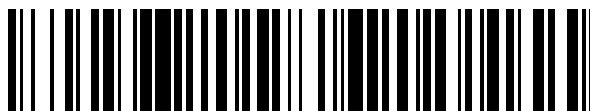


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 742**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2011 E 11701378 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2526139**

54 Título: **Procedimiento de activación de catalizadores de cianuro bimetálico para la preparación de polietercarbonatopoliolios**

30 Prioridad:

**20.01.2010 EP 10000511**

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

**29.01.2015**

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 527 742 T3**

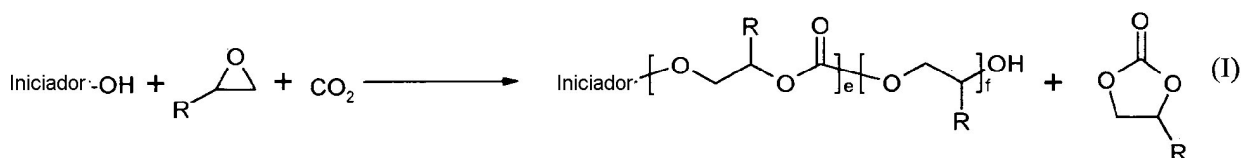
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de activación de catalizadores de cianuro bimetálico para la preparación de polietercarbonatopolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento de activación de catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) con óxidos de alquileo en presencia de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

La preparación de polietercarbonatopolioles mediante reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia y en ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) se ha investigado desde hace más de 40 años de forma intensa (por ejemplo, Inoue y col., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción, por ejemplo usando un compuesto iniciador con funcionalidad H se representa esquemática en el esquema (I), en el que R representa un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como, por ejemplo, O, S, Si, y en el que e y f representan un número entero, y en el que el producto mostrado en el presente documento en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliole debe entenderse únicamente de modo que puedan encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliole obtenido; no obstante 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, debido a que esta reacción representa la reacción de un gas de efecto invernadero tales como CO<sub>2</sub> para dar un polímero. Como producto adicional, realmente subproducto, se produce el carbonato cíclico mostrado en la fórmula (I) (por ejemplo, R = CH<sub>3</sub> carbonato de propileno).



Activación en el sentido de la presente invención se denomina a una etapa en la que se añade una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador DMC y después la adición del compuesto de óxido de alquileo se interrumpe, observándose debido a una reacción química exotérmica siguiente un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de presión en el reactor. La etapa de activación del procedimiento es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC, hasta la aparición del punto caliente. En general, puede estar dispuesta antes de la etapa de activación una etapa de secado del catalizador DMC y dado el caso del iniciador mediante temperatura aumentada y/o presión reducida, no siendo esta etapa de secado parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

La activación de catalizadores DMC con el fin de producir la homopolimerización de óxidos de alquileo (es decir, en presencia de dióxido de carbono) es conocida. El documento EP-A 0 981 407 divulga un catalizador DMC con el fin de producir la polimerización del óxido de alquileo. El calentamiento de una mezcla de catalizador e iniciador al vacío se extiende ahora haciendo pasar una corriente de gas inerte a través de la mezcla simultáneamente o llevando a cabo el calentamiento de una mezcla de catalizador e iniciador al vacío en presencia de un disolvente orgánico. Esto produce una activación rápida del catalizador y proporciona una calidad aumentada del producto. Es desventajoso que el uso de un disolvente lleva asociado un aumento de los costes (costes de material para el disolvente, así como una etapa del procedimiento adicional para eliminar el disolvente del producto) y que el rendimiento espacio-tiempo se reduce. El uso en la copolimerización de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) con óxidos de alquileo en presencia de un compuesto con funcionalidad H no se divulga en el documento EP-A 0 981 407.

El documento EP-A 1474464 divulga una reducción del tiempo de inducción para la activación del catalizador para producir poliéteres que se logra añadiendo a una mezcla de catalizador DMC e iniciador un óxido de alquileo para una presión interna del reactor inferior a 100 kPa. El uso en la copolimerización de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) con óxidos de alquileo en presencia de un compuesto con funcionalidad H no se divulga en el documento EP-A 0 981 407.

El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento de preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema catalizador de catalizador DMC y un cocatalizador tal como sulfato de cinc. A este respecto, la polimerización se inicia poniendo en contacto solo una parte del óxido de alquileo con el sistema catalizador. Solo después se dosifican simultáneamente la cantidad restante de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad indicada en el documento EP-A 0 222 453 en los ejemplos 1 a 7 del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo con respecto al iniciador es alta y tiene la desventaja de que esto representa un determinado riesgo para la seguridad en aplicaciones a gran escala técnica debido a la elevada

exotermia de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileno.

El documento WO-A 2003/029325 describe un procedimiento en el que el catalizador DMC se pone en contacto en primer lugar con una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de añadir el óxido de alquileno. En una forma de realización preferente, el catalizador exente de agua se disuelve o se dispersa en un medio de reacción inerte.

- 5 No obstante, del documento WO-A 2008/013731 ((página 10; ejemplo C1 a 6) y el documento WO-A 2006/103214, párrafo [0042], el experto puede extraer la enseñanza de que el dióxido de carbono desactiva el catalizador DMC: En este sentido el experto no consideraría una etapa de reacción en la que el catalizador se pone en primer lugar en contacto con al menos una cantidad parcial de dióxido de carbono antes de que se ponga en contacto después de algún tiempo por primera vez con óxido de alquileno como una etapa de activación del catalizador DMC (véase, con respecto a esto también el ejemplo 13 (comparativo), en la que después de realizar la adición de dióxido de carbono, de un tiempo de espera de 20 minutos y de la adición posterior de óxido de propileno no se había determinado la activación del catalizador DMC (ningún punto caliente).

- 15 El documento US-A 2006/0223973 o el documento WO-A 2006/103214 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol en el que se regula la estructura resultante del polietercarbonatopoliol. El documento US-A 2006/0223973 divulga la eliminación de agua "libre" mediante vacío de  $\leq 10$  mm Hg (13 hPa) y temperaturas  $\geq 100$  °C y la eliminación del agua unida a la superficie del catalizador mediante la adición de un compuesto que reacciona con agua (por ejemplo un compuesto de óxido de alquileno). El documento US-A 2006/0223973 divulga también que la adición de compuesto de óxido de alquileno al catalizador DMC puede realizarse una vez o varias veces. En los ejemplos se realiza en cada caso una única etapa de activación, usándose por ejemplo en el caso de instrucciones generales para la realización a pequeña escala la cantidad parcial de 5 g de la cantidad total de 175 g de óxido de propileno para la activación del catalizador DMC y en el caso de instrucciones generales para la realización a gran escala la cantidad parcial de 200 g de la cantidad total de 2700 g de óxido de propileno para la activación del catalizador DMC. El valor resultante más grande de CO<sub>2</sub> incorporado al polietercarbonatopoliol es del 18,6 % en peso de CO<sub>2</sub> (ejemplo 9, indicado como el 23,8 % en peso de CO<sub>3</sub>), lográndose, sin embargo, una polidispersidad desfavorablemente alta de 6,8. El documento US-A 2003/149232 también divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol, en el que se realiza previamente una etapa de activación para producir la activación del catalizador DMC, usándose por ejemplo solo una adición de cantidad parcial de 5 g de la cantidad total de 175 g de óxido de propileno para la activación del catalizador DMC a 130 °C. En caso de valorar el procedimiento divulgado en el documento US-A 2003/149232 o el documento US-A 2006/0223973 debe tenerse en cuenta lo siguiente: En el sentido de la presente invención se precisa una etapa de activación que interrumpa la adición del compuesto de óxido de alquileno, observándose debido a una reacción química exotérmica siguiente un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de presión en el reactor. Por lo tanto, no se observa una dosificación de óxido de alquileno que se continúa sin interrupción para la copolimerización como etapa de activación en el sentido de la presente invención.

