3

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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

- 5 o las sales metálicas exentas de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VI)



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos  $Mo^{6+}$  y  $W^{6+}$ ,

- 10 X son uno o más aniones (es decir, diferentes), preferiblemente 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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

- 15 Son ejemplos de sales metálicas exentas de cianuro adecuadas 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 cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). Pueden usarse también mezclas de diferentes sales metálicas.

Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálicos tienen preferiblemente la fórmula general (VII)

- 20 Son ejemplos de sales de cianuro metálico usada para la preparación de compuestos de cianuro bimetálico es hexacianocobaltato (III) de potasio. Los compuestos de cianuro bimetálico preferidos que están contenidos en los catalizadores de DMC según la invención son compuestos de fórmula general (VIII)



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

- 25 M' es Co (III), y

x, x', y y z son números enteros y se eligen de modo que proporcionen electroneutralidad al compuesto de cianuro bimetálico.

Preferiblemente,

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

- 30 M = Zn(II), Fe(II), Co(II) o Ni(II).

Son ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados a) hexacianocobaltato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II).

- 35 Los hidróxidos, carbonatos y óxidos de metales alcalinos usados para la preparación de los catalizadores de DMC según la invención son preferiblemente óxidos o hidróxidos de metales de los grupos 1a y 2a del sistema periódico de los elementos (véase, por ejemplo, "Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición"). Son ejemplos de hidróxidos de metal, óxidos de metal y carbonatos de metal alcalinos adecuados carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario u óxido de bario.

- 40 Los ligandos complejos orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5.158.922 (véase en particular la 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 complejos orgánicos se usan compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico.
- 45 Son ligandos complejos orgánicos preferidos alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Son ligandos complejos orgánicos particularmente preferidos éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos hidrosolubles (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol,

5 *sec*-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como grupos hidroxilo alifáticos (tales como, por ejemplo, etilenglicolmono-*terc*-butiléter, dietilenglicolmono-*terc*-butiléter, tripropilenglicolmonometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol). Los ligandos complejos orgánicos más preferidos se seleccionan de uno o más compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicolmono-*terc*-butiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.

10 En la preparación de los catalizadores de DMC según la invención, se usan opcionalmente uno o más componentes formadores de complejos de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitán, polialquilenglicolglicidiléteres, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniletiléter, poli(acetato de vinilo), polivinilalcohol, poli-*N*-vinilpirrolidona, poli(*N*-vinilpirrolidona-co-ácido 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 glicidiléteres, glucósidos, ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes polihidroxílicos, ácidos gálicos o sales, ésteres o amidas de los mismos, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o compuestos tensioactivos iónicos.

20 En la preparación de los catalizadores de DMC según la invención, se hacen reaccionar preferiblemente en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos 50 % en moles) con respecto al hexacianocobaltato (III) de potasio, es decir, al menos una relación molar de sal metálica exenta de cianuro a hexacianocobaltato (III) de potasio de 2,25 a 1,00, y del hexacianocobaltato (III) de potasio en presencia del ligando complejo orgánico (por ejemplo, *terc*-butanol), en la que están presentes uno o más hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos en la solución acuosa de la sal metálica exenta de cianuro, en la solución acuosa de hexacianocobaltato (III) de potasio o en ambas soluciones acuosas, de modo que se forme una suspensión que contenga el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica exenta de cianuro en exceso y el ligando complejo orgánico.

30 El ligando complejo orgánico puede estar presente, a este respecto, en la solución acuosa de la sal metálica exenta de cianuro y/o del hexacianocobaltato (III) de potasio o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Se ha encontrado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de sal metálica exenta de cianuro y del hexacianocobaltato (III) de potasio, en las que están presentes uno o más hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos en la solución acuosa de sal metálica exenta de cianuro, en la solución acuosa de hexacianocobaltato (III) de potasio o en ambas soluciones acuosas, y el ligando complejo orgánico con agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata posteriormente con un componente formador de complejos adicional. El componente formador de complejos se usa preferiblemente en una mezcla con agua y ligando complejo orgánico. Tiene lugar un procedimiento preferido para llevar a cabo la primera etapa (concretamente, la preparación de la suspensión) usando una boquilla de mezclado, con particular preferencia usando un dispersor de chorro como se describe en el documento WO-A 01/39883.

En la segunda etapa, se aísla el sólido (es decir, el precursor del catalizador según la invención) de la suspensión mediante técnicas conocidas tales como centrifugación o filtración.

40 En una variante de realización preferida, se lava posteriormente el sólido aislado en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y aislando posteriormente de nuevo mediante filtración o centrifugación). De esta manera, pueden retirarse los productos secundarios hidrosolubles, por ejemplo tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferiblemente, la cantidad de ligando complejo orgánico en la solución de lavado acuosa es del 40 al 80 % en peso, basado en la solución total.

