

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 440**

51 Int. Cl.:

C08G 65/00 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2011** **E 11757815 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014** **EP 2614102**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polioles de carbonato de poliéter**

30 Prioridad:

09.09.2010 DE 102010040517

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

13.10.2014

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 506 440 T3

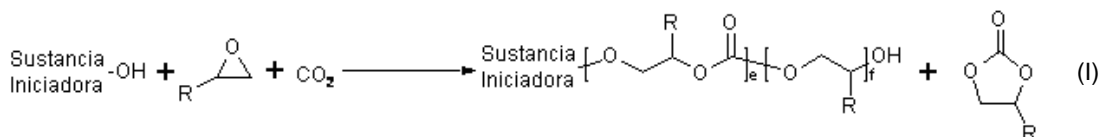
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 polioles de carbonato de poliéter

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polioles de carbonato de poliéter a partir de uno o más óxidos de alquileo, dióxido de carbono y dado el caso a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de cianuro metálico doble, en el que el catalizador de cianuro metálico doble comprende un alcohol insaturado (es decir un alcohol que comprende al menos un enlace C=C o un enlace C≡C) como ligando complejante.

La preparación de polioles de carbonato de poliéter por reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia o en ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) se ha investigado intensamente durante 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, una sustancia iniciadora H-funcional 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 comprender heteroátomos, tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y en la que e y f representan un número entero, y en la que se debe entender que el producto que se muestra aquí para el poliol de carbonato de poliéter en el esquema (I), se refiere simplemente a que los bloques que tienen la estructura mostrada, se pueden encontrar, en principio, en el poliol de carbonato de poliéter obtenido, pero la secuencia, número y longitud de los bloques y la funcionalidad OH de la sustancia iniciadora puede variar y no se limita al poliol de carbonato de poliéter que se muestra en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es muy ventajosa ecológicamente, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero, tal como CO₂, en un polímero. El carbonato cíclico (por ejemplo para el carbonato de propileno R = CH₃), que se muestra en la fórmula (I), se forma como un producto adicional, en realidad como un producto secundario.



La patente de Estados Unidos 3 404 109 describe la preparación de catalizadores de CMD para su uso en la polimerización de óxidos de alquileo y/u oxetanos en presencia de pequeñas cantidades de agua. Allí se indica que alcoholes, éteres, ésteres y otros compuestos son necesarios como ligandos complejantes en el catalizador de CMD para obtener catalizadores de CMD activos para esta reacción. Una indicación de la posibilidad de realizar la reacción en presencia de dióxido de carbono y por lo tanto de incorporar dióxido de carbono en el polímero no se puede encontrar allí.

En los años siguientes, el enfoque en el desarrollo de catalizadores de CMD se hizo principalmente en éteres, tales como "glime" (dimetoxietano) o "diglime" (bis(2-metoxietil) éter) como ligandos complejantes (véase, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 5 158 922). Un uso de estos catalizadores en la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono no se menciona en la patente de Estados Unidos N° 5 158 922.

El documento de patente JP-A 1992-145123 desvela que los catalizadores de CMD preparados usando alcohol terciario (TBA; terc-butanol) muestran mejores propiedades, de modo que el enfoque de trabajos adicionales se desplazó hacia este ligando complejante, que, a partir de entonces, fue el punto focal de la investigación. La patente de Estados Unidos N° 6 852 663, por ejemplo, describe de este modo una serie de catalizadores de CMD que comprenden al menos dos ligandos complejantes diferentes, uno de los cuales, sin embargo, siempre es terc-butanol. Estos catalizadores de CMD son activos en la reacción de óxidos de alquileo con sustancias iniciadoras con funcionalidad H. La copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono no se considera en la patente de Estados Unidos N° 6 852 663.

El documento WO-A 01/04182 describe catalizadores que, además de las unidades típicas de hexacianometalato de los catalizadores de CMD, también comprenden unidades de hexanitrometalato. De acuerdo con la reivindicación 1, estos catalizadores comprenden los fragmentos [M¹(CN)₆]ⁿ⁻ y [M²(NO₂)₆]^{m-} en conjunto, y en particular en la relación de [M¹(CN)₆]ⁿ⁻ / [M²(NO₂)₆]^{m-} que varía de 50:50 a 99:1. Cada catalizador también debe comprender por consiguiente al menos una pequeña cantidad de [M²(NO₂)₆]^{m-}. Mediante la introducción del nuevo elemento estructural [M²(NO₂)₆]^{m-}, los catalizadores ya no son necesariamente comparables con los catalizadores de CMD convencionales, ya que los catalizadores de CMD en el contexto de la presente invención no comprenden unidades de hexanitrometalato [M²(NO₂)₆]³⁻ (M² es un ión metálico de transición trivalente, preferentemente Fe³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Ir³⁺, Rh³⁺).

El documento de patente de Estados Unidos N° 2005/0143606 A1 describe un procedimiento para la preparación de polioles a partir de óxidos de alquileo que usan catalizadores de CMD que comprenden alcoholes terciarios, insaturados como ligandos complejantes. Se les ha ensayado para la polimerización de óxidos de alquileo en presencia de sustancias iniciadoras H-funcionales. De este modo, por ejemplo, se ha demostrado que el uso de

catalizadores de CMD a base de 2-metil-3-buten-2-ol (MBE) es ventajoso para la polimerización de óxidos de alquileo. El alcohol terc-butílico (TBA) también se puede reemplazar con 2-metil-3-buten-2-ol (MBY). Estos ligandos dieron como resultado la siguiente velocidad relativa en la polimerización de óxidos de alquileo en ausencia de dióxido de carbono, en cada caso basado en el alcohol terc-butílico (TBA), que se fijó a 1,0: 0,67 para el 2-metil-3-buten-2-ol (MBE) > 0,61 para el 2-metil-3-buten-2-ol (MBY) > 0,40 para el alcohol terc-amílico (TAA) como un ligando de comparación saturado. Sin embargo, la posibilidad de preparar copolímeros a partir de óxido de alquileo y dióxido de carbono no se describe en el documento de patente de Estados Unidos N° 2005/0143606 A1.

De acuerdo con el estado actual de la técnica, la copolimerización de al menos un óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia o en ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H se realiza preferentemente en presencia de catalizadores de CMD que comprenden terc-butanol como un ligando.

El documento WO-A 2008/013731 desvela un procedimiento para la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono por medio de catalizadores de CMD para la preparación de polioles de carbonato de poliéter. En este procedimiento, se usa un catalizador de CMD que se ha preparado de acuerdo con la patente de Estados Unidos N° 5 482 908 con terc-butanol como un ligando. El contenido más elevado de carbonato fue de un 17,3 % de carbonato (corresponde a un 7,5 % de dióxido de carbono).

La patente de Estados Unidos N° 6 762 278 describe un procedimiento para la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando suspensiones de catalizadores de cianuro multimetálico (nombre formal para más de dos metales. En el caso de exactamente dos metales, se denominan catalizadores de CMD. Para la definición véase el documento WO 03/029325, página 8, línea 16). Con la ayuda del catalizador de cianuro multimetálico de $K_3[Co(CN)_6]$, $ZnCl_2$ y $H_3[Co(CN)_6]$, preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 con terc-butanol como un ligando complejante, se preparó un poliol de poliéter carbonato en el que el contenido de carbonato fue solamente de un 13,2 % en peso (corresponde a un 5,7 % en peso de dióxido de carbono).

