

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 891**

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: **26.06.2012 E 12729635 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2015 EP 2726534**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polieterpolioles de peso molecular alto**

30 Prioridad:

**30.06.2011 EP 11172174**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.06.2015**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Str. 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**LORENZ, KLAUS;  
HOFMANN, JÖRG;  
ZWICK, HORST;  
STEINLEIN, CHRISTIAN y  
BROWNE, EDWARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 537 891 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 polieterpolioles de peso molecular alto

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol.

Se pueden obtener polieterpolioles que son adecuados para la preparación de poliuretanos mediante diversos procedimientos de preparación. La adición de óxidos de alquileo catalizada por bases a compuestos iniciadores con funcionalidad H, por una parte, y el uso de compuestos de cianuro bimetálico como catalizadores ("catalizadores DMC") para la adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H, por la otra, son de importancia industrial a gran escala. La adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores adecuados catalizada por ácidos (de Lewis) es de menor importancia.

En la catálisis con hidróxido de metal alcalino, las reacciones secundarias no deseadas aumentan significativamente con el aumento del peso molecular del polímero. Se debe mencionar en este punto, en particular, la isomerización de óxido de propileno para dar alcohol alílico, que a pesos moleculares equivalentes altos (o índices de OH bajos) tiene como consecuencia un contenido alto de especies de poliéter monofuncionales en la mezcla de reacción y, por lo tanto, una reducción significativa de la funcionalidad. Las moléculas de poliéter monofuncionales, por lo tanto, tienen un efecto adverso sobre las propiedades de curado total y el perfil de propiedades físicas de sistemas de poliuretano y otros materiales que se pueden preparar a partir de estos poliéteres, como, por ejemplo, sellantes basados en silano.

Con el uso de catalizadores DMC se ha posibilitado aumentar la velocidad de adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de propileno, a compuestos iniciadores con funcionalidad H con índices de OH inferiores a muy bajos, es decir, pesos moleculares equivalentes altos, sin que tenga lugar la isomerización de óxido de propileno, mencionada anteriormente, para dar alcohol alílico en una medida perceptible. Los catalizadores DMC muy activos, que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5470813, EP-A 700949, EP-A 743093, EP-A 761708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649, tienen además una actividad excepcionalmente alta y posibilitan una preparación de polieterpolioles a concentraciones de catalizador muy bajas (100 ppm o inferiores), de modo que ya no es necesario separar el catalizador del producto acabado. Los catalizadores DMC muy activos descritos en el documento EP-A 700949, que, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también contienen un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol, son un ejemplo típico.

El peso molecular equivalente de materiales que contienen átomos de hidrógeno activos debe entenderse que significa el peso total del material que contiene átomos de hidrógeno activos dividido por el número de átomos de hidrógeno activos. En el caso de materiales que contienen grupos hidroxilo (como, por ejemplo, polieterpolioles) se refiere al índice de OH (índice de hidroxilo) como sigue:

$$\text{Peso molecular equivalente} = 56.100 / (\text{índice de OH [mg de KOH/]}) \quad (I)$$

El peso molecular equivalente del polieterpoliol se determina de este modo según la fórmula (I), determinándose el índice de hidroxilo del polieterpoliol según la norma DIN 53240.

La preparación catalizada por DMC de productos de adición de óxido de alquileo con pesos moleculares equivalentes altos y su uso para la preparación de materiales basados en poliuretano o poliurea son conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, en los documentos DE-A 4117679 y US-A 5096993 se divulga el uso de compuestos de polihidroxilo y poliaminas con pesos moleculares de hasta 30.000 Da para la preparación de elastómeros flexibles de poliuretano o de poliurea mediante el procedimiento de reacción y moldeo por inyección (tecnología "RIM"). El documento WO-A 9104997 divulga polietertrioles con pesos moleculares de hasta 30.000 Da como el componente poliéter de prepolímeros terminados en isocianato que se usan en sistemas sellantes de poliuretano de alta prestación. El documento EP-A 1316573 divulga un procedimiento para obtener cuerpos de espuma flexible con buenas propiedades de uso a largo plazo que se pueden retirar rápidamente del molde, para cuya preparación se usan polieterpolioles preparados mediante catálisis con DMC con pesos moleculares equivalentes de preferentemente 5.000 a 11.000 Da como el componente poliol. En el documento EP-A 0425694 se divulgan prepolímeros de poliéter terminados en isocianato, teniendo el componente poliéter de los mismos pesos moleculares equivalentes de hasta 15.000 Da. Dichos polieterpolioles se obtienen mediante catálisis con DMC. Los poliéteres preparados mediante catálisis con DMC con pesos moleculares equivalentes de hasta 15.000 Da se usan en el documento EP-A 0732561 como compuestos de partida para la preparación de sistemas sellantes de curado por humedad basados en polímeros que contienen grupos silano.

En la preparación catalizada por DCM de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes muy altos (8.000 Da o superiores), que logra distribuciones de pesos moleculares estrechas y, en asociación con esto, viscosidades

manejables, presenta problemas crecientes como el aumento del peso equivalente. Los procedimientos del estado de la técnica no ofrecen soluciones a este problema.

El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar un procedimiento de preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, que estuviera optimizado para lograr las viscosidades más bajas posibles y las distribuciones de pesos moleculares más estrechas posibles.

Se ha hallado, sorprendentemente, que con un procedimiento para la preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, a partir de uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H y uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico, caracterizado porque los óxidos de alquileo se dosifican en el reactor en un periodo de 15 a 23 h, se logra el objetivo mencionado anteriormente según la invención.

Los compuestos iniciadores con funcionalidad H son tales compuestos que contienen al menos un átomo de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff, a veces también denominado meramente "hidrógeno activo". Un hidrógeno unido a C, N, O o S se denomina hidrógeno con actividad de Zerewitinoff si suministra metano por reacción con yoduro de metilmagnesio mediante un procedimiento descubierto por Zerewitinoff. Los ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno con actividad de Zerewitinoff son compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo o tiol como grupos funcionales. Funcionalidad se entiende que significa el número de átomos de hidrógeno con actividad de Zerewitinoff por molécula de los compuestos iniciadores con funcionalidad H. Los compuestos iniciadores con funcionalidad H adecuados tienen funcionalidades de 1 a 35, preferentemente de 1 a 8, de modo particularmente preferente 2 a 3. Sus pesos moleculares son de 18 g/mol a 1.200 g/mol. Si se usa una mezcla de compuestos iniciadores con funcionalidad H, la funcionalidad de esta mezcla es la funcionalidad promedio en número de los compuestos iniciadores con funcionalidad H. Ejemplos típicos de compuestos iniciadores adecuados son metano, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monooles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles sustituidos con alquilo, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno y condensados de formaldehído y fenol o urea que contienen grupos metilol. También se pueden usar compuestos iniciadores con funcionalidad alta basados en productos de hidrólisis de almidón hidrogenado. Dichos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1525244. Los productos de apertura de anillo de anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos y polioles se pueden usar también, además, como compuestos iniciadores. Son ejemplos productos de apertura de anillo de anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, por una parte, y etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol, por otra parte. Además, también es posible usar ácidos carboxílicos mono- o polifuncionales directamente como compuestos iniciadores.