- 35 El documento DE-A 10 2008 000 478 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol, en el que se dosifican para la activación del catalizador DMC una vez una cantidad parcial del 0,1 – 20 % en peso (con respecto a la cantidad total de compuestos de óxido de alquileno) uno o varios compuestos de óxido de alquileno a la mezcla de catalizador DMC y compuesto iniciador. La copolimerización posterior se realiza a presiones de 0 - 2000 kPa y una temperatura de 60-150 °C. En las etapas de procedimiento individuales según el documento DE-A 10 2008 000 478 se dosifica en continuo (es decir, sin interrupción) óxido de alquileno. Por lo tanto, el procedimiento se diferencia en que según el documento DE-A 10 2008 000 478 no se realiza ninguna interrupción de la dosificación de óxido de alquileno para la activación del catalizador DMC.

- 45 El documento US-A 2008/0021154 o el documento WO-A 2008/013731 divulgan un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol, en el que la activación del catalizador DMC se dosifica solo una cantidad parcial de 53 g de una cantidad total de 1151 g de óxido de propileno a la mezcla de catalizador DMC y compuesto iniciador a 130 °C y en el que la adición del óxido de propileno para la activación del catalizador se realiza al vacío. Después de que haya aumentado la presión y posteriormente se hubiera reducido de nuevo un 50 % la temperatura de reacción se ajustaría, el reactor se cargaría con dióxido de carbono y se añadirían en continuo 1098 g de óxido de propileno para la copolimerización.

- 50 El documento WO-A 2008/058913 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol, en el que la adición de dióxido de carbono puede realizarse antes, después o simultáneamente a la adición del compuesto de óxido de alquileno a la mezcla de compuesto iniciador y catalizador DMC, dosificándose en una forma de realización particular para la activación del catalizador DMC solo una cantidad parcial del 0,1 al 20 % en peso (con respecto a la cantidad total de compuestos de óxido de alquileno) a uno o varios compuestos de óxido de alquileno a la mezcla de catalizador DMC y compuesto iniciador. En el caso de los procedimientos de preparación divulgados en los ejemplos de la presente solicitud se obtienen polietercarbonatopoliol con una proporción de dióxido de carbono incorporado inferior al 10 % en peso (con respecto al CO<sub>2</sub>) y valores relativamente altos para la dispersidad  $> 1,5$ .

- 60 Por lo tanto, era un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol que tengan como resultado un alto contenido de CO<sub>2</sub> incorporado y simultáneamente produzcan una selectividad favorable (es decir, una relación baja de carbonato cíclico con respecto al

polietercarbonato lineal) y una baja polidispersidad del polietercarbonatopoliol. Además, el procedimiento debe poder realizarse con seguridad, sin picos de temperatura ("puntos calientes") que aparezcan espontáneamente, es decir, de forma no deseada.

5 Sorprendentemente se ha hallado que el objetivo según la invención se logra mediante un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de una o varias sustancias de partida con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador DMC, caracterizado porque

10 ( $\alpha$ ) 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 elimina agua y/u otros compuestos volátiles mediante un aumento de la temperatura y/o reducción de la presión ("secado"), añadiéndose el catalizador DMC 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,

( $\beta$ ) para la activación

15 ( $\beta$ 1) en una primera etapa de activación se añade una primera cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad usada en la activación y copolimerización de óxidos de alquileno) de uno o varios óxidos de alquileno a la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ), realizándose esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno en ausencia de CO<sub>2</sub> y esperándose después el pico de temperatura ("punto caliente") que aparece debido a la reacción química exotérmica siguiente y/o una caída de presión en el reactor en cada caso,

20 ( $\beta$ 2) en una segunda etapa de activación después del pico de temperatura logrado en la etapa de activación anterior se añade una segunda cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad usada en la activación y copolimerización de óxidos de alquileno) de uno o varios óxidos de alquileno a la mezcla resultante de la etapa de activación anterior, realizándose esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno en ausencia de CO<sub>2</sub> y esperándose después el pico de temperatura ("punto caliente") que aparece debido a la reacción química exotérmica siguiente y/o una caída de presión en el reactor en cada caso,

25 ( $\beta$ 3) dado el caso en una tercera etapa de activación o etapas de activación adicionales después del pico de temperatura logrado en la etapa de activación anterior la etapa ( $\beta$ 2) se repite de cero a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de modo particularmente preferente exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o adiciones de cantidades parciales de óxido de alquileno en ausencia de CO<sub>2</sub> y esperándose después el pico de temperatura ("punto caliente") que aparece debido a la reacción química exotérmica siguiente y/o una caída de presión en el reactor en cada caso,

30 ( $\beta$ 4) dado el caso en una etapa de activación adicional o etapas de activación adicionales después del pico de temperatura logrado en la etapa de activación anterior la etapa ( $\beta$ 3) se repite de cero a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de modo particularmente preferente exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o adiciones de cantidades parciales de óxido de alquileno en ausencia de CO<sub>2</sub> y esperándose después el pico de temperatura ("punto caliente") que aparece debido a la reacción química exotérmica siguiente y/o una caída de presión en el reactor en cada caso,

( $\gamma$ ) se dosifican en continuo uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa ( $\beta$ ) ("copolimerización"), Los óxidos de alquileno usados para la copolimerización pueden ser iguales o diferentes de los óxidos de alquileno usados en la activación,

40 siendo la cantidad parcial usada en cada caso en la activación en las etapas  $\beta$ 1 a  $\beta$ 4 de uno o varios óxidos de alquileno del 2,0 al 15,0 % en peso, preferentemente del 2,5 al 14,0 % en peso, de modo particularmente preferente del 3,0 al 13,0 % en peso (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno usada en la activación y la copolimerización).

Para la etapa ( $\alpha$ ):

45 Para la preparación de polietercarbonatopoliolos mediante incorporación catalítica de óxidos de alquileno (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras (iniciadores) con funcionalidad H en presencia de los catalizadores DMC según la invención se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Dado en la etapa ( $\alpha$ )

( $\alpha$ 1) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y

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

El catalizador de cianuro bimetalico puede añadirse a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa ( $\alpha$ 1) o inmediatamente después en la etapa ( $\alpha$ 2).