El uso de otros haluros de cinc en lugar de cloruro de cinc para la preparación de catalizadores de CMD se ha descrito por Il Kim y col. en Journal of Polymer Science 2005, página 4393 y siguientes en el artículo "*Ring-Opening Polymerizations of Propylene Oxide by Double Metal Cyanide Catalysts Prepared with ZnX_2 ($X = F, Cl, Br, \text{ or } I$)*": En el caso de catalizadores de CMD con terc-butanol y con poli(glicol de tetrametilén éter), se ha encontrado que la polimerización de óxido de propileno transcurre mejor si el catalizador se ha preparado con bromuro de cinc como fuente de cinc. Sin embargo, este artículo no contiene ninguna indicación de que estos catalizadores también se puedan usar en la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono.

Por medio de catalizadores de CMD a base de terc-butanol, ciertamente es posible preparar de este modo copolímeros de al menos un óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia o en ausencia de sustancias iniciadas con funcionalidad H. Sin embargo, no fue posible mejorar la incorporación de dióxido de carbono en el copolímero. Por lo tanto sería muy deseable proporcionar un procedimiento en el que la copolimerización de óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia o en ausencia de una sustancia iniciadora H-funcional y en presencia de un catalizador de CMD haga posible una mayor incorporación de dióxido de carbono en el polímero resultante. La activación del catalizador en presencia de dióxido de carbono también necesitaría preferentemente el mínimo tiempo posible.

Actualmente se ha encontrado, sorprendentemente, que el objetivo que se ha mencionado anteriormente se consigue mediante un procedimiento para la preparación de polioles de carbonato de poliéter a partir de uno o más óxidos de alquileo, dióxido de carbono y, dado el caso, a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de cianuro metálico doble, en el que el catalizador de cianuro metálico doble comprende un alcohol insaturado (es decir, un alcohol que comprende al menos un enlace $C=C$ o un enlace $C\equiv C$) como un ligando complejante.

Una realización preferente de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polioles de carbonato de poliéter a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, a partir de uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de CMD, caracterizado porque el catalizador de CMD se prepara mediante un procedimiento en el que una solución acuosa de una sal metálica sin cianuro se hace reaccionar con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos complejantes orgánicos que se originan a partir de la clase de los alcoholes insaturados, en el que el alcohol o los alcoholes insaturados están contenidos preferentemente en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro, en la solución acuosa de la sal de cianuro metálico o en ambas soluciones acuosas.

Los alcoholes insaturados en el contexto de la presente invención son, por ejemplo, los de fórmula $(R^1)(R^2)(R^3)C(OH)$, en la que R^1 es un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de carbono que tiene al menos un grupo $C=C$ y/o al menos un grupo $C\equiv C$, y en la que preferentemente uno de los átomos de carbono del grupo $C=C$ o del grupo $C\equiv C$ está unido al carbono que lleva el grupo hidroxilo, y en la que uno o más átomos de hidrógeno del grupo hidrocarburo pueden estar reemplazados con otros átomos además de carbono o hidrógeno, y R^2 y R^3 independientemente el uno del otro son hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} (tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo), cicloalquilo C_3 a C_{12} , fenilo o un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de carbono que tiene al menos un grupo $C=C$ y/o al menos un grupo $C\equiv C$, en el que preferentemente uno de los átomos de carbono del

grupo C=C o del grupo C≡C está unido al carbono que lleva el grupo hidroxilo, en la que en cada caso uno o más átomos de hidrógeno del grupo hidrocarburo pueden estar reemplazados con otros átomos además de carbono o hidrógeno.

Los alcoholes insaturados preferentes son 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-propen-1-ol, 2-propin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 3-metil-1-penten-3-ol y 3-metil-1-pentin-3-ol. También es posible aquí que uno o más de los átomos de hidrógeno en los alcoholes insaturados se reemplacen con átomos de halógeno (F, Cl, Br, I). Los alcoholes insaturados particularmente preferentes son 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol y 3-metil-1-pentin-3-ol. El más preferente es 3-metil-1-pentin-3-ol.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polioles de carbonato de poliéter se puede realizar de forma continua, semicontinua o de forma discontinua.

Los polioles de carbonato de poliéter obtenidos de acuerdo con la invención tienen en general una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 2 a 8, de forma particularmente preferente de 2 a 6 y de forma muy particularmente preferente de 2 a 4. El peso molecular es preferentemente de 400 a 10.000 g/mol y de forma particularmente preferente de 500 a 6.000 g/mol.

Generalmente, los óxidos de alquileo que tienen 2-24 átomos de carbono se pueden usar para el procedimiento de acuerdo con la invención. Los óxidos de alquileo que tienen 2-24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más compuestos elegidos entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buten-1-ol, óxido de 2,3-buten-1-ol, 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-buten-1-ol, óxido de 3-metil-1,2-buten-1-ol, 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-buten-1-ol, 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 poliepoxisadas como mono-, di- triglicéridos, ácidos grasos epoxidizados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidizados, epiclorhidrina, glicidol, y derivados de glicidol, tales como, por ejemplo, metil glicidil éter, etil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alil glicidil éter, metacrilato de glicidilo y alquiloisilanos con epóxido funcional, tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, como óxidos de alquileo se usan óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno. También es posible que dos o más óxidos de alquileo en conjunto se hagan reaccionar con dióxido de carbono.

Los compuestos que tienen átomos de H que son activos para la alcoxilación se pueden usar como una sustancia iniciadora adecuada con funcionalidad H. Los grupos que tienen átomos de H activos y que son activos para la alcoxilación son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH, y -CO₂H, y son preferentes -OH y -NH₂, y es particularmente preferente -OH. La sustancia iniciadora con funcionalidad H usada es, por ejemplo, uno o más compuestos elegidos entre el grupo que consiste en alcoholes mono- o polifuncionales, aminas mono- o polifuncionales, tioles polifuncionales, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxi ésteres, polioles de poliéter, polioles de poliéster, poliéster éter polioles, polioles de carbonato de poliéter, polioles de policarbonato, polietileniminas, poliéteraminas (por ejemplo, las así llamadas Jeffaminas[®] 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, Poliéteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF[®] de BASF, tales como, por ejemplo, PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (Politetrahidrofuranamina 1700, producto de BASF), poliéter tioles, polioles de poliácido, aceite de ricino, los mono- o diglicéridos del ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos, y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que comprenden por término medio al menos 2 grupos OH por cada molécula. A modo de ejemplo, los ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que comprenden por término medio al menos 2 grupos OH por cada molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance[®] (BASF SE), tipos de Merginol[®] (Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol[®] (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos de Soyol[®] TM (USSC Co.).