En el procedimiento según la invención, también se pueden usar productos de adición de óxido de alquileo, preparados previamente, de compuestos iniciadores con funcionalidad H mencionados, es decir, polieterpolioles, preferentemente con índices de OH de 16 a 1.000 mg de KOH/g, de modo particularmente preferente de 40 a 1.000 mg de KOH/g, como iniciadores exclusivos para el procedimiento según la invención, o añadirse a los iniciadores mencionados anteriormente. Estos productos de adición de óxido de alquileo que se pueden usar como (co)iniciadores se pueden preparar a su vez mediante catálisis DMC o básica. También es posible en este punto usar poliesterpolioles, preferentemente con índices de OH en el intervalo de 20 a 800 mg de KOH/g como (co)iniciadores en el procedimiento según la invención, con el objetivo de la preparación de poliésteres. Los poliesterpolioles que son adecuados para esto se pueden preparar, por ejemplo, mediante procedimientos conocidos a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polifuncionales, preferentemente dioles, que tienen 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono.

Además se pueden usar como (co)iniciadores policarbonatopolioles, poliestercarbonatopolioles o polietercarbonatopolioles, preferentemente policarbonatodioles, poliestercarbonatodioles o polietercarbonatodioles, preferentemente en cada caso con índices de OH en el intervalo de 20 a 800 mg de KOH/g como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Estos se preparan, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo con alcoholes o poliesterpolioles o polieterpolioles difuncionales o de funcionalidad superior a dos.

En el procedimiento según la invención, los compuestos iniciadores con funcionalidad H con grupos hidroxilo, como, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monooles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles sustituidos con alquilo, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-

trihidroxibenceno y condensados de formaldehído y fenol que contienen grupos metilo y productos de la hidrólisis de almidón hidrogenados, así como productos de la adición de óxido de alquileo de estos compuestos iniciadores sirven preferentemente como vehículos de los hidrógenos activos. También se pueden usar mezclas de diversos compuestos iniciadores con funcionalidad H. La funcionalidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H es de modo particularmente preferente 2 a 3.

Los catalizadores DMC que son adecuados para el procedimiento según la invención son conocidos, en principio, 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 7 009 49, EP-A 7 430 93, EP-A 7 617 08, WO 97/400 86, WO 98/163 10 y WO 00/476 49 tienen una actividad muy elevada en la polimerización de óxidos de alquileo y posibilitan la preparación de polieterpolioles en condiciones óptimas con concentraciones muy bajas de catalizador (100 ppm o inferiores), de modo que generalmente ya no es necesario separar el catalizador del producto terminado. Los catalizadores DMC muy activos descritos en el documento EP-A 7 009 49, que, además de un compuesto de cianuro bimetalico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también contiene un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol, son un ejemplo típico. También es posible usar los catalizadores DMC alcalinos divulgados en la solicitud EP nº 10 163 170.3.

Las sales metálicas exentas de cianuro que son adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetalico tienen preferentemente la fórmula general (II)



en la que

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 más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, 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 exentas de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (III)



en la que

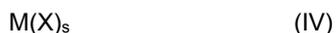
M se selecciona de los cationes metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ ;

X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de 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 exentas de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (IV)



en la que

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

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

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



en la que

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

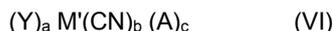
- 5 X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

- 10 Ejemplos de sales metálicas exentas de cianuro 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 cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También se pueden usar mezclas de diversas sales metálicas.

- 15 Las sales de cianuro metálico que son adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico tienen preferentemente la fórmula general (VI)



en la que

- 20 M' se selecciona de uno o más 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 más 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 más cationes metálicos del grupo constituido por metales alcalinos (es decir,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ) y metales alcalinotérreos (es decir,  $Be^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ );

- 25 A se selecciona de uno o más aniones del grupo constituido por haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, oxalato o nitrato y

a, b y c son números enteros, eligiéndose los valores para a, b y c de 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 preferentemente tiene el valor 0.

- 30 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.

Los compuestos de cianuro bimetálico preferentes que contienen los catalizadores DMC según la invención son compuestos de la fórmula general (VII)



en la que M es como se define en las fórmulas (II) a (V) y

- 35 M' es como se define en la fórmula (VI); y

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

Preferentemente

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

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

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

Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados 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 pueden encontrar, por ejemplo, en el documento US-A 5158922 (columna 8, líneas 29 – 66). De modo particularmente preferente se usa el cianocobaltato (III) de cinc.

Los ligandos complejantes orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US-A 5158922 (véase, en particular, la columna 6, líneas 9 a 65), US-A 3404109, US-A 3829505, US-A 3941849, EP-A 700949, EP-A 761708, JP-A 4145123, US-A 5470813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086. Por ejemplo, como ligandos complejantes orgánicos se usan compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Ligandos complejantes orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos complejantes orgánicos particularmente preferentes son éteres alifáticos (como dimetoxietano), alcoholes alifáticos hidrosolubles (como etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol) y compuestos que comprenden tanto grupos éter alifáticos como cicloalifáticos y grupos hidroxilo alifáticos (por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-monometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol). Ligandos complejantes orgánicos que son los más preferentes se seleccionan de uno o más compuestos del grupo constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.

Uno o más componentes complejantes de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol-sorbitán, polialquilenglicol-glicidiléteres, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados o compuestos tensioactivos (en la superficie o en la separación de superficies) iónicos se usan opcionalmente en la preparación de catalizadores DMC según la invención.

Preferentemente, en la primera etapa de la preparación de los catalizadores DMC según la invención, las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles), basada en la sal de cianuro metálico (es decir, una relación molar de la sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de al menos 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar en presencia de un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol) de modo que se forme una suspensión que contenga el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica exenta de cianuro en exceso y el ligando complejante orgánico. En este contexto, el ligando complejante orgánico puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica exenta de cianuro y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade inmediatamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Se ha probado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica exenta de cianuro y de la sal de cianuro metálico y el ligando complejante orgánico con agitación vigorosa. La suspensión formada en la primera etapa se trata después, opcionalmente, con otro componente complejante. En este contexto, el componente complejante se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando complejante orgánico. Un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se lleva a cabo usando una boquilla de mezclado, de modo particularmente preferente usando un dispensador de chorro como se describe en el documento WO-A 01/39883.

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

En una variante de realización preferente para la preparación del catalizador, en una tercera etapa del procedimiento, el sólido que ha sido aislado se lava subsiguientemente con una solución acuosa del ligando complejante orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y realizando subsiguientemente un nuevo aislamiento por filtración o centrifugación). De este modo, por ejemplo, se pueden eliminar subproductos hidrosolubles como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferentemente, la cantidad de ligando complejante orgánico en la solución acuosa de lavado es de entre el 40 y el 80 % en peso, basado en la totalidad de la solución.

En la tercera etapa, se añade opcionalmente otro componente complejante, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, basado en la totalidad de la solución, a la solución acuosa de lavado.

Además, es ventajoso para el sólido que se ha aislado lavarlo más de una vez. Por esto, por ejemplo, la primera operación de lavado se puede repetir. No obstante, es preferente usar soluciones no acuosas para otras operaciones de lavado, por ejemplo una mezcla de ligando complejante orgánico y otro componente complejante.