Opcionalmente, se añade componente formador de complejo adicional, preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a la solución total, a la solución acuosa de lavado de la tercera etapa.

50 Es adicionalmente ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferiblemente, el sólido se lava en una primera etapa de lavado (III-1) con una solución acuosa de alcohol insaturado (por ejemplo, resuspendiendo y aislando posteriormente de nuevo mediante filtración o centrifugación) para retirar así, por ejemplo, los productos secundarios hidrosolubles tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Con particular preferencia, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado es del 40 al 80 % en peso, con respecto a la solución total de la primera etapa de lavado. En las otras etapas de lavado (III-2), se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferiblemente de una a tres veces o, preferiblemente, se usa una solución no acuosa tal como, por ejemplo, una mezcla o solución de ligando complejo orgánico y componente formador de complejo adicional (preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (III-2)), como solución de lavado y se lava el sólido con ella una o varias veces, preferiblemente de una a tres veces.

Se seca posteriormente el sólido aislado y dado el caso lavado, dado el caso después de pulverización, a temperaturas generalmente de 20 a 100 °C y a presiones generalmente de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa).

Se describe en el documento WO-A 01/80994 un procedimiento preferido para aislar catalizadores de DMC según la invención de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta de filtrado y secado.

5 También es objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidades H, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC, en el que la sal metálica exenta de cianuro, el hexacianocobaltato (III) de potasio o ambas sales mencionadas usadas para la preparación del catalizador de DMC contienen de 0,3 a 1,8 mol, preferiblemente de 0,6 a 1,6 mol, con particular preferencia de 0,8 a 1,4 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol del hexacianocobaltato (III) de potasio usado para la síntesis del catalizador) en forma de un hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal, y en el que

15 (α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, en un recipiente de reacción y se retiran dado el caso el agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, antes o después del secado,

(β) para la activación

20 (β1) se añade en una primera etapa de activación una primera cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, pero preferiblemente tiene lugar en ausencia de CO<sub>2</sub>, y observándose posteriormente un periodo de espera hasta que se produce el pico de temperatura ("punto caliente") como resultado de la reacción química exotérmica posterior y/o se produce una caída de presión en el reactor,

25 (β2) se añade en una segunda etapa de activación, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación precedente, una segunda cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación precedente, pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, pero preferiblemente tiene lugar en ausencia de CO<sub>2</sub>, y observándose posteriormente un periodo de espera hasta que se produce el pico de temperatura ("punto caliente") como resultado de la reacción química exotérmica posterior y/o se produce una caída de presión en el reactor,

30 (β3) dado el caso en la tercera etapa de activación, o etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación precedente, se repite la etapa (β2) de cero a cinco veces, preferiblemente de una a cuatro veces, con particular preferencia exactamente una vez, teniendo lugar esta adición de una cantidad parcial, o estas adiciones de cantidades parciales, de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>, y observándose posteriormente un periodo de espera hasta que se produce el pico de temperatura ("punto caliente") como resultado de la reacción química exotérmica posterior y/o se produce una caída de presión en el reactor,

40 (β4) dado el caso en una etapa de activación adicional, o etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación precedente, se repite la etapa (β3) de una a cinco veces, preferiblemente de una a cuatro veces, con particular preferencia exactamente una vez, teniendo lugar esta adición de una cantidad parcial, o estas adiciones de cantidades parciales, de óxido de alquileo en presencia de CO<sub>2</sub>, y observándose posteriormente un periodo de espera hasta que se produce el pico de temperatura ("punto caliente") como resultado de la reacción química exotérmica posterior y/o se produce una caída de presión en el reactor,

(γ) se dosifican continuamente uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"). Los óxidos de alquileo usados para la copolimerización pueden ser iguales o diferentes de los óxidos de alquileo usados en la activación.

50 En una realización preferida, la cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo usada en la activación en las etapas β1 a β4 es en cada caso del 2,0 al 15,0 % en peso, preferiblemente del 2,5 al 14,0 % en peso, con particular preferencia del 3,0 al 13,0 % en peso (con respecto a la cantidad total de óxidos de etileno usada en la activación y copolimerización).

Etapas (α):

Para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con funcionalidades H (iniciadores) en presencia de los catalizadores de DMC según la invención, se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, en un recipiente de reacción. Dado el caso, en la etapa ( $\alpha$ )

5 ( $\alpha$ 1) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, en un recipiente de reacción y

( $\alpha$ 2) se lleva la temperatura de la sustancia iniciadora o de la mezcla de 50 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, con particular preferencia de 100 a 140 °C, y/o se reduce la presión en el reactor a menos de 50 kPa, preferiblemente de 0,5 a 10 kPa. A este respecto, puede pasarse también una corriente de nitrógeno a través del reactor.