Sustancias iniciadoras monofuncionales que se pueden usar son alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Alcoholes monofuncionales que se pueden usar son: 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. Posibles aminas monofuncionales son: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfina. Los tioles monofuncionales que se pueden usar son: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-ol, tiofenol. Ácidos carboxílicos monofuncionales que se pueden mencionar son: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos, tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Alcoholes polifuncionales que son adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes difuncionales (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 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 polibutilen glicoles); alcoholes trifuncionales (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrafuncionales (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), y todos los productos de la modificación de estos alcoholes que se han mencionado anteriormente con diversas cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden elegir entre la clase de sustancias de los polioles de poliéter, en particular los que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 100 a 4.000 g/mol. Se prefieren polioles de poliéter que se forman a partir de unidades recurrentes de óxido de etileno y de óxido de propileno, preferentemente los que tienen un contenido de un 35 a un 100 % de unidades de óxido de propileno, de forma particularmente preferente los que tienen un contenido de un 50 a un 100 % de unidades de óxido de propileno. Estos pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente o copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y de óxido de propileno. Los polioles de poliéter adecuados que se forman a partir de unidades recurrentes de óxido de propileno y/u óxido de etileno son, por ejemplo, Desmophen[®], Acclaim[®], Arcol[®], Baycoll[®], Bayfill[®], Bayflex[®], Baygal[®], PET[®] y polioles de poliéter de Bayer MaterialScience AG (tales como por ejemplo Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Polioli 2200, Acclaim[®] Polioli 4000I, Arcol[®] Polioli 1004, Arcol[®] Polioli 1010, Arcol[®] Polioli 1030, Arcol[®] Polioli 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Poliéter[®] S180). Los óxidos de homo-polietileno adecuados adicionales son, por ejemplo, las marcas Pluriol[®] E de BASF SE, los óxidos de homo-polipropileno adecuados adicionales son, por ejemplo, las marcas Pluriol[®] P de BASF SE, y los copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y de óxido de propileno son, por ejemplo, las marcas Pluronic[®] PE o Pluriol[®] RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden elegir entre la clase de sustancias de los polioles de poliéster, en particular los que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 200 a 4.500 g/mol. Al menos se usan como polioles de poliéster los poliésteres difuncionales. Los polioles de poliéster consisten preferentemente en unidades alternantes de ácido y de alcohol. Los componentes ácidos que se usan son, 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 la mezcla de los ácidos y/o los anhídridos mencionados. Los componentes alcohólicos que se usan son por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o las mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan polioles de poliéter difuncionales o polifuncionales como el componente alcohólico, se obtienen poliéster éter polioles, que de otro modo pueden servir como sustancias iniciadoras para la preparación de los polioles de carbonato de poliéter. Preferentemente, se usan los polioles de poliéter que tienen $M_n = 150$ a 2.000 g/mol para la preparación de los poliéster éter polioles.

Los dioles de policarbonato se pueden usar además como sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular los que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4.500 g/mol, preferentemente de 500 a 2.500, que se preparan, por ejemplo, por reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o polioles de poliéster o polioles de poliéter. Los ejemplos de policarbonatos se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, los tipos Desmophen[®] C de Bayer MaterialScience AG, tales como, por ejemplo, Desmophen[®] C 1100 o Desmophen[®] C 2200, se pueden usar como dioles de policarbonato.

En una forma de realización adicional de la invención, se pueden usar polioles de carbonato de poliéter como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular, se usan los polioles de carbonato de poliéter que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención que se ha descrito aquí. Estos polioles de carbonato de poliéter usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan de antemano para esto en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H tienen en general una funcionalidad (es decir, número de átomos de H por cada molécula que son activos para la polimerización) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan individualmente o como una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son los alcoholes de fórmula general (II)



en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Los ejemplos de alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-

dodecanodiol. Sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes adicionales son neopentil glicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, los productos de la reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) con ϵ -caprolactona, por ejemplo los productos de la reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, los productos de la reacción de glicerol con ϵ -caprolactona y los productos de la reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona.

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H que además se usan preferentemente son agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polioles de poliéter constituidos por unidades recurrentes de óxido de polialquileño.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H son de forma particularmente preferente uno o más compuestos elegidos entre el grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polioles de poliéter di- y trifuncionales, en las que el poliol de poliéter está constituido por una sustancia iniciadora con H di- o trifuncional y óxido de propileno o una sustancia iniciadora con H di- o trifuncional, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polioles de poliéter tienen preferentemente un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3, y en particular un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 3.000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de los polioles de carbonato de poliéter se realiza por adición catalítica de dióxido de carbono y de óxidos de alquileño a las sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En el contexto de la invención, se entiende que "H-funcional" se refiere al número de átomos de H por cada molécula de la sustancia iniciadora que son activos para la alcoxilación.

Los catalizadores de CMD usados para el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente mediante un procedimiento en el que

(i) en la primera etapa, se hace reaccionar una solución acuosa de una sal metálica sin cianuro con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más alcoholes insaturados, en el que los alcoholes insaturados están contenidos en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro, la solución acuosa de la sal de cianuro metálico o en ambas soluciones acuosas,

(ii) en el que en la segunda etapa el sólido se elimina por separación de la suspensión obtenida a partir de (i),

(iii) en el que, si fuera adecuado, en una tercera etapa el sólido que se ha aislado se lava con una solución acuosa de un alcohol insaturado (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior aislamiento que se reanuda por filtración o por centrifugación),

(iv) en el que el sólido obtenido después se seca, dado el caso después de la pulverización, y en el que en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto del cianuro metálico doble (segunda etapa), se añaden uno o más alcoholes insaturados, preferentemente en exceso (basado en el compuesto de cianuro metálico doble), y dado el caso componentes complejantes adicionales.

Por ejemplo, para la preparación de los catalizadores de CMD, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, basado en la sal de cianuro metálico) y hexacianocobaltato de potasio (como la sal de cianuro metálico) y se añaden después a la suspensión formada el alcohol insaturado (preferentemente en exceso, basado en el hexacianocobaltato de cinc) y componentes complejantes dado el caso adicionales.

Las sales metálicas sin cianuro que son adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro metálico doble tienen preferentemente la fórmula general (III)



en la que

M se elige entre los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , preferentemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

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

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

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

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



en la que

M se elige entre los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} ,

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

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

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

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



en la que

M se elige entre los cationes metálicos Mo^{4+} , V^{4+} and W^{4+}

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

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

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

10 o las sales metálicas sin cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VI)



en la que

M se elige entre los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+}

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

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

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

20 Ejemplos de sales metálicas sin cianuro adecuadas son fluoruro de cinc, cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, hexafluoroacetilacetato de cinc, 2-etilhexanoato 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). Son particularmente preferentes cloruro de cinc, bromuro de cinc y yoduro de cinc y son los más preferentes cloruro de cinc y bromuro de cinc. También se pueden usar las mezclas de diversas sales metálicas sin cianuro.

25 Sales de cianuro metálico que son adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro metálico doble tienen preferentemente la fórmula general (VII)



en la que

30 M' se elige entre uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en 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), preferentemente M' es uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Cr (III), Ir (III) y Ni (II),

Y se elige entre uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en metal alcalino (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreos (es decir, Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

35 A se elige entre uno o más aniones del grupo que consiste en haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato o nitrato y

a, b y c son números enteros, en la que los valores para a, b y c se eligen de tal modo que la sal de cianuro metálico tenga electroneutralidad; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c tiene preferentemente el valor 0.

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

Compuestos de cianuro metálico doble preferentes que comprenden los catalizadores de CMD de acuerdo con la invención son los compuestos de fórmula general (VIII)



45 en la que M es como se ha definido en la fórmula (III) a (VI) y

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

x, x', y, y z son números enteros y se eligen de tal modo que el compuesto de cianuro metálico doble tenga electroneutralidad.