El sólido que se ha aislado y opcionalmente lavado se seca después, opcionalmente después de pulverización, a temperaturas, generalmente, de 20 - 100 °C y a presiones, generalmente, de 0,1 hPa a presión normal (1013 hPa),

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

En el procedimiento según la invención, el catalizador DMC se usa en cantidades de 10 a 1.000 ppm, preferentemente en cantidades de 15 a 500 ppm, de modo particularmente preferente en cantidades de 20 a 300 ppm y, de modo muy particularmente preferente, en cantidades de 25 a 150 ppm, en cada caso basadas en el tamaño total del lote de reacción total.

Preferentemente, el catalizador DMC permanece en el producto final, pero también se puede separar, por ejemplo por tratamiento con adsorbentes. En los documentos US-A 4987271, DE-A 3132258, EP-A 406440, US-A 5391722, US-A 5099075, US-A 4721818, US-A 4877906 y EP-A 385619, por ejemplo, se describen procedimientos para separar catalizadores DMC.

Se pueden usar óxidos (epóxidos) de alquileo que tengan 2 a 24 átomos de carbono para el procedimiento según la invención. Los óxidos de alquileo que tienen de 2 a 24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más 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-penteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poli-epoxidadas como mono-, di- y tri-glicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epiclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo y alquiloxisilanos epóxido-funcionales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano.

En el procedimiento según la invención se usan preferentemente óxido de propileno y/u óxido de etileno. Se usa de modo particularmente preferente óxido de propileno puro o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno con hasta el 75 % en peso de óxido de etileno, basado en el peso total de los óxidos de alquileo dosificados. Los óxidos de alquileo pueden alimentarse al reactor como componentes individuales o como mezcla. También es posible alimentar varios óxidos de alquileo al reactor sucesivamente, por medio de lo que se pueden realizar cadenas de poliéter con una estructura de bloque. Si se dosifican varios óxidos de alquileo, la composición de la corriente de óxido de alquileo alimentada se puede cambiar en continuo o de forma instantánea.

Otros monómeros que se pueden copolimerizar con óxidos de alquileo en catálisis DMC mediante el procedimiento según la invención son, por ejemplo, lactonas, lactidas, anhídridos de ácidos, carbonatos cíclicos y dióxido de carbono. Su uso se describe en los documentos US-A 3538043, US-A 4500704, US-A 5032671, US-A 6646100, EP-A 222453 y WO-A 2008/013731.

También se pueden añadir opcionalmente a los productos finales agentes antienviejamiento, como por ejemplo antioxidantes.

En una realización, el catalizador DMC se añade al compuesto iniciador con funcionalidad H y la mezcla se introduce en un reactor, o el compuesto iniciador con funcionalidad H y el catalizador DMC se introducen en un reactor. También se pueden añadir adicionalmente al compuesto iniciador con funcionalidad H antes de la adición del catalizador DMC pequeñas cantidades (1 a 500 ppm) de ácidos orgánicos o inorgánicos, como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A 99/14258.

En un procedimiento preferente, el contenido del reactor se somete en primer lugar a destilación por arrastre con gas inerte (nitrógeno o gas noble, como, por ejemplo, argón) a temperaturas de 60 a 160 °C, preferentemente de 100 a 155 °C, de modo muy particularmente preferente de 110 a 155 °C, durante un periodo de preferentemente 10 a 60 min, con agitación. Durante la destilación por arrastre, los constituyentes volátiles se eliminan haciendo pasar gases inertes por la fase líquida con un vacío aplicado simultáneamente a una presión absoluta de 5 a 500 hPa. La temperatura se puede ajustar después a la temperatura de reacción de la etapa siguiente, si esta no es idéntica a la temperatura de la destilación por arrastre. No obstante, la temperatura de reacción final también se puede establecer en la fase inicial de la dosificación de óxido de alquileo. La temperatura de reacción en la polimerización es, por ejemplo, de 110 - 150 °C, preferentemente de 130 - 150 °C y de modo particularmente preferente de 140 - 150 °C. Así, el objetivo de la invención es también un procedimiento para la preparación de polieterpóloles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, en el que

(α) el catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H se introducen inicialmente en un reactor y, a una temperatura de 60 a 160 °C, preferentemente de 100 a 155 °C, de modo muy

particularmente preferente de 110 a 155 °C, se hace pasar preferentemente gas inerte (nitrógeno o un gas noble, como, por ejemplo, argón) por la mezcla de catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H y se establece simultáneamente una presión reducida (absoluta) de 5 hPa a 500 hPa, preferentemente de 40 hPa a 200 hPa, en el reactor mediante la eliminación del gas inerte ("destilación por arrastre"),

(β) después se dosifican uno o más óxidos de alquileo al reactor durante un periodo de 15 a 23 h ("polimerización"), por ejemplo a una temperatura de 110 - 150 °C, preferentemente de 130 - 150 °C y de modo particularmente preferente de 140 - 150 °C.

En un procedimiento particularmente preferente, el catalizador DMC se activa en primer lugar por separado en una etapa del procedimiento previa a la polimerización (véase la etapa β anterior) dosificando normalmente el 2 al 20 % en peso, basado en la suma del uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H usados en la etapa (α). La adición de uno o más óxidos de alquileo puede tener lugar antes, durante o después del calentamiento del contenido del reactor a la temperatura de destilación por arrastre o de reacción; se lleva a cabo preferentemente después de la destilación por arrastre. Después de la interrupción de la dosificación de óxido de alquileo, después de que normalmente el 2 al 20 % en peso de óxido de alquileo, basado en la suma del uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H usados en la etapa (α), se haya dosificado, la activación del catalizador DMC se manifiesta por una caída acelerada de la presión del reactor, con lo que se indica el comienzo de la conversión del óxido de alquileo. La cantidad remanente de óxido de alquileo o mezcla de óxido de alquileo se alimenta después en continuo a la mezcla de reacción durante un periodo de 15 a 23 h, eligiéndose una temperatura de reacción de 110 a 150 °C, preferentemente de 130 a 150 °C y de modo particularmente preferente de 140 a 150 °C. Así, es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para la preparación polieterepolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, en el que

(α)

(α1) el catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H se introducen inicialmente en un reactor y, a una temperatura de 60 a 160 °C, preferentemente de 100 a 155 °C, de modo muy particularmente preferente de 110 a 155 °C, se hace pasar gas inerte (nitrógeno o un gas noble, como, por ejemplo, argón) por dentro del reactor, preferentemente por la mezcla de catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H y se establece simultáneamente una presión reducida (absoluta) de 5 hPa a 500 hPa, preferentemente de 40 hPa a 200 hPa, en el reactor mediante la eliminación del gas inerte ("destilación por arrastre"),

(α2) se añade una cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla de la etapa (α1), preferentemente del 2 al 20 % en peso (basado en la suma de los uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H usados en la etapa (α1)) ("activación"),

(β) después se dosifica la cantidad parcial remanente de uno o más óxidos de alquileo al reactor durante un periodo de 15 a 23 h ("polimerización"), por ejemplo a una temperatura de 110 - 150 °C, preferentemente de 130 - 150 °C y de modo particularmente preferente de 140 - 150 °C.