A este respecto, el catalizador de DMC puede estar ya presente en la sustancia iniciadora con funcionalidades H o en la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, pero también es posible añadir el catalizador de DMC, que está ya seco, a la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o la mezcla de sustancias iniciadoras con funcionalidades H, solo después del secado. El catalizador de DMC se añade en forma sólida o en forma de una suspensión a una sustancia iniciadora con funcionalidades H. Si el catalizador se añade en forma de una suspensión, se añade preferiblemente a la sustancia o sustancias iniciadoras con funcionalidades H antes del secado.

Etapa ( $\beta$ ):

La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileo y dado el caso dióxido de carbono tiene lugar después del secado de una sustancia iniciadora o la mezcla de varias sustancias iniciadoras y después de la adición del catalizador de DMC, que se añade en forma de un sólido o en forma de una suspensión antes o después del secado de la sustancia iniciadora. Si el catalizador de DMC se añade después del secado de la sustancia iniciadora, el catalizador de DMC debería secarse preferiblemente, por ejemplo en un procedimiento análogo al secado de la sustancia iniciadora. La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono puede tener lugar en principio de diferentes modos. El inicio de la adición dosificada puede tener lugar a vacío o a una presión preliminar elegida anteriormente. La presión preliminar se establece preferiblemente pasando un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, fijándose la presión (absoluta) a 1 a 1000 kPa, preferiblemente de 10 a 800 kPa, y más preferiblemente de 50 a 600 kPa. En una realización particularmente preferida, la mezcla de una o más sustancias iniciadoras y el catalizador de DMC resultante de la etapa ( $\alpha$ ) se somete a una temperatura de 100 a 130 °C al menos una vez, preferiblemente tres veces, a una presión de gas inerte (nitrógeno o un gas noble tal como, por ejemplo, argón) de 150 a 1000 kPa (absolutos), con particular preferencia de 300 a 600 kPa (absolutos) e, inmediatamente después de ello, en un periodo de hasta 15 minutos, se reduce la presión en exceso en cada caso a 100 kPa (absolutos). Como alternativa, en una realización que es igualmente particularmente preferida, se pasa gas inerte (nitrógeno o un gas noble tal como, por ejemplo, argón) a una temperatura de 40 a 150 °C a la mezcla de uno o más compuestos iniciadores y el catalizador de DMC resultante de la etapa ( $\alpha$ ) y, al mismo tiempo, se aplica una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa, con particular preferencia de 5 a 20 kPa.

Etapa ( $\gamma$ ):

La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono puede tener lugar simultánea o secuencialmente, siendo posible añadir la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o de manera dosificada durante el tiempo de reacción. Se lleva a cabo preferiblemente una adición dosificada del dióxido de carbono. La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileo tiene lugar simultánea o secuencialmente con la adición dosificada del dióxido de carbono. Si se usan una pluralidad de óxidos de alquileo en la síntesis de polietercarbonatopolioles, posteriormente la adición dosificada de los mismos puede tener lugar simultánea o secuencialmente mediante adiciones dosificadas separadas o mediante una o más adiciones dosificadas, dosificándose al menos dos óxidos de alquileo como mezcla. Mediante la naturaleza de la adición dosificada de los óxidos de alquileo y del dióxido de carbono, es posible sintetizar polietercarbonatopolioles aleatorios, alternados, de tipo bloque o de tipo gradiente. La concentración de óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción es preferiblemente de > 0 al 40 % en peso, con particular preferencia de > 0 - 25 % en peso, lo más preferiblemente de > 0 - 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

Preferiblemente, se usa un exceso de dióxido de carbono, con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporada al polietercarbonatopoliole, porque un exceso de dióxido de carbono es ventajoso debido a la lentitud del dióxido de carbono en reaccionar. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse mediante la presión total en las condiciones de reacción en cuestión. Se ha encontrado que el intervalo de 1 a 12000 kPa, preferiblemente de 10 a 11000 kPa, con particular preferencia de 100 a 10000 kPa, es ventajoso como presión total (absoluta) para la copolimerización para la preparación de polietercarbonatopolioles. Para el procedimiento según la invención, se ha mostrado adicionalmente que la copolimerización para la preparación de polietercarbonatopolioles se lleva a cabo ventajosamente a 50 a 150 °C, preferiblemente a 60 a 145 °C, con particular preferencia a 70 a 140

°C, y con más preferencia particular a 110 a 120 °C. Si se fijan temperaturas menores de 50 °C, la reacción se detiene. A temperaturas superiores a 150 °C, la cantidad de productos secundarios indeseados aumenta considerablemente. Ha de asegurarse adicionalmente que el CO<sub>2</sub> cambia lo más posible del estado gaseoso al estado líquido y/o líquido supercrítico en las condiciones de reacción elegidas. Sin embargo, el CO<sub>2</sub> puede añadirse al reactor en forma de un sólido y cambiar posteriormente al estado líquido y/o líquido supercrítico en las condiciones de reacción elegidas.