5 El catalizador DMC puede añadirse en forma sólida o como suspensión en una sustancia iniciadora con funcionalidad H. Si el catalizador se añade como suspensión, esta se añade preferentemente en la etapa ( $\alpha$ 1) a la sustancia o las sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Para la etapa ( $\beta$ ):

10 La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y dado el caso el dióxido de carbono se realiza después del secado de una sustancia iniciadora o a la mezcla de varias sustancias iniciadoras y la adición del catalizador DMC, que se añade antes o después del secado de la sustancia iniciadora como un sólido o en forma de una suspensión. Si el catalizador DMC se añade después del secado de la sustancia iniciadora, este catalizador DMC, preferentemente, debería estar secado, por ejemplo mediante un procedimiento análogo al secado de la sustancia iniciadora. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y del dióxido de carbono puede realizarse, en principio, de modo diferente. El inicio de la dosificación puede realizarse al vacío o a una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se ajusta preferentemente introduciendo un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno, ajustándose la presión (absoluta) entre 1 kPa y 1000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 800 kPa y preferentemente de 50 kPa a 600 kPa. En una forma de realización particularmente preferente la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ) de uno o varios compuestos iniciadores y el catalizador DMC 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 modo particularmente preferente de 300 kPa a 600 kPa (absoluta) de un gas inerte (nitrógeno o un gas noble tal como, por ejemplo, argón) y en cada caso se reduce inmediatamente después hasta dentro de un periodo de 15 minutos la sobrepresión a aproximadamente 100 kPa (absoluta). Como alternativa, en una forma de realización también particularmente preferente se introduce en la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ) de uno o varios compuestos iniciadores y el catalizador DMC a una temperatura de 40 °C a 150 °C gas inerte (nitrógeno o un gas noble tal como, por ejemplo, argón) y se aplica simultáneamente una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, de modo particularmente preferente de 5 kPa a 20 kPa.

Para la etapa ( $\gamma$ ):

30 La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y del dióxido de carbono puede realizarse simultáneamente o secuencialmente, pudiendo añadirse la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o dosificarse durante el tiempo de reacción. Preferentemente se realiza una dosificación del dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo se realiza simultánea o secuencialmente al dióxido de carbono. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de polietercarbonatopoliolos, puede realizarse su dosificación simultánea o secuencialmente mediante dosificaciones (adiciones) separadas en cada caso o mediante una o varias dosificaciones, dosificándose al menos dos óxidos de alquileo como mezcla. Por medio del tipo de dosificación de los óxidos de alquileo y del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopoliolos estadísticos, alternos, en forma de bloque o en forma de gradiente. La concentración de óxidos de alquileo libres durante la reacción en la mezcla de reacción es preferentemente > 0 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente > 0 - 25 % en peso, del modo más preferente > 0 - 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

40 Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol, debido a que mediante la inercia de la reacción de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse mediante la presión total para las condiciones de reacción correspondientes. Como presión total (absoluta) se ha comprobado que es ventajoso el intervalo de 1 a 12.000 kPa, preferentemente de 10 a 11.000 kPa, de modo particularmente preferente de 100 a 10.000 kPa para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos. Para el procedimiento según la invención se ha demostrado también que la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos se lleva a cabo ventajosamente de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de modo particularmente preferente a de 70 a 140 °C y de modo muy particularmente preferente a de 90 a 130 °C. Si se ajustan temperaturas inferiores a 50 °C la reacción se detiene. A temperaturas superiores a 150 °C aumenta significativamente la cantidad de subproductos no deseados. Además, debe tenerse en cuenta que el CO<sub>2</sub> en la elección de presión y temperatura del estado gaseoso se transforme del estado gaseoso en la medida de lo posible en el estado líquido y/o líquido supercrítico. El CO<sub>2</sub> puede añadirse también al reactor en forma sólida y después transformarse al estado líquido y/o líquido supercrítico en las condiciones de reacción elegidas.

55 Los reactores particularmente preferentes son: reactor tubular, recipiente con agitación y reactor de bucle. Los polieterpolicarbonatopoliolos pueden producirse en un recipiente con agitación, enfriándose el recipiente con agitación en cada caso según la forma de realización y el modo de operación mediante las superficies de refrigeración que dispuestas dentro de la camisa del reactor y/o que se encuentran en un circuito de bombeo. Como medidas de seguridad, el contenido de epóxido libre debería no 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). Tanto en el uso semicontinuo, en el que el producto se extrae después solo de finalizar la reacción, como también en el uso en continuo, en el que el producto se extrae en continuo, debe tenerse en cuenta, por lo tanto, particularmente la

velocidad de dosificación del epóxido. Debe ajustarse de modo que a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono el epóxido reaccione de forma suficientemente rápida. Es posible alimentar el dióxido de carbono de forma continua o de forma discontinua. Esto depende de si el epóxido se consume de forma suficientemente rápida y de si el producto debe contener dado el caso bloques de poliéter exentos de CO<sub>2</sub>. La cantidad del dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar igualmente en la adición del epóxido. Es posible, durante la adición del epóxido que la presión de CO<sub>2</sub>, lentamente, aumente o se reduzca o se quede igual.

Otra forma de realización posible en un recipiente con agitación para la copolimerización de la etapa (β) se caracteriza porque se dosifican al reactor en continuo uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H durante la reacción. La cantidad de compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican en continuo al reactor durante la reacción es preferentemente de al menos el 20 % molar de equivalentes, de modo particularmente preferente del 70 al 95 % molar de equivalentes (en cada caso con respecto a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H).

La mezcla de catalizador-iniciador activada puede copolimerizarse en el recipiente con agitación, pero también en otro recipiente de reacción (reactor tubular o reactor de bucle) con epóxido y dióxido de carbono (posteriormente).

En el caso del reactor tubular se bombean en continuo mediante un tubo catalizador activado e iniciador, así como epóxido y dióxido de carbono. Las relaciones molares de los asociados de reacción varían según el polímero deseado. En una forma de realización preferente se dosifica a este respecto dióxido de carbono en su forma supercrítica, es decir casi líquida, para posibilitar una mejor miscibilidad de los componentes. Preferentemente se introducen elementos de mezclado para mejorar el mezclado de los asociados de reacción, tal como se comercializan, por ejemplo, por parte de la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GMBH o elementos mezcladores-intercambiadores de calor, que mejoran simultáneamente el mezclado y la evacuación de calor.

Los mismos reactores de bucle pueden usarse para la preparación de polieterpolicarbonatospolioles. Entre los mismos se encuentran en general reactores con recirculación de material tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de chorro, que puede operarse también en continuo o un bucle de reactores tubulares. El uso de reactores de bucle es particularmente, por lo tanto, ventajoso, debido que en este caso puede realizarse un remezclado, de modo que se reduzca la concentración de epóxido. Para realizar una reacción completa, se conecta posteriormente a menudo un tubo ("tubo de permanencia").

Los polietercarbonatopolioles obtenidos según la invención tienen una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de modo particularmente preferente de 1 a 6 y de modo muy particularmente preferente de 2 a 4. El peso molecular es preferentemente de 400 a 10000 g/mol y de modo particularmente preferente de 500 a 6000 g/mol.