En todas las realizaciones descritas, la temperatura de reacción durante la polimerización (etapa (β)) puede variar dentro de los límites de temperatura descritos. Pueden alimentarse, asimismo, uno o más óxidos de alquileo al reactor de varios modos. Es posible una dosificación en la fase gaseosa o directamente en la fase líquida, por ejemplo mediante un tubo sumergido o un anillo distribuidor ubicado en una zona completamente mixta cercana a la base del reactor. La dosificación en la fase líquida es la variante preferente. En caso de dosificar en la fase líquida, los sistemas de dosificación deberían ser autovaciabiles en configuración, por ejemplo mediante unión de las perforaciones de dosificación a la cara inferior del anillo distribuidor. Los óxidos de alquileo se alimentan en continuo al reactor de tal modo que no se excedan los límites de presión de seguridad del sistema de reactor usado. En particular, en caso de dosificar mezclas de óxido de alquileo que contienen óxido de etileno u óxido de etileno puro debe asegurarse que se mantiene una presión parcial del gas inerte adecuada en el reactor durante la fase de puesta en marcha y de dosificación. Esta se puede establecer, por ejemplo, por un gas noble (como, por ejemplo, argón) o nitrógeno. La velocidad de dosificación de los óxidos de alquileo en la fase de polimerización (etapa (β)) se puede mantener constante o, alternativamente, modificarse por etapas o en continuo. Por ejemplo, la velocidad de dosificación de óxido de alquileo en la fase de polimerización (etapa (β)) se puede encontrar entre 4.500 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 50 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h), preferentemente entre 2.000 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 50 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h), de modo particularmente preferente entre 1.000 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 70 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y de modo muy particularmente preferente entre 750 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 100 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h), siendo posible mantener la velocidad de dosificación de óxido de alquileo constante o modificarla por etapas o en continuo. La velocidad de dosificación de óxido de alquileo se puede aumentar o

reducir durante un lote de reacción. En una realización preferente de la invención, la velocidad de dosificación de óxido de alquileno se reduce durante un lote de reacción.

Se puede evitar ventajosamente un flujo inverso de medio de reacción en los sistemas de dosificación tomando medidas en el aparato, por ejemplo instalando válvulas de retención.

- 5 Si se dosifican varios óxidos de alquileno durante la etapa de polimerización, los óxidos de alquileno particulares pueden alimentarse al reactor por separado o como una mezcla de óxidos de alquileno. El mezclado de los óxidos de alquileno se puede realizar, por ejemplo, mediante un sistema de mezclado ubicado en la zona de dosificación común ("mezclado en línea"). Se ha probado que es apropiado dosificar los óxidos de alquileno individualmente o como una premezcla o mezcla en el lado de la presión de la bomba en una circulación bombeada conducida, por ejemplo, a través de intercambiadores de calor. Para el mezclado completo con el medio de reacción, es ventajoso integrar después un sistema de mezclado de alto cizallamiento en la corriente de óxido de alquileno/medio de reacción. La temperatura de la polimerización exotérmica (reacción de adición de óxido de alquileno) se mantiene al nivel deseado o se ajusta al nivel deseado mediante refrigeración. Según la técnica anterior, para configurar reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. B4, página 167 y siguientes, 5ª ed., 1992), dicha refrigeración se lleva a cabo, en general, por medio de la pared del reactor (por ejemplo, una camisa de pared doble, una camisa de medio serpentín) y por medio de superficies intercambiadoras de calor adicionales dispuestas interiormente en el reactor y/o exteriormente en la circulación bombeada, por ejemplo en tubos de refrigeración, cartuchos de refrigeración, intercambiadores de calor de placa, haz de tubos o mezcladores. Estos deberían configurarse de modo que el enfriamiento también pueda llevarse a cabo eficazmente al comienzo de la fase de dosificación, es decir, a un nivel bajo de llenado.

Generalmente, el mezclado completo de los contenidos del reactor debería asegurarse en todas las fases de la reacción mediante la configuración y el uso de unidades de agitación disponibles comercialmente, agitadores dispuestos en una o más etapas o tipos de agitadores que actúan a lo largo de una zona amplia, siendo la altura de llenado particularmente adecuada en este punto (véase, por ejemplo, Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1ª ed. (1990), p. 188 - 208). La energía de mezclado que se introduce en promedio a lo largo de la totalidad del contenido del reactor y que se encuentra, en general, en el intervalo de 0,2 a 5 W/l, con entradas de potencia locales correspondientemente más elevadas en la región de las unidades de agitación mismas y cuando sea apropiado a niveles de llenado inferiores, es particularmente relevante industrialmente en este punto. Para lograr una acción de agitación óptima, según el estado de la técnica general se pueden disponer en el reactor combinaciones de deflectores (por ejemplo, deflectores planos o tubulares) y tubos de refrigeración (o cartuchos de refrigeración) y también se pueden extender a lo largo de la base del recipiente. La salida de agitación del sistema de mezclado también se puede modificar durante la fase de dosificación en función del nivel de llenado, para asegurar una introducción particularmente alta de energía en fases de reacción críticas. Por ejemplo, puede ser ventajoso para dispersiones que contengan sólidos y que puedan estar presentes al comienzo de la reacción, por ejemplo si se usa sacarosa, que se mezclen de forma particularmente intensa. Además, especialmente si se usan compuestos iniciadores con funcionalidad H sólidos, debería asegurarse mediante la elección del sistema de agitación que se asegure la dispersión adecuada del sólido en la mezcla de reacción. En la presente invención se usan preferentemente etapas de agitación en la base y las unidades de agitación que son particularmente adecuadas para material en suspensión. La geometría del agitador debería contribuir también a reducir el espumado de productos de reacción. El espumado de mezclas de reacción se puede observar, por ejemplo, después de finalizar la dosificación y en fase de posreacción, cuando se eliminan adicionalmente óxidos de alquileno residuales al vacío a presiones absolutas en el intervalo de 1 a 500 hPa. Las unidades de agitación que logran un mezclado continuo de la superficie del líquido han demostrado ser adecuadas para dichos casos. Dependiendo del requerimiento, el eje del agitador está montado en una base y opcionalmente tiene montajes de soporte en el recipiente. El eje del agitador se puede accionar aquí desde la parte superior o la parte inferior (con una disposición central o excéntrica del eje).

Alternativamente, también es posible lograr el mezclado necesario exclusivamente mediante una circulación bombeada conducida a un intercambiador de calor u operar esto como un componente de mezclado adicional en adición al sistema de agitación, bombeándose el contenido del reactor en circulación como se requiera (normalmente una vez a 50 veces por hora).

- 50 Son adecuados los tipos de reactor más diversos para llevar a cabo el procedimiento según la invención. Se usan preferentemente contenedores cilíndricos que tienen una relación altura/diámetro de 1:1 a 10:1. Las bases posibles de reactor son, por ejemplo, bases esféricas, de disco, planas o cónicas.

Se puede realizar un seguimiento de la finalización de la dosificación de óxido de alquileno mediante una fase de posreacción en la que pueda cuantificarse la disminución de la concentración de óxido de alquileno sin reaccionar realizando un seguimiento de la presión. Opcionalmente, después de finalizar la fase de posreacción, la mezcla de reacción se puede liberar cuantitativamente de pequeñas cantidades de óxido de alquileno sin reaccionar, por ejemplo, al vacío, a una presión absoluta de 1 a 500 hPa, o mediante destilación por arrastre. Al destilar por arrastre, los constituyentes volátiles, como, por ejemplo, óxidos de alquileno (residuales) se eliminan mientras se hacen pasar

gases inertes o vapor por la fase líquida con un vacío aplicado simultáneamente (por ejemplo haciendo pasar gas inerte a través a una presión absoluta de 5 a 500 hPa). La eliminación de constituyentes volátiles, como, por ejemplo, óxidos de alquileo sin reaccionar, bien al vacío o bien mediante destilación por arrastre, se lleva a cabo, en general, a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 50 a 60 °C y preferentemente a la temperatura de reacción, con agitación. Dichas operaciones de destilación por arrastre también se pueden llevar a cabo en las denominadas columnas de destilación por arrastre, en las que se hace pasar una corriente de gas inerte o vapor en contracorriente a la corriente de producto. Cuando se alcanza una presión constante o cuando se han eliminado los constituyentes volátiles al vacío y/o mediante destilación por arrastre, el producto puede descargarse del reactor.