Son reactores particularmente preferidos: reactor tubular, recipiente con agitación y reactor de bucle. Los polieterpolicarbonatopoliolos pueden prepararse en un recipiente con agitación, enfriándose el recipiente con agitación, según la forma de realización y el modo de operación, mediante la camisa del reactor, superficies de refrigeración internas y/o superficies de refrigeración localizadas en un circuito de bombeo. Por razones de seguridad, el contenido de epóxido libre no deberá superar el 15 % en peso en la mezcla de reacción del recipiente con agitación (véase, por ejemplo, el documento WO-A 2004/081082; página 3; línea 14). Por lo tanto, ha de prestarse una particular atención a la velocidad de dosificación del epóxido tanto en operación semicontinua, en que no se retira el producto hasta el final de la reacción, como en operación continua, en que se retira continuamente el producto. La velocidad de dosificación del epóxido ha de ajustarse de tal modo que el epóxido reaccione completamente con suficiente rapidez a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono. Es posible suministrar el dióxido de carbono de forma continua o discontinua. Esto depende de si el epóxido se consume con suficiente rapidez y de si el producto va a contener dado el caso bloques de poliéter exentos de CO<sub>2</sub>. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar igualmente durante la adición del epóxido. Es posible aumentar gradualmente la presión de CO<sub>2</sub> durante la adición del epóxido o reducirla o dejarla igual.

Se caracteriza una forma de realización posible adicional en el recipiente con agitación para copolimerización (etapa y) porque se dosifican uno o más compuestos iniciadores con funcionalidades H al reactor de forma continua durante la reacción. La cantidad de compuestos iniciadores con funcionalidades H dosificada al reactor de forma continua durante la reacción es preferiblemente de al menos el 20 % de equivalentes molares, con particular preferencia del 70 al 95 % de equivalentes molares (en cada caso, con respecto a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidades H).

La mezcla de catalizador activado/iniciador puede copolimerizarse (adicionalmente) con epóxido y dióxido de carbono en el recipiente con agitación o en un recipiente de reacción diferente (reactor tubular o reactor de bucle).

En el caso de un reactor tubular, se bombean continuamente a través de un tubo el catalizador activado y el iniciador, así como el epóxido y dióxido de carbono. Las relaciones molares de reactantes varían según el polímero que se desee. En una forma de realización preferida, se dosifica dióxido de carbono en su forma supercrítica, es decir, en forma virtualmente líquida, para permitir una mejor miscibilidad de los componentes. Se integran ventajosamente elementos de mezclado para un mejor mezclado de los reactantes como se comercializan, por ejemplo, por Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos de mezclado/intercambio de calor, que mejoran el mezclado y la disipación del calor al mismo tiempo.

Incluso los reactores de bucle pueden usarse en la preparación de polieterpolicarbonatopoliolos. En general, estos incluyen reactores con reciclado manual tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de chorro, que puede accionarse también de forma continua, o un bucle de reactores tubulares. El uso de un reactor de bucle es particularmente ventajoso porque puede llevarse a cabo aquí la retromezcla, de modo que la concentración de epóxido debería ser baja. Para conseguir una conversión completa, se proporciona frecuentemente un tubo ("tubo de residencia") conectado posteriormente.

Los polietercarbonatopoliolos obtenibles mediante el procedimiento según la invención tienen un bajo contenido de productos secundarios y pueden procesarse sin dificultad, en particular mediante reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano flexibles. Para aplicaciones de poliuretano, se usan preferiblemente polietercarbonatopoliolos basados en un compuesto iniciador con funcionalidades H que tiene una funcionalidad de al menos 2. Los polietercarbonatopoliolos obtenibles mediante el procedimiento según la invención pueden usarse adicionalmente en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos para el procesamiento de papel o la producción textil o formulaciones cosméticas. Es conocido por el especialista que, dependiendo del campo de aplicación en cuestión, los polietercarbonatopoliolos que se van a usar deben satisfacer unas propiedades de materiales determinadas tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, polidispersidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

### **Ejemplos**

Se determinó el peso molecular promedio en peso y en número de los polímeros resultantes mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se siguió el procedimiento según la norma DIN 55672-1: "Gel permeation chromatography, Part 1 - Tetrahydrofuran as elution solvent". Se usaron muestras de poliestireno de masa molecular conocida para la calibración.

Se determinó el índice de OH (índice de hidroxilo) basándose en la norma DIN 53240-2, pero se usó piridina como disolvente en lugar de THF/diclorometano. Se llevó a cabo la valoración con KOH etanólico 0,5 M (reconocimiento del punto final mediante potenciometría). Se usó aceite de ricino de índice de OH certificado como sustancia de ensayo. La indicación de las unidades en "mg/g" designa mg de [KOH]/g [polietercarbonatopoliol].