En general pueden usarse para el procedimiento según la invención **óxidos de alquileo** (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. Los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieni, 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 poliepoxidadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol y derivados del glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo, así como alquioxisilanos con funcionalidad epóxido tales como, por ejemplo 3-glicidiloxi-propiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrisopropoxisilano. Preferentemente se usan como óxidos de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno, particularmente óxido de propileno.

Como **sustancias con funcionalidad H** adecuadas pueden usarse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Grupos activos con átomos de H activos para la alcoxilación son, por ejemplo, -OH, -NH<sub>2</sub> (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO<sub>2</sub>H, siendo preferentes -OH y -NH<sub>2</sub>, siendo particularmente preferente -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se usa, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por alcoholes monohidroxílicos o polihidroxílicos, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, la denominada Jeffamine<sup>®</sup> de Huntsman, tal como, por ejemplo, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como, por ejemplo polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofurano (por ejemplo PolyTHF<sup>®</sup> de BASF, tal como, por ejemplo, PolyTHF<sup>®</sup> 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranamina (producto de BASF politetrahidrofuranamina 1700), polietertioles, poliactilato-polioles, aceite de ricino, el mono- o diglicéridos de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos y ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos, que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. Por ejemplo, los ésteres de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos que contienen en

promedio al menos 2 grupos OH por molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance<sup>®</sup> (empresa BASF AG), tipos de Merginol<sup>®</sup> (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol<sup>®</sup> (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos de Soyol<sup>®</sup>TM (empresa USSC Co.).

5 Como compuestos iniciadores monohidroxílicos pueden usarse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monohidroxílicos pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propágilico, 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. Como aminas monofuncionales se consideran: 10 butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Como tioles monofuncionales pueden usarse: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se pueden mencionar: 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.

15 Los alcoholes polihidroxílicos adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes dihidroxílicos (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol, 1,3-20 (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, glicerina, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxílicos (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizado de celulosa, grasas y aceites con 25 funcionalidad hidroxil, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con cantidades diferentes de  $\epsilon$ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden seleccionarse a partir de la clase de sustancias de los polieterpolioles, particularmente aquellas con un peso molecular Mn en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Son 30 preferentes polieterpolioles que están construidos a partir de unidades repetidas de óxido de etileno y de óxido de propileno, preferentemente con una proporción del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, de modo particularmente preferente con una proporción del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. A este respecto pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente, copolímeros alternos o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Polieterpolioles adecuados, construidos a partir de unidades de óxido de propileno y/u 35 óxido de etileno repetidas son, por ejemplo, los polieterpolioles 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 los polieterpolioles de Bayer MaterialScience AG (tales como, por ejemplo, Desmophen<sup>®</sup> 3600Z, Desmophen<sup>®</sup> 1900U, poliol Acclaim<sup>®</sup> 2200, poliol Acclaim<sup>®</sup> 4000I, poliol Arcol<sup>®</sup> 1004, poliol Arcol<sup>®</sup> 1010, poliol Arcol<sup>®</sup> 1030, poliol Arcol<sup>®</sup> 1070, Baycoll<sup>®</sup> BD 1110, Bayfill<sup>®</sup> VPPU 0789, Baygal<sup>®</sup> K55, PET<sup>®</sup> 1004, poliéter Polyether<sup>®</sup> S180). Otros homo-poli(óxidos de etileno) adecuados son, por ejemplo, las marcas E Pluriol<sup>®</sup> de BASF SE, homo-40 poli(óxidos de propileno) adecuados son por ejemplo las marcas P Pluriol<sup>®</sup> de BASF SE, copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son por ejemplo las marcas PE Pluronic<sup>®</sup> o RPE Pluriol<sup>®</sup> de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden seleccionarse a partir de la clase de sustancias de los poliesterpolioles, particularmente aquellas con un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4.500 g/mol. Como 45 poliesterpolioles se usan poliésteres al menos difuncionales. Los poliesterpolioles están constituidos preferentemente por unidades alternas de ácido y alcohol. Como componentes ácido se usan, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes de alcohol se usan, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 50 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados anteriormente. Si como componente alcohol se usan polieterpolioles divalentes o polivalentes, se obtienen poliestereterpolioles que también pueden servir como sustancias iniciadoras para la preparación de polietercarbonatopolioles. Preferentemente se usan polieterpolioles con Mn = 150 a 2000 g/mol para la preparación de poliestereterpolioles.

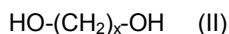
Además, pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H policarbonatodiolos, en particular aquellos 55 con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 4.500 g/mol, preferentemente de 500 a 2.500, que se pueden producir, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes dihidroxílicos o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos se encuentran, por ejemplo, en el documento P-A 1359177. Por ejemplo, como policarbonatodiolos se usan tipos C de Desmophen<sup>®</sup> de Bayer MaterialScience AG, tales como, por ejemplo, Desmophen<sup>®</sup> C 1100 o Desmophen<sup>®</sup> C 2200.

60 En una forma de realización adicional de la invención pueden usarse polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular se usan polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse según el

procedimiento según la invención descrito en el presente documento. Estos polietercarbonatopolioles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se producen para ello en una etapa de reacción aparte previamente.

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

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son alcoholes de la fórmula general (II),



en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de alcoholes según 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 más preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, 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 glicerina con  $\epsilon$ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritritol con  $\epsilon$ -caprolactona. Además, como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan preferentemente agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioles contruidos a partir de unidades de poli(óxido de alquileo) repetidas.

De modo particularmente preferente, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H son uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, polieterpolioles di- o trifuncionales, estando construido el polieterpoliol a partir de una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H y óxido de propileno o bien una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioles tienen preferentemente 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 realiza mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Por "con funcionalidad H" se entiende en la invención el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula del compuesto iniciador.

Los catalizadores DMC para su uso en la homopolimerización de epóxidos son, en principio, conocidos del estado de la técnica (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 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, poseen una actividad muy elevada en la homopolimerización de epóxidos y posibilitan la preparación de polieterpolioles con unas concentraciones de catalizador muy reducidas (25 ppm o inferiores), de tal modo que no es necesaria una separación del catalizador a partir del producto preparado. Un ejemplo típico son los catalizadores con actividad alta descritos en el documento EP-A 700 949, que además del compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, terc-butanol) contienen además un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Los catalizadores DMC según la invención se obtienen

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

(ii) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida en (i) mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),

(iii) lavándose dado el caso en una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior aislamiento de nuevo mediante filtración o centrifugación),

(iv) secándose posteriormente el sólido obtenido, dado el caso después de pulverización, a temperaturas de, en general, 20 – 120 °C y a presiones de, en general, 1 kPa hasta una presión normal (101,3 kPa),

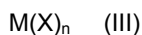
y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa) uno o varios ligandos de complejos orgánicos, preferentemente en exceso (con respecto al compuesto de cianuro bimetálico) y dado el caso otros componentes formadores de complejos.