Se sabe, en general, que los catalizadores DMC son sensibles a impurezas polares de la mezcla de reacción, en particular los compuestos iniciadores con funcionalidad H. Los catalizadores DMC no se pueden convertir después, o al menos se pueden convertir de forma menos eficaz, en la forma activa de polimerización durante la fase de iniciación de la reacción. Las impurezas pueden ser, por ejemplo, agua o compuestos con grupos básicos, como, por ejemplo, aminas. Las sustancias con grupos carbonilo en la vecindad cercana o grupos carbonilo adyacentes a grupos hidroxilo también tienen un efecto adverso sobre la actividad catalítica. Para ser capaces, de todas las maneras, de someter iniciadores con impurezas que se deben considerar venenos catalíticos a reacciones de adición de óxido de alquileo catalizadas por DMC, es ventajoso mantener la concentración estacionaria de venenos catalíticos lo más baja posible. Esto se puede lograr mediante un procedimiento con una dosificación continua de compuestos iniciadores con funcionalidad H. En este caso, por ejemplo, no se introduce inicialmente la cantidad completa de compuestos iniciadores con funcionalidad H al reactor, sino solo una parte, por ejemplo del 0,1 al 20 % en peso de la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H usada, y la cantidad restante de compuesto iniciador con funcionalidad H se alimenta en continuo al reactor junto con los óxidos de alquileo durante la reacción (etapa  $\beta$ ). El compuesto iniciador con funcionalidad H introducido inicialmente en el reactor se denomina también medio de partida. Se puede usar como medio de partida un compuesto iniciador con funcionalidad H que sea el mismo o diferente del compuesto iniciador con funcionalidad H usado en la etapa  $\beta$ . Son preferentes como el medio de partida uno o más componentes seleccionados del grupo constituido por polieterpolioles, policarbonatopolioles, poliester carbonatopolioles, polieter carbonatopolioles, en cada caso, por ejemplo, con pesos moleculares equivalentes en el intervalo de 56 a 20.000 g/mol. Se usan de modo particularmente preferente como el medio de partida polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 4.000 a 20.000 g/mol, por ejemplo un polieterpoliol preparado mediante el procedimiento según la invención, que se ha preparado, por ejemplo, en un lote precedente.

En la preparación de polieterpolioles con los pesos moleculares equivalentes según la invención, se ha hallado que en el caso en el que se usan compuestos iniciadores con funcionalidad H con pesos moleculares equivalentes inferiores a 200 g/mol es necesario mantener la velocidad de dosificación del iniciador a un nivel igual o inferior al 2,5 % de la velocidad de dosificación del óxido de alquileo. Esto tiene la ventaja de que los productos resultantes se pueden preparar con una calidad constante, en particular con una viscosidad constantemente baja. Para ello, preferentemente, la dosificación de los compuestos iniciadores con funcionalidad H con un peso molecular equivalente inferior a 200 g/mol se lleva a cabo preferentemente como solución en un disolvente inerte o como mezcla con un compuesto iniciador con funcionalidad H con un peso molecular equivalente superior a 300 g/mol.

En otra realización del procedimiento según la invención para la preparación de polieterpolioles de alto peso molecular con pesos moleculares equivalentes en el intervalo de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, se introduce inicialmente un medio de partida y catalizador DMC al sistema del reactor, el catalizador DMC se activa opcionalmente como se ha descrito anteriormente (etapa  $\alpha 2$ ) y el compuesto iniciador con funcionalidad H se alimenta en continuo junto con uno o más óxidos de alquileo durante un periodo de 15 a 23 h. Ya que posiblemente se deben dosificar cantidades muy pequeñas de compuesto iniciador con funcionalidad H, se puede probar que es ventajoso alimentar los compuestos iniciadores con funcionalidad H como solución en un disolvente inerte o como mezcla con un compuesto iniciador con funcionalidad H con un peso molecular equivalente o superior a 300 g/mol. Según la invención, el tiempo de dosificación para la cantidad de uno o más óxidos de alquileo añadidos en la etapa de polimerización es de 15 a 23 horas. Son adecuados como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo, como, por ejemplo, polieterpolioles, policarbonatopolioles, poliester carbonatopolioles, polieter carbonatopolioles, en cada caso, por ejemplo con pesos moleculares equivalentes en el intervalo de 56 a 20.000 g/mol, preferentemente de 190 a 20.000 g/mol, una cantidad parcial del compuesto iniciador H-funcional y/o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 4.000 a 40.000 g/mol, por ejemplo un polieterpoliol preparado mediante el procedimiento según la invención, que se ha preparado, por ejemplo, en un lote precedente. Preferentemente, se usa como medio de partida una cantidad parcial de compuesto iniciador con funcionalidad H o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 8.000 a 20.000 g/mol que se ha preparado mediante el procedimiento según la invención, por ejemplo, en un lote precedente. Se usa de modo particularmente preferente como el medio de partida un polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 8.000 a 20.000 g/mol preparado mediante el procedimiento según la invención, que se ha preparado en un lote precedente.

Es objetivo de la invención también un procedimiento para la preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, en el que

(α)

5 (α1) el catalizador DMC y un medio de partida se introducen en un reactor y, a una temperatura de 60 a 160 °C, preferentemente de 100 a 155 °C, de modo muy particularmente preferente de 110 a 155 °C, se hace pasar opcionalmente gas inerte (nitrógeno o un gas noble, como, por ejemplo, argón) por dentro del reactor, preferentemente por la mezcla de catalizador DMC y medio de partida y se establece simultáneamente una presión reducida (absoluta) de 5 hPa a 500 hPa, preferentemente de 40 hPa a 200 hPa, en el reactor mediante la eliminación del gas inerte ("destilación por arrastre"),

10 (α2) se añade opcionalmente una cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla de la etapa (α1), preferentemente del 2 al 20 % en peso (basado en la cantidad del medio de partida introducida inicialmente en la etapa (α1)) ("activación"),

15 (β) después se dosifican al reactor la cantidad total o la parte remanente de uno o más óxidos de alquileo y el compuesto iniciador con funcionalidad H (o una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H) y los uno o más óxidos de alquileo se alimentan aquí durante un periodo de 15 a 23 h ("polimerización"), por ejemplo a una temperatura de 110 - 150 °C, preferentemente de 130 - 150 °C y de modo particularmente preferente de 140 - 150 °C,

20 en el que se usan como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo (como, por ejemplo, polieterpolioles, policarbonatopolioles, poliestercarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, en cada caso, por ejemplo con un peso molecular equivalente en el intervalo de 56 a 20.000 g/mol, preferentemente de 190 a 20.000 g/mol) una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H y/o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 4.000 a 20.000 g/mol, por ejemplo un polieterpoliol preparado mediante el procedimiento según la invención, que se ha preparado, por ejemplo, en un lote precedente.