- 5 Se determinaron la cantidad de CO<sub>2</sub> incorporado al polietercarbonatopoliol y la relación de carbonato de propileno a polietercarbonatopoliol mediante RMN de <sup>1</sup>H (Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). Se disolvió la muestra en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en RMN de <sup>1</sup>H (con respecto a TMS = 0 ppm) son como siguen:

- 10 carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) con resonancia a 4,5 ppm, carbonato, resultante del dióxido de carbono incorporado al polietercarbonatopoliol (resonancias a 5,1 a 4,8 ppm), OP sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpolioliol (concretamente, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm, 1,8-octanodiol incorporado como molécula iniciadora con una resonancia de 1,6 a 1,52 ppm.

Se calcula la cantidad molar de carbonato incorporada al polímero en la mezcla de reacción según la fórmula (IX) siguiente, en la que se usan las siguientes abreviaturas:

- 15  $F(4,5)$  = 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 polietercarbonatopolioliol y un átomo de H para carbonato cíclico

$F(2,4)$  = 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 polieterpolioliol

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

- 20 Teniendo en cuenta las intensidades relativas, se convirtió el carbonato unido a polímero ("carbonato lineal" CL) en la mezcla de reacción en % en moles según la siguiente fórmula (IX):

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

Se calculó la cantidad en peso (en % en peso) de carbonato unido a polímero (CL') en la mezcla de reacción según la fórmula (X):

25 
$$CL' = \frac{[F(5,1-4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (X)$$

en la que se calcula el valor de N ("denominador" N) según la fórmula (XI):

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

- 30 El factor 102 resulta de la suma de las masas moleculares de CO<sub>2</sub> (masa molecular de 44 g/mol) y óxido de propileno (masa molecular de 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molecular del óxido de propileno y el factor 146 resulta de la masa molecular del iniciador usado, 1,8-octanodiol.

Se calculó la cantidad en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción según la fórmula (XII):

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

en la que el valor de N se calcula según la fórmula (XI).

- 35 Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición basada en los componentes poliméricos (consistente en polieterpolioliol, que se sintetizó a partir de iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación llevadas a cabo en condiciones exentas de CO<sub>2</sub>, y polietercarbonatopolioliol, sintetizado a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación llevadas a cabo en presencia de CO<sub>2</sub> y durante la copolimerización), se eliminaron mediante cálculo los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno, así como cualquier óxido de propileno sin
- 40

reaccionar presente). Se convirtió la cantidad en peso de unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol en una cantidad en peso de dióxido de carbono mediante el factor  $F = 44/(44+58)$ . Se normaliza la indicación del contenido de  $\text{CO}_2$  en el polietercarbonatopoliol ("CO<sub>2</sub> incorporado", véanse los ejemplos siguiente y la Tabla 1) a la proporción de moléculas de polietercarbonatopoliol que se formó en la copolimerización y dado el caso en las etapas de activación en presencia de  $\text{CO}_2$  (es decir, la proporción de moléculas de polietercarbonatopoliol que se obtienen a partir del iniciador (1,8-octanodiol) y de la reacción del iniciador con epóxido, que se añadió en condiciones exentas de  $\text{CO}_2$ , no se tuvo en cuenta a este respecto).

Compuesto iniciador con funcionalidades H usado:

1,8-octanodiol de la empresa Sigma Aldrich

10 Ejemplos 1 a 7: Se prepararon los catalizadores como sigue:

Ejemplo 1 (comparativo): Preparación de un catalizador de DMC sin adición de NaOH

Se preparó el catalizador usando un aparato según la Fig. 4 del documento WO-A 01/39883. Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C por un reactor de bucle que contenía un dispersor de chorro según la Fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre de 0,7 mm de diámetro. Se añadió a la misma una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Se hizo circular posteriormente la dispersión que se formó durante 60 minutos a 50 °C y la pérdida de presión del dispersor de chorro fue de 250 kPa. Después de ello, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000, se hizo circular posteriormente la dispersión durante 80 minutos a 50 °C, y la pérdida de presión del dispersor de chorro fue de 250 kPa.

Se filtraron 230 g de la dispersión resultante en un filtro de succión con una superficie de filtrado de 20 cm<sup>3</sup> y se lavaron posteriormente con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de propilenglicol 1000. Se aplastó mecánicamente la torta de filtrado lavada entre dos tiras de papel de filtro y se secó finalmente durante 2 horas a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 5 kPa (absolutos).

25 Ejemplo 2 (comparativo): Preparación de un catalizador de DMC con 0,25 equivalentes básicos molares por mol de hexacianocobaltato de potasio

Se preparó el catalizador usando un aparato según la Fig. 4 del documento WO-A 01/39883.

Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada, 135 g de terc-butanol y 7,8 g de NaOH acuoso al 10 % (0,0195 equivalentes básicos molares) a 50 °C en un reactor de bucle que contenía un dispersor de chorro según la Fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre de 0,7 mm de diámetro. Se añadió a la misma una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Se hizo circular posteriormente la dispersión que se formó durante 60 minutos a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa. Después de ello, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de propilenglicol 100 durante 80 minutos a 50 °C, y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa.

Se filtraron 230 g de la dispersión resultante en un filtro de succión con una superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y se lavó posteriormente con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. Se aplastó mecánicamente la torta de filtrado lavada entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 horas a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 5 kPa (absolutos).

40 Ejemplo 3: Preparación de un catalizador de DMC con 0,55 equivalentes básicos molares por mol de hexacianocobaltato de potasio

Se dispuso una solución de 7,4 g (0,022 mol) de hexacianocobaltato de potasio, 39 g de terc-butanol y 302 g de agua destilada en un matraz de fondo redondo de 1 l y se calentó a 30 °C con agitación vigorosa mediante un agitador de laboratorio (1000 rpm). En el transcurso de 3 minutos, se añadieron gota a gota 152 g de una solución acuosa al 50 % de cloruro de cinc (alcalinidad 0,64 % en peso de ZnO, corresponde a 0,012 equivalentes básicos molares) a la solución agitada. Se llevó a cabo posteriormente la agitación durante 30 minutos adicionales a 30 °C (1000 rpm). Se filtró la suspensión que se formó mediante un filtro de succión. Se dispersaron posteriormente 8,0 g de la torta de filtrado húmeda con agitación vigorosa (1000 rpm) en una mezcla de 110 g de terc-butanol y 60 g de agua destilada. Cuando todo el sólido se dispersó homogéneamente en la solución de lavado, se llevó a cabo agitación durante 30 minutos adicionales. Se filtró de nuevo la suspensión mediante un filtro de succión y se dispersó finalmente la torta de filtrado en 144 g de terc-butanol. Después de filtrar la dispersión, se secó la torta de filtrado durante una noche a 45 °C a vacío (30 kPa).

Ejemplo 4: Preparación de un catalizador de DMC con 0,372 equivalentes básicos molares por mol de

hexacianocobaltato de potasio

Se preparó el catalizador usando un aparato según la Fig. 4 del documento WO-A 01/39883.

5 Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada, 135 g de terc-butanol y 15,3 g de una solución acuosa al 10 % de carbonato de sodio (0,0145 mol) a 50 °C en un reactor de bucle que contenía un dispersor de chorro según la Fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre de 0,7 mm de diámetro. Se añadió a la misma una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Se hizo circular posteriormente la dispersión que se formó durante 60 minutos a 50 °C y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Después de ello, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y se hizo circular posteriormente la dispersión durante 80 minutos a 50 °C, y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa.

10 Se filtraron 230 g de la dispersión resultante en un filtro de succión con una superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y se lavó posteriormente con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. Se aplastó mecánicamente la torta de filtrado lavado entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 horas a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 5 kPa (absolutos).

Ejemplo 5 (comparación): Preparación de un catalizador de DMC con 0,20 equivalentes básicos molares por mol de hexacianocobaltato de potasio

Se preparó el catalizador usando un aparato según la Fig. 4 del documento WO-A 01/39883.

20 Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada, 135 g de terc-butanol y 15,3 g de una solución acuosa al 10 % de monometilcarbonato de sodio (0,0156 mol) a 50 °C en un reactor de bucle que contenía un dispersor de chorro según la Fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre de 0,7 mm de diámetro. Se añadió a la misma una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Se hizo circular posteriormente la dispersión que se formó durante 60 minutos a 50 °C y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Después de ello, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y se hizo circular posteriormente la dispersión durante 80 minutos a 50 °C, y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa.

25 Se filtraron 230 g de la dispersión resultante en un filtro de succión con una superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y se lavó posteriormente con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. Se aplastó mecánicamente la torta de filtrado lavada entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 horas a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 5 kPa (absolutos).

Ejemplo 6: Preparación de un catalizador de DMC con 1,25 equivalentes básicos molares por mol de hexacianocobaltato de potasio

Se preparó el catalizador usando un aparato según la Fig. 4 del documento WO-A 01/39883.

35 Se hizo circular una solución de 427 g de bromuro de cinc en 937 g de agua destilada, 135 g de terc-butanol y 39,0 g de una solución acuosa al 10 % de NaOH (0,0975 mol) a 50 °C en un reactor de bucle que contenía un dispersor de chorro según la Fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre de 0,7 mm de diámetro. Se añadió a la misma una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Se hizo circular posteriormente la dispersión que se formó durante 60 minutos a 50 °C y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa. Después de ello, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y se hizo circular posteriormente la dispersión durante 80 minutos a 50 °C, y la pérdida de presión en el dispersor de chorro fue de 250 kPa.