Los compuestos de cianuro bimetálico contenidos en los catalizadores DMC según la invención son los productos de reacción de sales metálicas hidrosolubles y sales de cianuro metálico hidrosolubles.



Por ejemplo, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, con respecto a la sal de cianuro metálico tal como, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y posteriormente se añade dimetoxietano (glicol) o terc-butanol (preferentemente en exceso, con respecto al hexacianocobaltato de cinc) para la suspensión formada.

- 5 Para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico, las sales metálicas adecuadas poseen preferentemente la fórmula general (III),



en la que

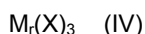
- 10 M se selecciona de los cationes metálicos  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ , siendo M preferentemente  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  o  $Ni^{2+}$ ,

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

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

- 15 n es 2, cuando X = halogenuro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o las sales metálicas adecuadas poseen la fórmula general (IV),



en la que

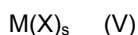
M se selecciona de los cationes metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ ,

- 20 X son uno o varios (es decir, distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los halogenuros (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 = halogenuro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

- 25 o las sales metálicas adecuadas poseen la fórmula general (V),



en la que

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

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

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

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

o las sales metálicas adecuadas poseen la fórmula general (VI),

- 35  $M(X)_t \quad (VI)$

en la que

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

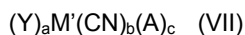
- 40 X son uno o varios (es decir, distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los halogenuros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

Los ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También pueden usarse mezclas de distintas sales metálicas.

- 5 Para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico, las sales metálicas adecuadas poseen preferentemente la fórmula general (VII),



en la que

- 10 M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V), siendo M' preferentemente uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

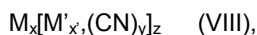
Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por metales alcalinos (es decir, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>) y metales alcalinotérreos (es decir, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>),

- 15 A se selecciona a partir de uno o varios aniones del grupo constituido por halogenuros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y

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

- 20 Los ejemplos de sales de cianuro metálico adecuadas son hexacianocobaltato (III) de sodio, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio y hexacianocobaltato (III) de litio.

Los compuestos de cianuro bimetálico preferentes que están contenidos en los catalizadores DMC según la invención son compuestos de la fórmula general (VIII)



- 25 en la que M es como en las fórmulas (III) a (VI) y

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

x, x', y y z son números enteros y se eligen de modo que se proporcione la neutralidad eléctrica del compuesto de cianuro bimetálico.

Preferentemente

- 30 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).

- 35 Ejemplos adecuados de compuestos de cianuro bimetálico a) son hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados se deducen, por ejemplo, del documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). De modo particularmente preferente se usa hexacianocobaltato (III) de cinc.

- 40 Los ligandos de complejos orgánicos añadidos en la preparación de catalizadores DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase particularmente 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 de complejos orgánicos se usan compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con compuestos de cianuro bimetálico. Los ligandos de complejos orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Ligandos de complejos particularmente preferentes son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos hidrosolubles (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, 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 también grupos hidroxilo alifáticos (tales como, por ejemplo, etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-monoterc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol. Los ligandos de complejos orgánicos más preferentes se eligen de uno o varios compuestos del grupo constituido por
- 50 dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.

Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores DMC según la invención se usan uno o varios componentes formadores de complejos de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol y sorbitán, polialquilenglicolglicidiléteres, poli(acrilamida, poli(acrilamid-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilnitrilo, poli(acrilato de alquilo), poli(metacrilato de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniletiléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-n-vinilpirrolidona, poli(n-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, poli-alquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrina, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados o compuestos con actividad superficial o interfacial iónicos.

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

El ligando de complejo orgánico puede estar presente, a este respecto, en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico o añadirse inmediatamente después a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetalico. Se ha demostrado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y los ligandos de complejos orgánicos con agitación vigorosa. Opcionalmente se trata la suspensión formada en la primera etapa a continuación con otro componente formador de complejos. El componente formador de complejos se usa, a este respecto, preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se realiza usando una boquilla de mezclado, de modo particularmente preferente usando un dispersante de chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

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

En una variante de realización preferente el sólido aislado se lava a continuación en una tercera etapa del procedimiento con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior aislamiento de nuevo mediante filtración o centrifugación), De este modo pueden eliminarse, por ejemplo, subproductos hidrosolubles, tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferentemente, la cantidad de ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 % en peso y el 80 % en peso, con respecto a la totalidad de la solución.

Opcionalmente, en la tercera etapa se añade a la solución de lavado acuosa otro componente formador de complejos, preferentemente en el intervalo entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto a la totalidad de la solución.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, en una primera etapa de lavado (iii-1) se lava con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior aislamiento de nuevo mediante filtración o centrifugación), para de este modo eliminar, por ejemplo, subproductos hidrosolubles, tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. De modo particularmente preferentemente, la cantidad del alcohol insaturado en la solución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 y el 80 % en peso, con respecto a la totalidad de la solución de la primera etapa de lavado. En la otra etapa de lavado (iii-2) se repite o bien la primera etapa de lavado una vez o bien varias veces, preferentemente una vez a tres veces, o preferentemente se usa una solución no acuosa, tal como, por ejemplo, una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente formador de complejos (preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto a la totalidad de la cantidad de solución acuosa de la etapa (iii-2)), como solución acuosa, y el sólido se lava por lo tanto una vez a varias veces, preferentemente una vez a tres veces.

El sólido aislado y dado el caso lavado, dado el caso después de pulverización, se seca a continuación a temperaturas de, en general, 20 – 100 °C y a presiones de, en general, 1 kPa hasta una presión normal (101,3 kPa),

Un procedimiento preferente de aislamiento de los catalizadores DMC según la invención a partir de la suspensión mediante filtración, lavado de torta de filtro y secado se describe en WO-A 01/80994.

Los policarbonatopoliolios que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención presentan un contenido reducido de subproductos y pueden procesarse sin problemas, particularmente mediante reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, particularmente espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano se usan preferentemente polietercarbonatopoliolios, que se basan en un compuesto iniciador con funcionalidad H, que posee una funcionalidad de al menos 2. Además, pueden usarse los polietercarbonatopoliolios que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención en aplicaciones tales como formulaciones de detergentes y agentes limpiadores, líquidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no

iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la fabricación de papel y textiles o formulaciones cosméticas. El experto sabe que en función del campo de aplicación correspondiente los polietercarbonatopoliol que se van a usar deben cumplir propiedades determinadas del material tales como por ejemplo, peso molecular, viscosidad, polidispersidad, funcionalidad y/o número de hidroxilo.

5 **Ejemplos**

El peso molecular promedio en peso y en número de los polímeros producidos se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1 – tetrahidrofurano como eluyente". A este respecto se usaron muestras de poliestireno de masa molecular conocida para la calibración.

10 El índice OH (índice de hidroxilo) se determinó según la norma DIN 53240-2, pero usándose piridina en vez de THF/diclorometano como disolvente. Se valoró con KOH etanólico 0,5 molar (reconocimiento de punto final mediante potenciometría). Como sustancia de ensayo sirvió aceite de ricino con un índice OH establecido mediante certificado. Los datos de la unidad en "mg/g" se refieren a mg de [KOH]/g de [polietercarbonatopoliol].