25 En una realización alternativa de la invención, la dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H finaliza antes de finalizar la dosificación de los óxidos de alquileo durante un periodo de 15 a 23 h. Esto tiene la ventaja de que se logra una conversión completa del compuesto iniciador con funcionalidad H con los óxidos de alquileo. En el contexto de la invención, "fase de conclusión de la etapa de polimerización" se entiende que significa el periodo de tiempo desde el final de la dosificación de los compuestos iniciadores con funcionalidad H al final de la dosificación de los óxidos de alquileo. En esta realización alternativa, la velocidad de dosificación de los óxidos de alquileo se puede modificar por etapas o en continuo en la fase de conclusión de la etapa de polimerización después del final de la dosificación de los compuestos iniciadores con funcionalidad H. Por ejemplo, la velocidad de dosificación de óxido de alquileo puede variar entre 4.500 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 50 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h), preferentemente entre 2.000 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 50 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h), de modo particularmente preferente entre 1.000 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 70 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y de modo muy particularmente preferente entre 750 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 100 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h), refiriéndose el parámetro "mol de grupos hidroxilo" a la cantidad de sustancia de grupos hidroxilo presente en la mezcla de reacción en el momento de finalizar la dosificación de los compuestos iniciadores con funcionalidad H. La velocidad de dosificación del óxido de alquileo se puede aumentar o reducir durante la fase de conclusión de la etapa de polimerización. En una realización preferente de la invención, la velocidad de dosificación del óxido de alquileo se reduce durante la fase de conclusión de la etapa de polimerización. Alternativamente, el óxido de alquileo también se puede modificar después de finalizar la dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H, con lo que se pueden preparar polieterpolioles con estructuras de múltiples bloques mediante este procedimiento. También es posible finalizar la dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H y la dosificación del óxido de alquileo simultáneamente. También es posible variar la relación de velocidades de dosificación de los uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H y los uno o más óxidos de alquileo durante la dosificación común de los compuestos iniciadores con funcionalidad H y los óxidos de alquileo. Preferentemente, la relación de la velocidad de dosificación de óxido de alquileo ( $M_A$ ) / velocidad de dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H ( $M_H$ ) cumple la siguiente inecuación en todas las fases de la fase de dosificación común:

$$(M_H \times \text{índice de OH}_{\text{compuesto iniciador con funcionalidad H}}) / (M_H + M_A) \geq \text{índice de OH}_{\text{producto final}} \quad (\text{VIII})$$

Después de haber dosificado los reactivos, puede seguir una fase de posreacción en la que el consumo de óxido de alquileo, en general, se puede cuantificar realizando un seguimiento de la presión. Cuando se alcanza una presión constante, el producto se puede descargar, opcionalmente como se ha descrito anteriormente después de aplicar un vacío o mediante destilación por arrastre para eliminar óxidos de alquileo sin reaccionar.

En otra realización del procedimiento según la invención, el producto de reacción se retira del reactor en continuo. En este procedimiento, un medio de partida y una cantidad parcial de catalizador DMC se introducen inicialmente en el sistema del reactor y se alimentan al sistema del reactor en continuo uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H con pesos moleculares equivalentes de entre preferentemente 18 y 2.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 56 a 1.200 g/mol, junto con uno o más óxidos de alquileo y catalizador DMC. El producto de reacción se retira del sistema del reactor en continuo después de un tiempo de residencia de 15 a 23 horas. Preferentemente, se retira de la sección del sistema del reactor en el que se dosifican también uno o más óxidos de alquileo. Son adecuados compuestos iniciadores con funcionalidad H con un peso molecular equivalente de 150 a 2.000 g/mol, por ejemplo, como medio de partida de este procedimiento de preparación de polieterpoliol completamente continuo. Son adecuados, en particular, como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo (como, por ejemplo, polieterpolioles) y/o un polieterpoliol preparado mediante el procedimiento según la invención, que se ha preparado, por ejemplo en una campaña de producción precedente. Preferentemente, se usa como medio de partida un polieterpoliol preparado mediante el procedimiento según la invención que se ha preparado, por ejemplo, en una campaña de producción precedente. En un procedimiento que también es preferente, una cantidad parcial de compuesto iniciador con funcionalidad H con un peso molecular equivalente de 150 a 2.000 g/mol y una cantidad parcial de catalizador DMC se introducen inicialmente en el sistema del reactor y la cantidad parcial remanente de uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H con un peso molecular equivalente de 150 a 2.000 g/mol se alimentan al sistema del reactor continuamente junto con uno o más óxidos de alquileo y catalizador DMC, retirándose el producto de reacción del sistema del reactor continuamente después de un tiempo de residencia de 15 a 23 horas y teniendo lugar la retirada del producto de reacción, preferentemente, desde la sección del sistema del reactor en el que se dosifican también uno o más óxidos de alquileo. Así, la presente invención proporciona también un procedimiento para la preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol, preferentemente de 9.000 a 20.000 g/mol, de modo particularmente preferente de 10.000 a 16.000 g/mol, en el que

25 (α)

(α1) inicialmente se introducen en un sistema de reactor un medio de partida y una cantidad parcial de catalizador DMC y opcionalmente

(α2) se añade una cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla de la etapa (α1) ("activación"),

30 (β) se dosifican uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H en continuo junto con óxido de alquileo y catalizador DMC adicional y el producto de reacción se retira del sistema de reactor en continuo después de un tiempo de residencia promedio de 15 a 23 horas.

en el que se usan como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo (como, por ejemplo, polieterpolioles, policarbonatopolioles, poliestercarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, en cada caso, por ejemplo con un peso molecular equivalente en el intervalo de 56 a 20.000 g/mol, preferentemente de 190 a 20.000 g/mol) una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H y/o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 4.000 a 20.000 g/mol, por ejemplo un polieterpoliol preparado mediante el procedimiento según la invención, que se ha preparado, por ejemplo, en un lote precedente.

40 Este procedimiento completamente continuo descrito anteriormente se puede seguir mediante etapas de posreacción, por ejemplo en una cascada de reactores o en un reactor tubular. Los constituyentes volátiles se pueden eliminar al vacío y/o mediante destilación por arrastre, como se ha descrito anteriormente. Las diversas variantes del procedimiento en la preparación de polieterpolioles mediante el procedimiento de adición de óxido de alquileo con catálisis con DMC se describen, por ejemplo, en los documentos WO-A 97/29146 y WO-A 98/03571.

45 Los polieterpolioles preparados mediante el procedimiento según la invención se pueden hacer reaccionar, por si solos u, opcionalmente, en una mezcla con otros componentes reactivos con isocianatos, con poliisocianatos orgánicos, opcionalmente en presencia de agentes de expansión, en presencia de catalizadores y, opcionalmente, con otros aditivos, como, por ejemplo, estabilizantes celulares, y de este modo sirven como componentes de poliuretanos sólidos o en espuma, en particular espuma flexible de poliuretano, como, por ejemplo espuma flexible de poliuretano en bloques y espuma flexible de poliuretano moldeada. Los polieterpolioles preparados mediante el procedimiento según la invención también se pueden usar, por ejemplo, como componentes para materiales adhesivos y sellantes y, en particular, sirven como polioles precursores para la preparación de poliéteres terminados en silano, que a su vez se pueden usar en sistemas sellantes de curado por humedad.