40 Se filtraron 230 g de la dispersión resultante en un filtro de succión con una superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y se lavó posteriormente con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. Se aplastó mecánicamente la torta de filtrado lavada entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 horas a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 5 kPa (absolutos).

Ejemplo 7 (comparación): Preparación de un catalizador de DMC con 2,0 equivalentes básicos molares por mol de hexacianocobaltato de potasio

50 Se preparó el catalizador usando un aparato según la Fig. 4 del documento WO-A 01/39883.

Se hizo circular una solución de 427 g de bromuro de cinc en 937 g de agua destilada, 135 g de terc-butanol y 62,4 g de una solución acuosa al 10 % de NaOH (0,156 mol) a 50 °C en un reactor de bucle que contenía un dispersor de

chorro según la Fig. 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre de 0,7 mm de diámetro. Se añadió a la misma una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La pérdida de presión en el dispersor de choro fue de 250 kPa. Se hizo circular posteriormente la dispersión que se formó durante 60 minutos a 50 °C y la pérdida de presión en el dispersor de choro fue de 250 kPa. Después de ello, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y se hizo circular posteriormente la dispersión durante 80 minutos a 50 °C, y la pérdida de presión en el dispersor de choro fue de 250 kPa.

Se filtraron 230 g de la dispersión resultante en un filtro de succión con una superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y se lavó posteriormente con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. Se aplastó mecánicamente la torta de filtrado lavada entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 horas a 60 °C a alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absolutos).

Ejemplos 8 a 14: Se analizaron los catalizadores en la preparación de polietercarbonatopolioles como sigue:

Se dispusieron 141 mg de catalizador de DMC secado según uno de los Ejemplos 1 a 7 (véase la Tabla 1 siguiente) y 51 g de 1,8-octanodiol secado (iniciador) en un reactor a presión de 1 l con un dispositivo dosificador de gas. Se calentó el reactor a 130 °C y se volvió inerte mediante la aplicación repetida de nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y posterior reducción de la presión a aproximadamente 100 kPa. Se llevó a cabo este procedimiento 3 veces. Se dosificaron rápidamente 25 g de óxido de propileno (OP) al reactor a 130 °C y en ausencia de CO<sub>2</sub>. Se marcó la activación del catalizador por un pico de temperatura ("punto caliente") y por una caída de presión a la presión de inicio (aproximadamente 100 kPa). Después de la primera caída de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP y posteriormente 19 g de OP, como resultado de lo cual apareció de nuevo un pico de temperatura y una caída de presión en cada caso. Después de aplicar 5000 kPa de CO<sub>2</sub> al reactor, se dosificaron rápidamente 50 g de OP, apareciendo un pico de temperatura después de un tiempo de espera (tiempo 1). Al mismo tiempo, la presión de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> empezó a caer. Se reguló la presión de modo que se añadiera CO<sub>2</sub> reciente cuando la presión cayera por debajo de un valor deseado. Solo posteriormente se bombeó continuamente el óxido de propileno restante (435 g) al reactor a aproximadamente 1,8 g/minuto, mientras que después de 10 minutos se redujo la temperatura a 105 °C en etapas de 5 °C cada 5 minutos. Cuando se completó la adición de OP, se continuó la agitación (1500 rpm) a 105 °C y la presión indicada anteriormente hasta que no se observó consumo de CO<sub>2</sub> adicional.

Tabla 1: Preparación de polietercarbonatopolioles

Ejemplo	Catalizador usado del ejemplo	Alcalinidad básicos [eq. molares por mol de K <sub>3</sub> [Co(CN) <sub>6</sub> ]]	Tiempo 1 [min]	CO <sub>2</sub> incorporado [% en peso]	Selectividad cíclico/lineal	Índice de OH [mg/g]	Polidispersidad
<b>8 (comp.)</b>	1 (comp.)	--	30	21,0	0,20	65,5	1,70
<b>9 (comp.)</b>	2 (comp.)	0,25	38	21,0	0,21	64,6	1,52
<b>10</b>	3	0,55	74	19,3	0,16	66,6	1,68
<b>11</b>	4	0,372	58	18,7	0,17	65,3	1,52
<b>12 (comp.)</b>	5 (comp.)	0,20	114	22,4	0,22	75,2	1,91
<b>13</b>	6	1,25	50	18,8	0,14	48,7 *	1,44
<b>14 (comp.)</b>	7 (comp.)	2,0	188	18,5	0,14	57,3 *	1,59

comp. = ejemplo comparativo

\*) índice de OH de la mezcla de reacción, no separándose previamente el carbonato de propileno formado