15 La proporción de CO<sub>2</sub> incorporado al polietercarbonatopoliol resultante, así como la relación de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopoliol se determinaron mediante RMN de <sup>1</sup>H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 exploraciones). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en la RMN de <sup>1</sup>H (con respecto a TMS = 0 ppm) son las siguientes:

20 carbonato cíclico (que se ha formado como subproducto) resonancia a 4,5 ppm, carbonato, que es resultado del dióxido de carbono incorporado al polietercarbonatopoliol (resonancias a 5,1 a 4,8 ppm), PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpolioliol (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado con molécula iniciadora con una resonancia de 1,6 a 1,52 ppm.

La proporción molar del carbonato incorporado al polímero en la mezcla de reacción se calcula según la fórmula (IX) como sigue, usándose las abreviaturas siguientes:

- 25 F(4,5) = superficie de resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (correspondiente a un átomo de H)  
 F(5,1-4,8) = superficie de resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopolioliol y un átomo de H para carbonato cíclico.  
 F(2,4) = superficie de resonancia a 2,4 ppm para PO sin reaccionar  
 F(1,2-1,0) = superficie de resonancia a 1,2-1,0 ppm para polieterpolioliol  
 30 F(1,6-1,52) = superficie de resonancia a 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador)

Considerando las intensidades relativas se calcula según la fórmula (IX) para el carbonato unido al polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción en moles:

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

35 La proporción en peso (en % en peso) de carbonato unido al polímero (LC') en la mezcla de reacción se calcula según la fórmula

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

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

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

40 El factor 102 es resultado de la suma de masas molares de CO<sub>2</sub> (masa molar de 44 g/mol) y la del óxido de propileno (masa molar de 58 g/mol), el factor 58 es resultado de la masa molar de óxido de propileno y del factor 146 que resulta de la masa molar del iniciador 1,8-octanodiol usado.

La proporción en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calcula según la fórmula (XII)

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

en la que el valor para N se calcula según la fórmula (XI):

- 5 Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición con respecto a la proporción de polímero (constituido por polieterpoliol, que se ha construido a partir de iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones exentas de CO<sub>2</sub>, y polietercarbonatopoliol, construido a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO<sub>2</sub>), se eliminaron matemáticamente los componentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico y dado el caso óxido de propileno sin reaccionar presente). La proporción en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se calculó en una proporción en peso de dióxido de carbono mediante el factor  $F=44/(44+58)$ . Los datos de contenido de CO<sub>2</sub> en el polietercarbonatopoliol ("CO<sub>2</sub> incorporado"; véanse los ejemplos siguientes y la tabla 1) se normaliza a la proporción de la molécula de polietercarbonatopoliol, que se ha formado en la copolimerización y dado el caso en las etapas de activación en presencia de CO<sub>2</sub> (es decir, la proporción de la molécula de polietercarbonatopoliol que es resultado del iniciador (1,8-octanodiol) y de la reacción del iniciador con epóxido, que se ha añadido en condiciones exentas de CO<sub>2</sub>, no se considera a este respecto).

Compuestos iniciadores con funcionalidad H usados:

1,8-octanodiol de la empresa Sigma Aldrich

- 20 PET-1 polieterpoliol con un índice OH de aproximadamente 235 mg de KOH/g, producido mediante adición de óxido de propileno a glicerina como compuesto iniciador.

#### Ejemplo 1: Preparación de un polietercarbonatopoliol (según la invención)

- En un reactor a presión de 1 litro con dispositivo de dosificación de gases se dispusieron 141 mg de catalizador DMC secado (fabricado según el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994), así como 51 g de 1,8-octanodiol (iniciador) secado. El reactor se calentó a 130 °C y se inertizó mediante cargas repetidas de nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y la reducción de la presión subsiguiente a aproximadamente 100 kPa. Este proceso se llevó a cabo 3 veces. Al reactor se dosificaron a 130 °C [Temperatura 1] y en el caso de los ejemplos según la invención en ausencia de CO<sub>2</sub>, también a cero kPa de CO<sub>2</sub> (o en ejemplos comparativos a la presión indicada en la Tabla 1) [Presión de CO<sub>2</sub>], 25 g de óxido de propileno (PO) [Cantidad de PO 1]. El comienzo de la reacción se pudo reconocer mediante un máximo de temperatura ("punto caliente") y mediante caída de la presión a la presión de partida (aproximadamente 100 kPa). Después de la primera caída de presión se dosificaron 20 g de PO [Cantidad de PO 2] y después 19 g de PO [Cantidad de PO 3] rápidamente, con lo que se produjo de nuevo correspondientemente a un máximo de temperatura y una caída de la presión. Después de haber cargado el reactor con 50 kPa de CO<sub>2</sub> [Presión de CO<sub>2</sub> 2], se dosificaron rápidamente 50 g de PO [Cantidad de PO 4], con lo que se produjo después de un tiempo de espera de 33 minutos {Tiempo 1} un máximo de temperatura. Simultáneamente a ello comenzó a reducirse la presión de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>. La presión se reguló de modo que al caer por debajo de un valor de referencia se añadió CO<sub>2</sub> nuevo. Solo después se bombeó el óxido de propileno restante (435 g) [Resto de PO] en continuo a aproximadamente 1,8 g/min al reactor, reduciéndose mientras en etapas de 5 °C cada cinco minutos la temperatura a 105 °C. Después de concluir la adición de PO se agitó aún durante 60 minutos a 105 °C y a la presión indicada anteriormente (1500 rpm).

El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 19,9 % en peso,

- 45 Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,21;

El índice OH se encuentra en 67,2 mg/g.

Polidispersidad 1,45.

#### Ejemplo 2 Preparación de un polietercarbonatopoliol. (Ejemplo comparativo)

- 50 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Presión de CO<sub>2</sub> 1] = [Presión de CO<sub>2</sub> 2] fue = 5000 kPa. El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 24 minutos. El polietercarbonatopoliol

producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 18,0 % en peso,

5 Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,27;

El índice OH se encuentra en 66,7 mg/g.

Polidispersidad: 1,53

**Ejemplo 3: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (Ejemplo comparativo)**

10 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Presión de CO<sub>2</sub> 1] fuera = [Presión de CO<sub>2</sub> 2] = 5000 kPa y de modo que la [Cantidad de PO 1] + [Cantidad de PO 2] + [Cantidad de PO 3] se añadieran en una porción (64 g). El tiempo hasta el punto caliente en atmósfera de CO<sub>2</sub> {Tiempo 1} fue de 8 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 18,8 % en peso;

15 Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,24;

El índice OH se encuentra en 69,5 mg/g.

Polidispersidad 1,85.

**Ejemplo 4: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (Ejemplo comparativo)**

20 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que no se añadieron la [Cantidad de PO 2], la [Cantidad de PO 3] y la [Cantidad de PO 4]. Esto significa que solo se añadieron 25 g de PO en condiciones exentas de CO<sub>2</sub>, antes de dosificar a 5.000 kPa de CO<sub>2</sub> en continuo PO para la copolimerización.