Preferentemente

50 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 haluros metálicos dobles adecuados a) son hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Los ejemplos adicionales de compuestos de cianuro metálico doble adecuados se pueden encontrar, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). Se usa de forma particularmente preferente el hexacianocobaltato (III) de cinc.

También es posible que el catalizador de cianuro metálico doble comprenda uno o más ligandos complejantes adicionales además del alcohol insaturado. Para esto, se usan en la preparación de los catalizadores de CMD uno o más componentes complejantes adicionales de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán de polialquilen glicol, éteres de glicidilo de polialquilen glicol, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, acrilatos de polialquilo, metacrilatos de polialquilo, polivinil metil éter, polivinil etil éter, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y de anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de éteres de glicidilo, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polifuncionales, ácidos biliares o sales, ésteres o amidas de los mismos, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados o compuestos de superficie iónica o de superficie de contacto activa.

Preferentemente, en la primera etapa de la preparación de los catalizadores de CMD usados para el procedimiento de acuerdo con la invención, las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de cinc), usadas en un exceso estequiométrico (al menos un 50 % en moles, basado en la sal de cianuro metálico, es decir, al menos una relación molar de sal metálica sin cianuro a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato potásico) se hacen reaccionar en presencia de los alcoholes insaturados, en la que el alcohol o los alcoholes insaturados está/están contenidos en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro, la solución acuosa de la sal de cianuro metálico o en ambas soluciones acuosas, de manera que se forme una suspensión que contenga el compuesto de cianuro metálico doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, exceso de sal metálica sin cianuro y el alcohol insaturado. En este contexto, el componente complejante adicional (por ejemplo, un poliéter) puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro y/o la sal de cianuro metálico, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico doble. Se ha demostrado que es ventajoso que las soluciones acuosas de la sal metálica sin cianuro y de la sal de cianuro metálico, en las que uno o más alcoholes insaturados están contenidos en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro, la solución acuosa de la sal de cianuro metálico o en ambas soluciones acuosas, y el componente complejante adicional se mezclen con agitación vigorosa. La suspensión formada en la primera etapa después se trata dado el caso con al menos uno de los ligandos complejantes que se han mencionado anteriormente (por ejemplo, alcohol insaturado o poliéter). En este contexto, el alcohol insaturado se usa preferentemente en una mezcla con agua y con un componente complejante adicional (por ejemplo, poliéter). Un procedimiento preferente para realizar la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se realiza usando una boquilla mezcladora, usando de forma particularmente preferente un dispersor de chorro como se ha descrito en el documento WO-A 01/39883.

La eliminación por separación de acuerdo con la etapa (ii) se realiza mediante técnicas conocidas por la persona experta en la materia, tales como, por ejemplo, centrifugación o filtración.

En una variante de realización preferente, en una tercera etapa del procedimiento (iii), el sólido que se ha aislado se lava posteriormente con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo, volviendo a suspender y con posterior aislamiento que se reanuda por filtración o por centrifugación). De esta manera, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tales como cloruro potásico, se pueden retirar del catalizador de acuerdo con la invención. Preferentemente, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado está entre un 40 y un 80 % en peso, basado en la solución total.

En la tercera etapa, se añaden dado el caso uno o más componentes complejantes adicionales a la solución acuosa de lavado, preferentemente en el intervalo de entre un 0,5 y un 5 % en peso, basado en la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii).

Además es ventajoso que el sólido que se ha aislado se lave más de una vez. Preferentemente, el lavado se realiza en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo, volviendo a suspender y con posterior aislamiento que se reanuda por filtración o por centrifugación), para retirar de esta manera, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tales como cloruro potásico, a partir del catalizador de acuerdo con la invención. De forma particularmente preferente, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado está entre un 40 y un 80 % en peso, basado en la solución total de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado adicionales (iii-2), la primera etapa de lavado se repite una o varias veces, preferentemente de una a tres veces, o, preferentemente, una solución no acuosa, tal como por ejemplo, una mezcla o una solución de alcohol insaturado y componente complejante adicional (preferentemente en el intervalo entre un 0,5 y un 5 % en peso, basado en la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2)), se usa como solución de lavado y el sólido se lava con ésta una o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

El secado de acuerdo con la etapa (iv) se realiza preferentemente a temperaturas de 20 - 100 °C y preferentemente a una presión (absoluta) de 10 Pa a 101,3 Pa. Preferentemente, el sólido se pulveriza antes del secado.

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

5 Es también objeto de la invención un procedimiento para la preparación de polioles de carbonato de poliéter a partir de uno o más óxidos de alquileno, dióxido de carbono y una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de cianuro metálico doble que comprende un alcohol insaturado como un ligando complejo, caracterizado porque

10 (α) la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H dado el caso se introduce inicialmente en el recipiente de reacción y, cuando sea apropiado, se retiran agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles a una temperatura elevada y/o una presión reducida ("secado"), siendo añadido el catalizador de CMD 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,

(β) para la activación

15 (β1) en una primera etapa de activación, se añade a la mezcla que resulta de la etapa (α) una primera cantidad parcial (basado en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno usados en la activación y en la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileno, siendo posible que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno se realice dado el caso en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y que en cada caso se esté esperando el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica posterior y/o, a continuación, una caída de la presión en el reactor,

20 (β2) en una segunda etapa de activación después de que se alcanzara el pico de temperatura en la etapa de activación precedente, se añade a la mezcla que resulta de la etapa de activación precedente una segunda cantidad parcial (basado en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno usados en la activación y en la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileno, siendo posible que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno se realice dado el caso en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y que en cada caso se esté esperando el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica posterior y/o, a continuación, una caída de la presión en el reactor.

30 (β3) dado el caso, en una tercera etapa de activación o en etapas adicionales de activación, después de que el pico de temperatura alcanzado en la etapa de activación precedente, etapa (β2) se repita de cero a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de forma particularmente preferente exactamente una, realizándose la adición de la cantidad parcial o de estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileno en ausencia de CO₂, y que en cada caso se esté esperando el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica posterior y/o, a continuación, una caída de la presión en el reactor,

35 (β4) dado el caso, en una etapa de activación adicional o en etapas adicionales de activación, después de que el pico de temperatura alcanzado en la etapa de activación precedente, etapa (β3) se repita de una a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de forma particularmente preferente exactamente una, realizándose esta adición de la cantidad parcial o de estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileno en presencia de CO₂, y que en cada caso se esté esperando el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica posterior y/o, a continuación, una caída de la presión en el reactor,

40 (γ) uno o más óxidos de alquileno y dióxido de carbono se añaden a la mezcla que resulta de la etapa (β) ("copolimerización"). Los óxidos de alquileno usados para la copolimerización pueden ser idénticos o diferentes a los óxidos de alquileno usados en la activación.

45 En una forma de realización preferente, la cantidad parcial en particular de uno o más óxidos de alquileno que se usa en la activación de las etapas β1 a β4 es de un 2,0 a un 15,0 % en peso, preferentemente de un 2,5 a un 14,0 % en peso, de forma particularmente preferente de un 3,0 a un 13,0 % en peso (basado en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno usados en la activación y en la copolimerización).