55 Son también objeto de la invención poliuretanos, preferentemente poliuretanos sólidos o en espuma, en particular espumas flexibles de poliuretano, como, por ejemplo, espumas flexibles de poliuretano en bloques y espumas flexibles de poliuretano moldeadas que contienen los polieterpolioles preparados mediante el procedimiento según la invención.

**Ejemplos**

Los índices de OH se determinaron como especifica la norma DIN 53240. Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro giratorio (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) como se especifica en la norma DIN 53018.

- 5 La distribución de pesos moleculares se determinó por medio de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Se usó el aparato Agilent 1100 Series de Agilent. La polidispersidad PD se indica para la distribución de pesos moleculares  $M_w/M_n$ , en la que  $M_w$  representa el peso molecular promedio en peso y  $M_n$  representa el peso molecular promedio en número. Información adicional de este análisis:
- 10 - Combinación de columnas: 1 columna previa PSS, 5  $\mu$ l, 8 x 50 mm; 2 PSS SVD, 5  $\mu$ l, 100 A°, 8 x 300 mm; 2 PSS SVD, 5  $\mu$ l, 1.000 A°, 8 x 300 mm, PSS es el fabricante de las columnas (Polymer Standard Solutions, Maguncia)
- Programa informático de evaluación: WIN GPC de PSS
- Disolvente: THF (Merck LiChrosolv)
- Caudal: 1 ml/min
- 15 - Tipo de detector: Detector RI (índice refractario), Shodex RI 74
- Patrones de calibración usados: patrón de calibración PSS basado en poliestireno.

**Materias primas usadas**

Catalizador para la adición de óxido de alquileo (catalizador DMC):

- 20 Catalizador de cianuro bimetálico que contiene hexacianocobaltato de cinc, terc-butanol y polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 1.000 g/mol; descrito en el documento WO-A 01/80994, ejemplo 6.

ACCLAIM® Polyol 2200N:

Polipropilenglicol con un peso molecular de 2.000 g/mol, preparado mediante catálisis DMC (30 ppm de catalizador DMC), obtenible de Bayer MaterialScience AG.

IRGANOX® 1076:

- 25 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo. (BASF SE))

**Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 2 y 3:**

- 30 Se introdujeron 471,4 g de ACCLAIM® Polyol 2200N en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,487 g de catalizador DMC, el contenido del autoclave se sometió a destilación por arrastre a 130 °C con agitación (agitador de rejilla) a 350 rpm al vacío a una presión absoluta de 100 a 120 hPa, mientras se hacían pasar 50 ml de nitrógeno por minuto mediante un anillo distribuidor dispuesto por debajo del nivel de líquido. Después se dosificaron 5.528,7 g de óxido de propileno mediante este anillo distribuidor, también inicialmente a 130 °C con agitación a 350 rpm, con una velocidad de dosificación constante y una velocidad del agitador de 350 rpm durante el periodo de tiempo indicado en la tabla 1. Después de haber dosificado 50 g de óxido de propileno, la temperatura de reacción se elevó a 145 °C en el transcurso de 7 min y se mantuvo a esta
- 35 temperatura hasta finalizar la dosificación del óxido de propileno. Después de un tiempo de posreacción de 21 min, la mezcla se calentó completamente a la temperatura de reacción a una presión absoluta de 1 hPa durante 0,5 h y después se enfrió a 80 °C y se añadieron 3,0 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros parámetros de reacción se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Tiempo de dosificación del óxido de propileno [h]	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad a 25 °C [mPas]	Valores de viscosidad esperada calculados $\eta$ [mPas] <sup>1)</sup>	Polidispersidad
1	18	4,8	37.900 ( $\eta_1$ )	-	1,09
2 (comparación)	14	5,0	39.000	$\eta_2 = 32.990$	1,09
3 (comparación)	6	4,8	42.190	$\eta_3 = 37.900$	1,15

<sup>1)</sup>: En esta columna, los valores esperados de las viscosidades  $\eta_2$  y  $\eta_3$  para los políoles de comparación 2 y 3 se calcularon a partir de la viscosidad ( $\eta_1$ ) medida para el ejemplo 1 según la invención mediante la relación según la ecuación IX que es válida para dichos polipropilenglicoles de cadena larga (D. Zhu, M. A. Haidekker, J.-S. Lee, Y.-Y. Won, J. C.-M. Lee, *Macromolecules* 2007, 40, 7730 – 7732). La influencia del peso molecular sobre las viscosidades se puede calcular a partir la misma y las ventajas del procedimiento según la invención surgen con aún más claridad:

$$\eta_{(2 \text{ o } 3)} = \eta_1 \times (M_{(2 \text{ o } 3)} / M_1)^{3,4} \quad (IX)$$

en la que  $M_1$ ,  $M_2$  y  $M_3$  indican el peso molecular equivalente particular del polipropilenglicol del ejemplo 1 o el ejemplo comparativo 2 o 3, respectivamente.

**Ejemplo 4 y ejemplo comparativo 5:**

5 Se introdujeron 471,4 g de ACCLAIM® Polyol 2200N en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,487 g de catalizador DMC, el contenido del autoclave se sometió a destilación por arrastre a 130 °C con agitación (agitador de rejilla) a 350 rpm al vacío a una presión absoluta de 100 a 120 hPa, mientras se hacían pasar 50 ml de nitrógeno por minuto mediante un anillo distribuidor dispuesto por debajo del nivel de líquido. Después se dosificaron 5.528,7 g de óxido de propileno mediante este anillo distribuidor, también inicialmente a 130 °C con agitación a 350 rpm, con una velocidad de dosificación constante y una velocidad del agitador de 350 rpm durante el periodo de tiempo indicado en la tabla 1. Después de haber dosificado 50 g de óxido de propileno, la temperatura de reacción se elevó a 135 °C en el transcurso de 7 min y se mantuvo a esta temperatura hasta finalizar la dosificación del óxido de propileno. Después de un tiempo de posreacción de 21 min, 10 la mezcla se calentó completamente a la temperatura de reacción a una presión absoluta de 1 hPa durante 0,5 h y después se enfrió a 80 °C y se añadieron 3,0 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros parámetros de reacción se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Tiempo de dosificación del óxido de propileno [h]	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad a 25 °C [mPas]	Valores de viscosidad esperada calculados $\eta$ [mPas] <sup>*</sup>	Polidispersidad
4	18	4,8	40.050 ( $\eta_{14}$ )	-	1,09
5 (comparación)	14	4,9	41.200	$\eta_{15} = 37.340$	1,09

\*): En esta columna, los valores esperados de la viscosidad  $\eta_{15}$  para el poliol de comparación 5 se calcularon a partir de la viscosidad ( $\eta_{14}$ ) medida para el ejemplo 4 según la invención mediante la relación según la ecuación X que es válida para dichos polipropilglicoles de cadena larga (D. Zhu, M. A. Haidikker, J.-S. Lee, Y.-Y. Won, J. C.-M. Lee, *Macromolecules* 2007, 40, 7730 – 7732). La influencia del peso molecular sobre la viscosidad se puede calcular a partir de la misma y las ventajas del procedimiento según la invención surgen con aún más claridad:

$$\eta_{15} = \eta_{14} \times (M_6/M_4)^{3,4}$$

en la que  $M_4$  y  $M_6$  indican el peso molecular equivalente particular del polipropilglicol del ejemplo 4 o el ejemplo comparativo 5, respectivamente.