Se produjo una acumulación clara del PO (>> 15 % en peso) en el reactor, de modo que la reacción se interrumpió por motivos de seguridad.

25 **Ejemplo 5: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (Ejemplo comparativo)**

La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que se añadieron la [Cantidad de PO 1] + la [Cantidad de PO 2] + la [Cantidad de PO 3] en una porción (64 g). Como consecuencia de esta acumulación del PO en el reactor se produjo durante la adición en continuo de PO a 5000 kPa de CO<sub>2</sub> un punto caliente no deseado ( $\Delta T = 31$  °C). No es posible una operación segura de la instalación en caso de dicho punto caliente no deseado.

30 **Ejemplo 6: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (Ejemplo comparativo)**

La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que las cantidades de PO se redujeron tal como sigue:

[Cantidad de PO 1] = 8 g,

[Cantidad de PO 2] = 7 g,

35 [Cantidad de PO 3] = 6 g y

[Cantidad de PO 4] = 21 g.

Se produjo una acumulación clara del PO (>> 15 % en peso) en el reactor, de modo que la reacción se interrumpió por motivos de seguridad.

**Ejemplo 7: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (según la invención)**

40 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que las cantidades de PO se aumentaron tal como sigue:

[Cantidad de PO 1] = 33 g,

[Cantidad de PO 2] = 27 g,

[Cantidad de PO 3] = 25 g y

[Cantidad de PO 4] = 67 g.

La cantidad del [Resto de PO] fue de 397 g.

El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 21 minutos.

El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

- 5 CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 20,3 % en peso,

Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,18;

El índice OH se encuentra en 68,0 mg/g.

- 10 Polidispersidad de 1,42

**Ejemplo 8: Preparación de un polietercarbonatopoliol (según la invención)**

La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Temperatura 1] fue = 120 °C. El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 63 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

- 15 CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 20,9 % en peso,

Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,20;

El índice OH se encuentra en 70,6 mg/g.

- 20 Polidispersidad de 1,38

**Ejemplo 9: Preparación de un polietercarbonatopoliol (según la invención)**

La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Temperatura 1] fue = 110 °C. El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 141 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

- 25 CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 21,5 % en peso,

Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,19;

El índice OH se encuentra en 66,2 mg/g.

- 30 Polidispersidad de 1,40

**Ejemplo 10: Preparación de un polietercarbonatopoliol (según la invención)**

La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Presión de CO<sub>2</sub> 2] fue = 3000 kPa. El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 20 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

- 35 CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 20,2 % en peso,

Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,19;

El índice OH se encuentra en 66,5 mg/g.

- 40 Polidispersidad de 1,39.

**Ejemplo 11: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (según la invención)**

La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Presión de CO<sub>2</sub> 2] fue = 1500 kPa. El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 14 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 19,4 % en peso,

Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,18;

5 El índice OH se encuentra en 68,5 mg/g.

Polidispersidad de 1,43

**Ejemplo 12: Preparación de un polietercarbonatopoliol. (según la invención)**

10 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Presión de CO<sub>2</sub> 2] fue = 500 kPa. El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 17 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 19,6 % en peso,

Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,15;

15 El índice OH se encuentra en 65,8 mg/g.

Polidispersidad 1,69.

**Ejemplo 13: Preparación de un polietercarbonatopoliol (ejemplo comparativo)**

20 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que la [Presión de CO<sub>2</sub> 1] fue = 500 kPa. Después de la adición de la [Cantidad de PO 1] = 25 g no se observó en un periodo de dos horas ninguna actividad del catalizador claramente por medio de un "punto caliente". Tampoco se consumió nada de CO<sub>2</sub>. Por lo tanto, el ensayo se interrumpió.

**Ejemplo 14: Preparación de un polietercarbonatopoliol (según la invención)**

25 La realización se llevó a cabo según el ejemplo 1 con la excepción de que el compuesto iniciador con funcionalidad H 1,8-octanodiol se sustituyó por 161 g de PET-1. La cantidad de PO, que se añadió con 1,8 g/min, fue de 387 g [Resto de PO].

El tiempo hasta el cuarto punto caliente {Tiempo 1} fue de 8 minutos. El polietercarbonatopoliol producido se caracteriza por las propiedades siguientes:

CO<sub>2</sub> [% en peso] incorporado con respecto a la parte del polímero que se ha formado en atmósfera de CO<sub>2</sub>: 18,4 % en peso,

30 Selectividad indicada como relación de carbonato cíclico (subproducto no deseado) con respecto al polietercarbonatopoliol = 0,11;

El índice OH se encuentra en 55,4 mg/g.

Polidispersidad 1,17.

35 En la tabla 1 se resumen los resultados de la preparación de polietercarbonatopoliol. Si las primeras etapas de activación se llevan a cabo en presencia de CO<sub>2</sub>, no tiene lugar absolutamente ninguna activación, siempre que el catalizador se encuentre en primer lugar con el CO<sub>2</sub> y después con el epóxido retardado en el tiempo (ejemplo comparativo 13), o la calidad del producto empeora (menos introducción de CO<sub>2</sub>; pero selectividad, es decir, mayor relación cíclico/lineal, polidispersidad más elevada) para el caso de que el CO<sub>2</sub> y el epóxido se añadan simultáneamente (ejemplos comparativos 2 y 3). El ejemplo comparativo 4 muestra que una activación de una vez en condiciones exentas de CO<sub>2</sub> no produce necesariamente la activación completa del catalizador, que puede observarse en la acumulación crítica por motivos de seguridad de epóxido. Si como en el ejemplo comparativo 5 la cantidad de PO usada en condiciones exentas de CO<sub>2</sub> en caso de una sola activación aumenta a 64 g (correspondiente aproximadamente el 12 % de la cantidad total del epóxido usado) se constata un aumento de la temperatura intenso, lo que es crítico por motivos de seguridad y, por lo tanto, el ensayo se interrumpió.

45 Las cantidades de epóxido para la activación no se pueden elegir pequeñas de forma discrecional cuando el catalizador debe activarse totalmente (ejemplo comparativo 6). En el caso de cantidades de epóxido según la invención en las etapas de activación se logra una buena activación del catalizador (ejemplos según la invención 1 y 7 a 12).

A este respecto, en las etapas de activación influye de forma ventajosa una temperatura de 120°C o 110 °C con



respecto a una introducción más elevada de CO<sub>2</sub> y a una mejor selectividad (es decir, una proporción superior de polietercarbonato lineal en el producto de reacción, polidispersidad más reducida) (ejemplos 8 y 9 según la invención).

- 5 Si la presión de CO<sub>2</sub> en la activación de 5000 kPa se reduce a 3000 kPa, 1500 kPa y hasta 500 kPa (véanse el ejemplo 1 y los ejemplos 10 a 12), se reduce, en el caso de una introducción de CO<sub>2</sub> casi comparable, el tiempo hasta la activación y se observa una selectividad mejorada (relación más pequeña cíclico/lineal), aumentando la polidispersidad en caso de una presión de CO<sub>2</sub> en la activación de solo 500 kPa (ejemplo 12).