50 Etapa (α):

Para la preparación de polioles de carbonato de poliéter mediante la adición catalítica de óxidos de alquileno (epóxidos) y dióxido de carbono a las sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) en presencia de los catalizadores de CMD de acuerdo con la invención, la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H se introduce inicialmente en el recipiente de reacción y,

cuando sea apropiado, se retiran agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles. Esto se realiza, por ejemplo, por extracción por medio de nitrógeno (dado el caso a presión reducida) o por destilación al vacío a temperaturas de 50 a 200 °C, preferentemente de 80 a 160 °C, de forma particularmente preferente de 100 a 140 °C. Este tratamiento previo de la sustancia iniciadora o de la mezcla de sustancias iniciadoras en lo sucesivo se denomina secado por razones de simplificación.

En este contexto, el catalizador de CMD se puede introducir inicialmente en el recipiente de reacción en la sustancia iniciadora con funcionalidad H o en la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, pero también es posible la adición del catalizador de CMD, que después se ha secado, a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de sustancias iniciadoras con funcionalidad H solamente después del secado. El catalizador de CMD se puede añadir en forma sólida o en forma de una suspensión en una sustancia iniciadora con funcionalidad H. Si el catalizador se añade en forma de una suspensión, éste se añade preferentemente antes del secado de la sustancia o las sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Etapas (β):

La dosificación de uno o más 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 varias sustancias iniciadoras y la adición del catalizador de CMD, 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 CMD se añade después del secado de la sustancia iniciadora, este catalizador de CMD se debería secar preferentemente, por ejemplo en un procedimiento análogo al del secado de la sustancia iniciadora. La dosificación de uno o más óxidos de alquileo y del dióxido de carbono en principio se puede realizar de diversas maneras. El inicio de la dosificación se puede producir a partir de un vacío o en una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se establece preferentemente mediante el paso en un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, estableciendo la presión (absoluta) de entre 1 kPa a 1000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 800 kPa y preferentemente de 50 kPa a 600 kPa. En una realización particularmente preferente, la mezcla de una o más sustancias iniciadoras y el catalizador de CMD que resulta de la etapa (α) se carga, a una temperatura de 100 °C a 130 °C, al menos una vez, preferentemente tres veces con 150 kPa a 1000 kPa (absoluta), de forma particularmente preferente de 300 kPa a 600 kPa (absoluta), de un gas inerte (nitrógeno o un gas noble, tal como, por ejemplo, argón) y cada vez inmediatamente posteriormente a 15 min, el aumento de presión se reduce a 100 kPa (absoluta). Como alternativa, en una realización particularmente preferente de forma similar, un gas inerte (nitrógeno o un gas noble, tal como, por ejemplo, argón) se pasa a la mezcla, que resulta de la etapa (α), de una o más sustancias iniciadoras y el catalizador de CMD a una temperatura de 40 °C a 130 °C, y al mismo tiempo se aplica una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, de forma particularmente preferente de 5 kPa a 20 kPa.

Etapas (γ):

La dosificación de uno o más óxidos de alquileo y del dióxido de carbono se puede realizar simultánea o secuencialmente, siendo posible que la cantidad total de dióxido de carbono se añada toda de una vez o por dosificación durante el tiempo de reacción. Preferentemente, el dióxido de carbono se dosifica. La dosificación de uno o más óxidos de alquileo se realiza simultánea con o secuencialmente a la dosificación del dióxido de carbono. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polioles de carbonato de poliéter, la dosificación de los mismos se puede realizar simultánea o secuencialmente en cada caso mediante operaciones de dosificación separadas, o mediante una o más operaciones de dosificación, siendo dosificados al menos dos óxidos de alquileo en forma de una mezcla. A través de la naturaleza de la dosificación de los óxidos de alquileo y del dióxido de carbono, es posible sintetizar polioles de carbonato de poliéter aleatoriamente, de forma alternante, de tipo bloque o de tipo gradiente.

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono, basado en la cantidad calculada del dióxido de carbono incorporado en el poliol de poliéter carbonato, ya que, debido a la lentitud para reaccionar del dióxido de carbono, es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono se puede determinar mediante la presión total en las condiciones particulares de reacción. Se ha comprobado que el intervalo de 1 a 12000 kPa, preferentemente de 10 a 11000 kPa, de forma particularmente preferente de 100 a 10000 kPa es ventajoso como presión total (absoluta) para la copolimerización para la preparación de los polioles de carbonato de poliéter. Se ha encontrado además para el procedimiento de acuerdo con la invención que la copolimerización para la preparación de los polioles de carbonato de poliéter se realiza ventajosamente de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de forma particularmente preferente de 70 a 140 °C y de forma muy particularmente preferente de 110 a 120 °C. Si se establecen temperaturas inferiores a 50 °C, la reacción se detiene. A temperaturas superiores a 150 °C la cantidad de productos secundarios indeseables aumenta en gran medida. Además se debe asegurar que, en virtud de la elección de la presión y de la temperatura, el CO₂ pasa del estado gaseoso al estado líquido y/o líquido supercrítico, en la medida de lo posible. Sin embargo, también se puede añadir al reactor CO₂ en forma de un sólido y después se puede pasar al estado líquido y/o líquido supercrítico en las condiciones de reacción elegidas.

Reactores particularmente preferentes son: reactor tubular, tanque agitado, reactor de bucle. Los polioles de poliéterpolicarbonato se pueden preparar en un tanque agitado, enfriando el tanque agitado mediante la camisa del reactor, las superficies de refrigeración interna y/o las superficies de refrigeración en una circulación por bombeo,

dependiendo de la realización y del modo de funcionamiento. Por razones de seguridad, el contenido de epóxido libre en la mezcla de reacción del tanque agitado no debería superar un 15 % en peso (véase, por ejemplo, el documento WO-A 2004/081082; página 3; línea 14). Tanto en el uso semicontinuo, en el que el producto se retira solamente después del final de la reacción, como en el uso continuo, en el que el producto se retira continuamente, por lo tanto se debe prestar atención, en particular, a la tasa de dosificación del epóxido. Se debe ajustar de tal modo que a pesar de la acción de inhibición del dióxido de carbono, el epóxido reaccione con la suficiente rapidez. Es posible alimentar el dióxido de carbono continuamente o discontinuamente. Esto depende de si el epóxido se consume lo suficientemente rápido y de si el producto puede contener dado el caso bloques de poliéter sin CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como la presión) se puede variar del mismo modo durante la adición del epóxido. Es posible que la presión de CO₂ gradualmente aumente o disminuya o permanezca constante durante la adición del epóxido.

Una forma de realización posible adicional en el tanque agitado para la copolimerización (etapa γ) se caracteriza porque uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H se dosifican continuamente en el reactor durante la reacción. La cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican continuamente en el reactor durante la reacción es preferentemente de al menos un 20 % en equivalentes molares, de forma particularmente preferente de un 70 a un 95 % en equivalentes molares (en cada caso basado en la cantidad total de los compuestos iniciadores con funcionalidad H).

La mezcla de catalizador/iniciador activado mediante este procedimiento se puede copolimerizar (adicionalmente) con epóxido y con dióxido de carbono en el tanque agitado, pero también en otro recipiente de reacción (reactor tubular o reactor de bucle).