5 Resulta evidente por los resultados de la Tabla 1 que es necesaria una cantidad mínima de base para conseguir una mejora de la selectividad respecto al catalizador de DMC sin base añadida. Por ejemplo, la selectividad sin base añadida (Ej. 8 (comp.)) no mejora por la adición de 0,2 (Ej. 12 (comp.)) ni de 0,25 (Ej. 9 (comp.)) equivalentes básicos por mol de  $K_3[Co(CN)_6]$  en la preparación del catalizador de DMC. Solo a partir de una alcalinidad de más de 0,25 equivalentes básicos por mol de  $K_3[Co(CN)_6]$ , por ejemplo 0,37 equivalentes básicos por mol de  $K_3[Co(CN)_6]$  según el Ej. 11, mejoró la selectividad a favor del polietercarbonatopoliol lineal deseado. Por otro lado, una cantidad demasiado alta de equivalentes básicos por mol de  $K_3[Co(CN)_6]$  empeora la economía del procedimiento; incluso una cantidad de solo 2,0 equivalentes básicos molares por mol de  $K_3[Co(CN)_6]$  alarga el tiempo 1 en más de 120 minutos (Ej. 14 (comp.)).

10

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidades H, a partir de uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de cianuro bimetálico,

5 **caracterizado por que** el catalizador de DMC se prepara haciendo reaccionar una solución acuosa de una sal metálica exenta de cianuro con la solución acuosa de hexacianocobaltato (III) de potasio en presencia de uno o más ligandos complejos orgánicos, en estando presentes uno o más hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos en la solución acuosa de sal metálica exenta de cianuro, en la solución  
10 acuosa del hexacianocobaltato (III) de potasio o en ambas soluciones, y en siendo la suma de los hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos usados de 0,3 a 1,8 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol del hexacianocobaltato (III) de potasio usado para la síntesis del catalizador).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de DMC se prepara

(i) haciendo reaccionar en la primera etapa una solución acuosa de una sal metálica exenta de cianuro con la solución acuosa de hexacianocobaltato (III) de potasio en presencia de uno o más ligandos complejos orgánicos, en estando presentes uno o más hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos en la solución acuosa de la sal metálica exenta de cianuro, en la solución acuosa del hexacianocobaltato (III) de potasio o en ambas soluciones acuosas, y siendo la suma de los hidróxidos de metal, carbonatos de metal y/u óxidos de metal alcalinos usados es de 0,3 a 1,8 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol del hexacianocobaltato (III) de potasio usado para la síntesis del catalizador),  
15

(ii) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida en (i),  
20

(iii) lavándose en la tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando complejo orgánico,

(iv) secándose a continuación el sólido resultante,

y añadiéndose en la primera etapa, o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa), uno o más ligandos complejos orgánicos.  
25

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la sal metálica exenta de cianuro, el hexacianocobaltato (III) de potasio o ambas sales mencionadas usadas para la preparación del catalizador de cianuro bimetálico contienen de 0,6 a 1,6 equivalentes básicos molares (con respecto a 1 mol del hexacianocobaltato (III) de potasio usado para la síntesis del catalizador) en forma de un hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal.  
30

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal y/u óxido de metal usados se seleccionan de al menos uno del grupo que consiste en los óxidos o los hidróxidos de metales de los grupos 1a y 2a del sistema periódico de los elementos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el hidróxido de metal alcalino, óxido de metal y/o carbonato de metal usados se seleccionan de al menos uno del grupo que consiste en carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, óxido de calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario y óxido de bario.  
35

6. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la sal metálica exenta de cianuro usada para formar el compuesto de DMC se selecciona de al menos una del grupo que consiste en 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 cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II).  
40

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que**

( $\alpha$ ) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, y se retiran dado el caso el agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidades H, o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidades H, antes o después del secado,  
45

( $\beta$ ) para la activación

( $\beta$ 1) se añade en una primera etapa de activación, una primera cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ), y observándose posteriormente un periodo de espera  
50

hasta que se producen en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") como resultado de la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de presión en el reactor,

5           (β2) en una segunda etapa de activación, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se añade una segunda cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación anterior, y observándose posteriormente un periodo de espera hasta que se producen en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") como resultado de la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de presión en el reactor,

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

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono tiene lugar a una presión de 100 a 20000 kPa.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono (etapa γ) tiene lugar en el intervalo de temperaturas de 60 a 150 °C.

15           10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que se lleva a cabo en un reactor tubular, un recipiente con agitación o un reactor de bucle.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 llevado a cabo en un recipiente con agitación, caracterizado **por que** en la etapa γ) se dosifican continuamente uno o más compuestos iniciadores con funcionalidades H en el reactor durante la reacción.