Tabla 1: resultados de la fabricación de polietercarbonatopolioles

Etapas de activación	β1 a β4		β1 a β3		β1	β2		β3		β4		β4		Polidispersidad
	Temperatura 1 [°C]	Cantidad de PO 1 [g]	Presión de CO <sub>2</sub> 1 [hPa]	Cantidad de PO 2 [g]	Cantidad de PO 3 [g]	Presión de CO <sub>2</sub> 2 [hPa]	Cantidad de PO 4 [g]	Resto de PO [g]	Tiempo 1 [min]	CO <sub>2</sub> incorporado [% en peso]	Selectividad cic./lineal	Índice de OH [mg/g]		
<b>1</b>	130	25	0	20	19	50	50	435	33	19,9	0,21	67,2	1,45	
<b>2 (comp.)</b>	130	25	50	20	19	50	50	435	24	18,0	0,27	66,7	1,53	
<b>3 (comp.)</b>	130	64	50	-	-	50	50	435	8	18,8	0,24	69,5	1,85	
<b>4 (comp.)</b>	130	25	0	-	-	50	-	524	Acumulación de PO <sub>1</sub> por lo tanto, interrupción del ensayo					
<b>5 (comp.)</b>	130	64	0	-	-	50	-	485	Punto caliente no deseado (> 30 °C)					
<b>6 (comp.)</b>	130	8	0	7	6	50	21	507	Acumulación de PO <sub>1</sub> por lo tanto, interrupción del ensayo					
<b>7</b>	130	33	0	27	25	50	67	397	21	20,3	0,18	68,0	1,42	
<b>8</b>	120	25	0	20	19	50	50	435	63	20,9	0,20	70,6	1,38	
<b>9</b>	110	25	0	20	19	50	50	435	141	21,5	0,19	66,2	1,40	
<b>10</b>	130	25	0	20	19	30	50	435	20	20,2	0,19	66,5	1,39	
<b>11</b>	130	25	0	20	19	15	50	435	14	19,4	0,18	68,5	1,43	
<b>12</b>	130	25	0	20	19	5	50	435	17	19,6	0,15	65,8	1,69	
<b>13 (comp.)</b>	130	25	50	No hubo activación del catalizador en un periodo de dos horas										
<b>14</b>	130	25	0	20	19	50	50	387	8	18,4	0,11	55,4	1,17	

comp. = ejemplo comparativo

## REIVINDICACIONES

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

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

( $\beta$ ) para la activación

10 ( $\beta$ 1) en una primera etapa de activación se añade una primera cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ), realizándose esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>,

15 ( $\beta$ 2) en una segunda etapa de activación después del máximo de temperatura logrado en la etapa de activación anterior se añade una segunda cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la polimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación anterior, realizándose esta adición de cantidad parcial de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>,

( $\beta$ 3) en una tercera etapa de activación o etapa de activación adicionales después del máximo de temperatura alcanzado en la etapa de activación anterior se repite la etapa ( $\beta$ 2) de una a cinco veces, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>

20 ( $\gamma$ ) se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa ( $\beta$ ) ("copolimerización"),

siendo la cantidad parcial usada en cada caso en la activación en las etapas  $\beta$ 1 a  $\beta$ 4 de uno o varios óxidos de alquileo del 2,0 al 15,0 % en peso (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización).

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que para la activación

( $\beta$ 4) en una etapa de activación adicional o en etapas de activación adicionales después del máximo de temperatura alcanzado en la etapa de activación anterior se repite la etapa ( $\beta$ 3) de una a cinco veces, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de cantidades parciales de óxido de alquileo en presencia de CO<sub>2</sub>

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que

30 ( $\alpha$ ) se disponen el catalizador de cianuro bimetálico y la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,

( $\beta$ ) para la activación

35 ( $\beta$ 1) en una primera etapa de activación se añade una primera cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ), realizándose esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>,

40 ( $\beta$ 2) en una segunda etapa de activación después del máximo de temperatura logrado en la etapa de activación anterior se añade una segunda cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la polimerización) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación anterior, realizándose esta adición de cantidad parcial de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>,

( $\beta$ 3) en una tercera etapa de activación después del máximo de temperatura alcanzado en la etapa de activación anterior se repite la etapa ( $\beta$ 2) exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO<sub>2</sub>

45 ( $\beta$ 4) en una etapa de activación adicional o en etapas de activación adicionales después del máximo de temperatura alcanzado en la etapa de activación anterior se repite la etapa ( $\beta$ 3) exactamente una vez, realizándose esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de cantidades parciales de óxido de alquileo en presencia de CO<sub>2</sub>,

50 ( $\gamma$ ) se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa ( $\beta$ ) ("copolimerización"),

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa ( $\alpha$ )
- ( $\alpha$ 1) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y
- 5 ( $\alpha$ 2) la temperatura de la sustancia iniciadora o de la mezcla se lleva a de 50 a 200 °C y/o la presión en el reactor se ajusta a menos de 50 kPa,
- añadiéndose el catalizador de cianuro bimetálico a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa ( $\alpha$ 1) o directamente a continuación en la etapa ( $\alpha$ 2).
- 10 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo la cantidad parcial usada en cada caso en la activación en las etapas  $\beta$ 1 a  $\beta$ 4 de uno o varios óxidos de alquileo del 2,5 al 14,0 % en peso (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, siendo la cantidad parcial usada en cada caso en la activación en las etapas  $\beta$ 1 a  $\beta$ 4 de uno o varios óxidos de alquileo del 3,0 al 13,0 % en peso (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización).
- 15 7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se lleva a cabo la etapa  $\gamma$  (copolimerización) a de 110 a 120 °C.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos una del grupo constituido por agua, alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpoliolos, poliesterpoliolos, poliestereterpoliolos, policarbonatopoliolos, polietercarbonatopoliolos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofurano, polietertioles, poliacrilatopoliolos, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicérido de ácidos grasos químicamente modificados y éster alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos, que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula.
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos una del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8 octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, polieterpoliolos di- y trifuncionales, estando construido el polieterpoliol a partir de una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H y óxido de propileno o una sustancia iniciadora con dos o tres funcionalidades H, óxido de propileno y óxido de etileno y los polieterpoliolos presentan un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.
- 25 10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador de cianuro bimetálico usado contiene al menos un compuesto de cianuro doble seleccionado del grupo constituido por hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto.
- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el catalizador de cianuro bimetálico usado contiene adicionalmente al menos un ligando de complejo orgánico que está seleccionado del grupo constituido por éter alifático, etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicolmono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-monometiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 1, que se lleva a cabo en un reactor tubular, un recipiente con agitación o un reactor de bucle
- 40 13. Procedimiento según la reivindicación 1 que se lleva a cabo en un recipiente con agitación, **caracterizado porque** en la etapa  $\gamma$ ) se dosifican al reactor en continuo uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H durante la reacción.