En el caso de un reactor tubular, el catalizador de CMD, que dado el caso se ha activado de antemano, y un compuesto iniciador con H así como el epóxido y el dióxido de carbono se bombean continuamente a través de un tubo. Las relaciones molares de los participantes en la reacción varían de acuerdo con el polímero deseado. En una realización preferente, el dióxido de carbono se dosifica en este caso en su forma supercrítica, es decir, en forma prácticamente líquida, para hacer posible una mejor miscibilidad de los componentes. Para una mejor mezcla completa de los participantes en la reacción, se instalan ventajosamente elementos de mezcla tales como los que comercializa, por ejemplo, Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos intercambiadores de mezcladora-calor que simultáneamente mejoran la mezcla y la retirada de calor.

Incluso los reactores de bucle se pueden usar para la preparación de polioles de poliéterpolicarbonato. Estos incluyen en general reactores con reciclado de sustancias, tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de chorro, que también puede funcionar continuamente, o un bucle de reactores tubulares. El uso de un reactor de bucle es ventajoso en particular porque aquí la retromezcla se puede realizar, de manera que la concentración de epóxido debería ser baja. Para realizar la conversión completa, se instala a menudo un tubo corriente abajo ("tubo de reposo").

Los polioles de carbonato de poliéter que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de productos secundarios y se pueden procesar sin problemas, en particular por reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas de poliuretano flexible. Para usos del poliuretano, se usan preferentemente los polioles de carbonato de poliéter que se basan en una sustancia iniciadora con funcionalidad H que tiene una funcionalidad de al menos 2. Los polioles de carbonato de poliéter que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar además en usos tales como formulaciones de detergentes y de agentes de limpieza, líquidos para perforación, aditivos para combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos proceso para la fabricación de papel o en la producción de textiles o formulaciones cosméticas. La persona experta en la materia sabe que, dependiendo del campo de uso en particular, los polioles de carbonato de poliéter a usar deben cumplir determinadas propiedades de las sustancias, tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, polidispersión, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

El peso molecular numérico y ponderado medio de los polímeros formados se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). El procedimiento fue de acuerdo con la norma DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Parte 1 – Tetrahydrofuran als Elutionsmittel". Se usaron aquí muestras de poliestireno de peso molecular conocido para la calibración.

El número de OH (índice de hidroxilo) se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240-2, usando piridina como disolvente, sin embargo, en lugar de THF/cloruro de metileno. La valoración se realizó con KOH etanólico 0,5 molar (detección del punto final por medio de potenciometría). Como sustancia de ensayo actuó aceite de ricino con un índice de OH especificado mediante certificado. La unidad indicada en "mg/g" se refiere a mg [KOH]/g [poliol de carbonato de poliéter].

El contenido de CO₂ incorporado en el poliol de carbonato de poliéter resultante y la relación de carbonato de propileno a poliol de carbonato de poliéter se determinó por medio de RMN ¹H (Bruker, DPX 400, 400 MHz;

programa de pulso zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cloroformo deuterado en cada caso. Las resonancias pertinentes en la RMN ¹H (basado en TMS = 0 ppm) son como sigue a continuación:

- 5 resonancia del carbonato cíclico (que se formó como un producto secundario) a 4,5 ppm, carbonato, resultante del dióxido de carbono incorporado en el poliol de carbonato de poliéter (resonancias de 5,1 a 4,8 ppm), PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, poliol de poliéter (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol, incorporado como el compuesto iniciador con funcionalidad H, con una resonancia de 1,6 a 1,52 ppm.

El contenido molar del carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula de acuerdo con la fórmula (IX) como sigue a continuación, siendo usadas las siguientes abreviaturas:

- 10 F(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para el carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para el poliol de carbonato de poliéter y un átomo de H para el carbonato cíclico.
 F(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO sin reaccionar, libre.
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para el poliol de poliéter.
 15 F(1,6-1,52) = área de la resonancia de 1,6 a 1,52 ppm para el 1,8-octanodiol (compuesto iniciador con funcionalidad H)

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, el carbonato unido al polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción se convirtió en % en moles de acuerdo con la siguiente fórmula (IX):

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

- 20 El contenido en peso (en % en peso) de carbonato unido al polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (X)

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

Siendo calculado el valor de N (N en el "denominador") de acuerdo con la fórmula (XI):

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

- 25 El factor 102 resulta de la suma de los pesos moleculares de CO₂ (peso molecular 44 g/mol) y el del óxido de propileno (peso molecular 58 g/mol), el factor 58 resulta del peso molecular del óxido de propileno y el factor 146 resulta del peso molecular de la sustancia iniciadora con funcionalidad H usada, 1,8-octanodiol.

El contenido en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (XII),

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

30

siendo calculado el valor de N de acuerdo con la fórmula (XI).

- Para calcular la composición basado en el contenido de polímero a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción (que consiste en poliol de poliéter, que estaba constituido por la sustancia iniciadora y óxido de propileno durante las etapas de activación que tuvieron lugar en condiciones sin CO₂, y poliol de carbonato de poliéter, constituido por la sustancia iniciadora, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tuvieron lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico y cualquier óxido de propileno sin reaccionar presente) se eliminaron mediante cálculo. El contenido en peso de las unidades recurrentes de carbonato en el poliol de carbonato de poliéter se convirtió en un contenido en peso de dióxido de carbono por medio del factor F = 44/(44 + 58). El contenido de CO₂ en el poliol de carbonato de poliéter indicado ("CO₂ incorporado"; véanse los siguientes ejemplos y la Tabla 1) se normaliza al contenido de la molécula de poliol de carbonato de poliéter que se formó durante la copolimerización y, cuando sea apropiado, las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir, el
- 35
- 40

contenido de la molécula de poliol de carbonato de poliéter que resulta de la sustancia iniciadora (1,8-octanodiol) y de la reacción de la sustancia iniciadora con epóxido que se añadió en condiciones sin CO₂ no se tuvo en cuenta aquí).

Ejemplos 1 a 6: Los catalizadores se prepararon como sigue a continuación:

5 Ejemplo 1 (comparación): Preparación de un catalizador que no está de acuerdo con la invención y que es a base de terc-butanol

El catalizador se preparó con un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol se hizo circular a 50 °C en un reactor de bucle que comprendía un dispersor de chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 que tiene un orificio (diámetro de 0,7 mm). Una solución de 26 g de hexacianocobaltato potásico (0,078 mol) en 332 g de agua destilada se dosificó en esta mezcla. La pérdida de presión en el dispersor de chorro durante la dosificación y el período de circulación posterior fue de 250 kPa. La dispersión formada se hizo circular después durante 60 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa. A partir de ese momento, se dosificaron una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y la dispersión se hizo circular después durante 80 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa.

230 g de la dispersión obtenida se filtraron en un filtro de presión con un área de filtro de 20 cm³ y después se lavaron con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. La torta de filtro lavada se retiró por presión mecánicamente entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 h a 60 °C a un alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absoluto).

Ejemplo 2: Preparación de un catalizador de acuerdo con la invención a base de 2-metil-3-buten-2-ol

El catalizador se preparó con un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de 2-metil-3-buten-2-ol se hizo circular a 50 °C en un reactor de bucle que comprende un dispersor de chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 que tiene un orificio (diámetro de 0,7 mm). Una solución de 26 g de hexacianocobaltato potásico (0,078 mol) en 332 g de agua destilada se dosificó en esta mezcla. La pérdida de presión en el dispersor de chorro durante esta operación fue de 250 kPa. La dispersión formada se hizo circular después durante 60 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa. A partir de este momento, se dosificó una mezcla de 5,7 g de 2-metil-3-buten-2-ol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y la dispersión se hizo circular después durante 80 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa.

230 g de la dispersión obtenida se filtraron en un filtro de presión con un área de filtro de 20 cm³ y después se lavaron con una mezcla de 82 g de 2-metil-3-buten-2-ol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. La torta de filtro lavada se retiró por presión mecánicamente entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 h a 60 °C a un alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absoluto).

35 Ejemplo 3: Preparación de un catalizador de acuerdo con la invención a base de 2-metil-3-buten-2-ol

El catalizador se preparó con un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de 2-metil-3-buten-2-ol se hizo circular a 50 °C en un reactor de bucle que comprende un dispersor de chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 que tiene un orificio (diámetro de 0,7 mm). Una solución de 26 g de hexacianocobaltato potásico (0,078 mol) en 332 g de agua destilada se dosificó en esta mezcla. La pérdida de presión en el dispersor de chorro durante esta operación fue de 250 kPa. La dispersión formada se hizo circular después durante 60 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa. A partir de este momento, se dosificó una mezcla de 5,7 g de 2-metil-3-buten-2-ol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y la dispersión se hizo circular después durante 80 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa.

45 230 g de la dispersión obtenida se filtraron en un filtro de presión con un área de filtro de 20 cm³ y después se lavaron con una mezcla de 82 g de 2-metil-3-buten-2-ol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. La torta de filtro lavada se retiró por presión mecánicamente entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 h a 60 °C a un alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absoluto).

Ejemplo 4: Preparación de un catalizador de acuerdo con la invención a base de 3-metil-1-pentin-3-ol

50 El catalizador se preparó con un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de 3-metil-1-pentin-3-ol se hizo circular a 50 °C en un reactor de bucle que comprende un dispersor de chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 que tiene un orificio (diámetro de 0,7 mm). Una solución de 26 g de hexacianocobaltato potásico (0,078 mol) en 332 g de agua destilada se dosificó en esta mezcla. La pérdida de presión en el dispersor de chorro durante esta operación fue de 250 kPa. La dispersión formada se hizo circular después durante 60 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa. A partir de este momento, se dosificó una mezcla de 5,7 g de 3-metil-1-pentin-3-ol, 159 g de agua destilada y 27,6 g de polipropilenglicol 1000 y la dispersión se hizo circular después durante 80 min a 50 °C con una pérdida de presión en el dispersor de chorro de 250 kPa.

230 g de la dispersión obtenida se filtraron en un filtro de presión con un área de filtro de 20 cm³ y después se lavaron con una mezcla de 82 g de 3-metil-1-pentin-3-ol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de polipropilenglicol 1000. La torta de filtro lavada se retiró por presión mecánicamente entre dos tiras de papel de filtro y finalmente se secó durante 2 h a 60 °C a un alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absoluto).

5 Ejemplo 5: Preparación de un catalizador de acuerdo con la invención a base de 3-metil-1-pentin-3-ol y yoduro de cinc

Una solución de 2 g (6 mmol) de hexacianocobaltato potásico en 25 ml de agua destilada se añadió a una solución de 46,9 g de yoduro de cinc en 73,5 g de agua destilada y 10,5 g de 3-metil-1-pentin-3-ol con agitación vigorosa (10.000 rpm) y la mezcla después se agitó vigorosamente (24.000 rpm) durante un periodo adicional de 10 min. A partir de este momento, una mezcla de 0,4 g de 3-metil-1-pentin-3-ol y 2,1 g de polipropilenglicol 1000 en 12,3 g de agua destilada se añadió a la suspensión formada y la mezcla después se agitó vigorosamente (10.000 rpm) durante 3 min. El sólido se aisló mediante una filtración sobre un embudo Büchner y después se agitó (10.000 rpm) con una mezcla de 27,3 g de 3-metil-1-pentin-3-ol, 14,2 g de agua destilada y 0,6 g de polipropilenglicol 1000 durante 10 min y se filtró de nuevo. Finalmente, se agitó (10.000 rpm) una vez más con una mezcla de 39 g de 3-metil-1-pentin-3-ol y 0,3 g de polipropilenglicol 1000 durante 10 min. Después de la filtración, el catalizador se secó durante 2 h a 100 °C a un alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absoluto).

Ejemplo 6: Preparación de un catalizador de acuerdo con la invención a base de 3-metil-1-pentin-3-ol y bromuro de cinc

Una solución de 2 g (6 mmol) de hexacianocobaltato potásico en 25 ml de agua destilada se añadió a una solución de 33,1 g de bromuro de cinc en 73,5 g de agua destilada y 10,5 g de 3-metil-1-pentin-3-ol con agitación vigorosa (10.000 rpm) y la mezcla después se agitó vigorosamente (24.000 rpm) durante un periodo adicional de 10 min. A partir de este momento, una mezcla de 0,4 g de 3-metil-1-pentin-3-ol y 2,1 g de polipropilenglicol 1000 en 12,3 g de agua destilada se añadió a la suspensión formada y la mezcla después se agitó vigorosamente (10.000 rpm) durante 3 min. El sólido se aisló mediante una filtración sobre un embudo Büchner y después se agitó (10.000 rpm) con una mezcla de 27,3 g de 3-metil-1-pentin-3-ol, 14,2 g de agua destilada y 0,6 g de polipropilenglicol 1000 durante 10 min y se filtró de nuevo. Finalmente, se agitó (10.000 rpm) una vez más con una mezcla de 39 g de 3-metil-1-pentin-3-ol y 0,3 g de polipropilenglicol 1000 durante 10 min. Después de la filtración, el catalizador se secó durante 2 h a 100 °C a un alto vacío de aproximadamente 5 kPa (absoluto).

30 Ejemplos 7 a 12: Los catalizadores se ensayaron en la preparación de polioles de carbonato de poliéter como sigue a continuación:

141 mg de catalizador de CMD seco de acuerdo con uno de los Ejemplos 1 a 6 (véase la siguiente Tabla) y 51 g de 1,8-octanodiol seco (compuesto iniciador con funcionalidad H) se introdujeron inicialmente en un reactor de presión de 1 litro con un dispositivo para la dosificación de gas. El reactor se calentó hasta 130 °C y se hizo inerte mediante la carga repetida con nitrógeno hasta aproximadamente 500 kPa y haciéndola bajar posteriormente hasta 100 kPa. Esta operación se realizó 3 veces. Se dosificaron rápidamente 25 g de óxido de propileno (PO) en el reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂. La activación del catalizador se manifestó mediante un pico de temperatura ("punto caliente") y mediante una caída en la presión hasta la presión de partida (aproximadamente 100 kPa). Después de la primera caída de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de PO y después se dosificaron rápidamente 19 g de PO, como resultado de lo que en cada caso se produjo un pico de temperatura y una caída en la presión a su vez. Después de haber cargado el reactor con 5000 kPa de CO₂, se dosificaron rápidamente 50 g de PO, como resultado de lo cual se produjo un pico de temperatura después de un tiempo de espera [tiempo 1]. Al mismo tiempo, la presión de dióxido de carbono CO₂ comenzó a caer. La presión se regulo de tal modo que cuando disminuyó por debajo del valor establecido, se añadió CO₂ nuevo. Solamente después fue cuando el óxido de propileno restante (435 g) se bombeó continuamente en el reactor a aproximadamente 1,8 g/min, mientras que después de 10 minutos la temperatura disminuyó hasta 105 °C en etapas de 5 °C por cada cinco minutos. Cuando la adición de PO hubo terminado, la agitación continuó (1.500 rpm) a 105 °C a la presión que se ha mencionado anteriormente hasta que no se observó consumo adicional de CO₂.

Tabla 1: Preparación de poliésteres de carbonato de polietileno

Ejemplo	Catalizador del Ejemplo	Alcohol	Sal de cinc	Tiempo 1 [min]	CO ₂ incorporado [% en peso] ⁽¹⁾	Selectividad del carbonato cíclico / lineal	Índice de OH [mg de KOH/g]	Polidispersión
7 (comp.)	1 (comp.)	terc-butanol	ZnCl ₂	84	19,1	0,14	57,6 ⁽²⁾	1,55
8	2	2-metil-3-buten-2-ol	ZnCl ₂	15	23,5	0,20	65,2	1,73
9	3	2-metil-3-buten-2-ol	ZnCl ₂	15	22,1	0,11	56,9 ⁽²⁾	1,67
10	4	3-metil-1-pentin-3-ol	ZnCl ₂	24	28,0	0,28	82,5	2,03
11	5	3-metil-1-pentin-3-ol	ZnI ₂	20	22,3	0,32	82,1	1,79
12	6	3-metil-1-pentin-3-ol	ZnBr ₂	12	22,4	0,35	82,5	1,67
comp. = ejemplo comparativo (1) contenido de CO ₂ en la parte del polímero formado en presencia de CO ₂ (es decir, los contenidos de la sustancia iniciadora y del polímero que se forma durante la activación en condiciones sin CO ₂ se dejan fuera del cálculo). (2) índice de OH de la mezcla de reacción, sin que el carbonato de propileno formado haya sido eliminado por separación de antemano.								

Es obvio a partir de resultados de la Tabla 1 que la sustitución de terc-butanol (Ejemplo Comparativo 7) por los alcoholes insaturados lleva a una incorporación más elevada de dióxido de carbono en el polímero (Ejemplos 8 a 12). Los Ejemplos 10 a 12 muestran, con la ayuda de un catalizador de CMD con 3-metil-1-pentin-3-ol como ligando, que el haluro de la sal de cinc sin cianuro tiene una influencia en la incorporación de dióxido de carbono y el tiempo necesario para la activación del catalizador en dióxido de carbono: A un contenido de CO₂ incorporado que aumenta significativamente en comparación con terc-butanol como ligando, el tiempo necesario para la activación del catalizador en dióxido de carbono se acorta, consiguiendo el mejor resultado con bromuro de cinc (Ejemplo 12). El mayor contenido de CO₂ incorporado de un 24 % en peso se consiguió con 3-metil-1-pentin-3-ol y con cloruro de cinc como la sal de cinc (Ejemplo 10). Los ligandos del alcohol insaturado también reducen ventajosamente el tiempo de espera hasta el pico de temperatura durante la activación con dióxido de carbono (tiempo 1).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioles de carbonato de poliéter a partir de uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de cianuro metálico doble, en el que el catalizador de cianuro metálico doble comprende un alcohol insaturado como ligando complejante.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 haciendo reaccionar uno o más óxidos de alquileo, dióxido de carbono y una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de al menos un catalizador de cianuro metálico doble, en el que el catalizador de cianuro metálico doble comprende un alcohol insaturado como ligando complejante.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el catalizador de cianuro metálico doble comprende un alcohol insaturado de fórmula $(R^1)(R^2)(R^3)C(OH)$, en la que R^1 es un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de carbono que tiene al menos un grupo $C=C$ y/o al menos un grupo $C\equiv C$ y R^2 y R^3 independientemente el uno del otro son hidrógeno, alquilo C_1 a C_{20} , cicloalquilo C_3 a C_{12} , fenilo o un grupo hidrocarburo de 2 a 20 átomos de carbono que tiene al menos un grupo $C=C$ y/o al menos un grupo $C\equiv C$.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el catalizador de cianuro metálico doble comprende como alcohol insaturado 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-propen-1-ol, 2-propin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 3-metil-1-penten-3-ol y 3-metil-1-pentin-3-ol o los derivados de los mismos, en el que uno o más de los átomos de hidrógeno de los alcoholes insaturados se reemplazan con átomos de halógeno.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el catalizador de cianuro metálico doble comprende 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol y 3-metil-1-pentin-3-ol como el alcohol insaturado.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el catalizador de cianuro metálico doble comprende 3-metil-1-pentin-3-ol como el alcohol insaturado.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador de CMD se prepara mediante un procedimiento en el que
 - (i) en la primera etapa una solución acuosa de una sal metálica sin cianuro se hace reaccionar con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos complejantes orgánicos, estando el uno o más alcoholes insaturados contenidos en la solución acuosa de la sal metálica sin cianuro, en la solución acuosa de la sal de cianuro metálico o en ambas soluciones acuosas,
 - 30 (ii) en el que en la segunda etapa el sólido se elimina por separación de la suspensión obtenida a partir de (i),
 - (iii) en el que en una tercera etapa el sólido aislado se lava con una solución acuosa de un ligando complejante orgánico en ausencia o en presencia de al menos un alcohol insaturado,
 - (iv) en el que el sólido obtenido después se seca,
 - 35 y en el que en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico doble (segunda etapa), se añaden uno o más ligandos complejantes orgánicos.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico doble (segunda etapa), se añaden uno o más ligandos complejantes orgánicos y uno o más alcoholes insaturados.
- 40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal metálica sin cianuro usada para la formación del compuesto de CMD se elige entre al menos uno 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).
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal metálica sin cianuro usada para la formación del compuesto de CMD es cloruro de cinc, bromuro de cinc o una mezcla de cloruro de cinc y de bromuro de cinc.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sal de cianuro metálico usada se elige entre al menos una del grupo que consiste en hexacianocobaltato (III) potásico, hexacianoferrato (II) potásico, hexacianoferrato (III) potásico, hexacianocobaltato (III) cálcico y hexacianocobaltato (III) de litio.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que**
 - (α) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y dado el caso se retiran agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles ("secado"), siendo añadidos antes o después del secado el catalizador de CMD, la sustancia iniciadora con funcionalidad H o la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,

(β) se añaden óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla que resulta de la etapa (α) ("copolimerización").

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que**

5 (α) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y se retiran agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles a temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), siendo añadido antes o después del secado el catalizador de CMD a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la 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 relación a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usados en la activación y en la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo se añade a la mezcla que resulta de la etapa (α), siendo posible que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo se realice dado el caso en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y esperándose entonces en cada caso al pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica posterior
15 y/o a una caída de la presión en el reactor.

20 (β2) en una segunda etapa de activación después de que se alcanzara el pico de temperatura en la etapa de activación precedente, una segunda cantidad parcial (en relación a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usados en la activación y en la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo se añade a la mezcla que resulta de la etapa de activación precedente, pudiéndose realizar esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y que en cada caso se esté esperando al pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la reacción química exotérmica posterior y/o a una caída de la presión en el reactor.

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

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** el catalizador de CMD no comprende unidades de hexanitrometalato [M²(NO₂)₆]³⁻ (M² es un ion metálico de transición trivalente).