(X)

**Ejemplo 6:**

Se introdujeron 471,4 g de ACCLAIM® Polyol 2200N en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,480 g de catalizador DMC, el contenido del autoclave se sometió a destilación por arrastre a 130 °C con agitación (agitador de rejilla) a 350 rpm al vacío a una presión absoluta de 100 a 120 hPa, mientras se hacían pasar 50 ml de nitrógeno por minuto mediante un anillo distribuidor dispuesto por debajo del nivel de líquido. Después se dosificaron 5.528,6 g de óxido de propileno mediante este anillo distribuidor en el transcurso de 18,25 h, también inicialmente a 130 °C con agitación a 350 rpm. Después de haber dosificado 50 g de óxido de propileno, la temperatura de reacción se elevó a 145 °C en el transcurso de 10 min y se mantuvo a esta temperatura hasta finalizar la dosificación del óxido de propileno.

El óxido de propileno se alimentó al autoclave según el gradiente de dosificación siguiente:

- 0 a 2.462 g de óxido de propileno: 352 g de óxido de propileno por hora,
- 2.462 a 4.028 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción lineal de la velocidad de dosificación de 352 g de óxido de propileno por hora a 315 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno,
- 4.028 a 5.200 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción lineal de la velocidad de dosificación de 312 g de óxido de propileno por hora a 220 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno,
- 5.200 a 5.500 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción lineal de la velocidad de dosificación de 220 g de óxido de propileno por hora a 130 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno,
- 5.500 a 5.528,6 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción lineal de la velocidad de dosificación de 130 g de óxido de propileno por hora a 100 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno.

Después de un tiempo de posreacción de 26 min, la mezcla se calentó completamente a la temperatura de reacción a una presión absoluta de 1 hPa durante 0,5 h y después se enfrió a 80 °C y se añadieron 3,021 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas se muestran en la tabla 3.

**Ejemplo comparativo 7:**

Se introdujeron 471,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200N en un autoclave de laboratorio de 10 l en atmósfera de nitrógeno. Después de la adición de 0,486 g de catalizador DMC, el contenido del autoclave se sometió a destilación por arrastre a 130 °C con agitación (agitador de rejilla) a 350 rpm al vacío a una presión absoluta de 100 a 120 hPa, mientras se hacían pasar 50 ml de nitrógeno por minuto mediante un anillo distribuidor dispuesto por debajo del nivel de líquido. Después se dosificaron 5.528,7 g de óxido de propileno mediante este anillo distribuidor en el transcurso de 23,5 h, también inicialmente a 130 °C con agitación a 350 rpm. Después de haber dosificado 55 g de óxido de propileno, la temperatura de reacción se elevó a 145 °C en el transcurso de 14 min y se mantuvo a esta temperatura hasta finalizar la dosificación del óxido de propileno.

El óxido de propileno se alimentó al autoclave según el gradiente de dosificación siguiente:

- 0 a 2.462 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción de la velocidad de dosificación de 352 g de óxido de propileno por hora a 315 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno,
- 2.462 a 4.028 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción de la velocidad de dosificación de 315 g de óxido de propileno por hora a 220 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno,
- 4.028 a 5.200 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción de la velocidad de dosificación de 220 g de óxido de propileno por hora a 130 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno,
- 5.200 a 5.528,7 g de óxido de propileno: Tuvo lugar una reducción de la velocidad de dosificación de 130 g de óxido de propileno por hora a 100 g de óxido de propileno por hora en función del peso dosificado de óxido de propileno.

Después de un tiempo de posreacción de 26 min, la mezcla se calentó completamente a la temperatura de reacción a una presión absoluta de 1 hPa durante 0,5 h y después se enfrió a 80 °C y se añadieron 3,021 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3**

Ejemplo	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad $\eta$ a 25 °C [mPas]	Polidispersidad
6	5,0	35.950	1,09
7 (comparación)	5,0	42.750	1,13

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 8.000 a 20.000 g/mol a partir de uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileo en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico (DMC), **caracterizado porque** los óxidos de alquileo se dosifican al reactor en el transcurso de 15 a 23 h y en el que para el cálculo del peso molecular equivalente rige: peso molecular equivalente =  $56.100 / (\text{índice de OH [mg de KOH/g]})$ 
  2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**
    - ( $\alpha$ ) se disponen inicialmente el catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H en un reactor y se hace pasar gas inerte a una temperatura de 60 a 160 °C y se establece simultáneamente en el reactor una presión (absoluta) reducida de 5 hPa a 500 hPa eliminando el gas inerte ("destilación por arrastre"),
    - ( $\beta$ ) después se dosifican uno o más óxidos de alquileo al reactor durante un periodo de 15 a 23 h ("polimerización").
  3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**
    - ( $\alpha$ )
      - ( $\alpha 1$ ) se disponen inicialmente el catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H en un reactor y se hace pasar gas inerte a una temperatura de 60 a 160 °C y se establece simultáneamente en el reactor una presión (absoluta) reducida de 5 hPa a 500 hPa eliminando el gas inerte ("destilación por arrastre"),
      - ( $\alpha 2$ ) se añade una cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla de la etapa ( $\alpha 1$ ) ("activación"),
      - ( $\beta$ ) después se dosifica la cantidad parcial remanente de uno o más óxidos de alquileo al reactor durante un periodo de 15 a 23 h ("polimerización").
    4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**
      - ( $\alpha$ ) se disponen inicialmente en un reactor el catalizador DMC y un medio de partida,
      - ( $\beta$ ) después se dosifican al reactor la cantidad total de uno o más óxidos de alquileo durante un periodo de 15 a 23 h y el compuesto iniciador con funcionalidad H o una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H ("polimerización"),

en el que se usan como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo, una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H y/o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 4.000 a 20.000 g/mol.
    5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**
      - ( $\alpha$ )
        - ( $\alpha 1$ ) se disponen en un reactor el catalizador DMC y un medio de partida,
        - ( $\alpha 2$ ) se añade una cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla de la etapa ( $\alpha 1$ ) ("activación"),
        - ( $\beta$ ) después se dosifican al reactor la cantidad parcial remanente de uno o más óxidos de alquileo durante un periodo de 15 a 23 h y el compuesto iniciador con funcionalidad H o una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H ("polimerización"),

en el que se usan como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo, una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H y/o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 4.000 a 20.000 g/mol.
      6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** en la etapa
        - ( $\alpha 1$ ) se disponen inicialmente el catalizador DMC y uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H en un reactor y se hace pasar gas inerte a una temperatura de 60 a 160 °C y se establece simultáneamente

en el reactor una presión (absoluta) reducida de 5 hPa a 500 hPa eliminando el gas inerte (“destilación por arrastre”).

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque**

5           (α) inicialmente se disponen en un sistema del reactor un medio de partida y una cantidad parcial de catalizador DMC y

(β) se dosifican uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H en continuo junto con óxido de alquileo y catalizador DMC adicional y el producto de reacción se retira del sistema del reactor en continuo después de un tiempo de residencia promedio de 15 a 23 horas.

10          en el que se usan como medio de partida productos de adición de óxido de alquileo, una cantidad parcial del compuesto iniciador con funcionalidad H y/o polieterpoliol con un peso molecular equivalente de 4.000 a 20.000 g/mol.

15          8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 3, 5 o 6, **caracterizado porque** en la etapa (α2) se añade del 2 al 20 % en peso (basado en la suma de los uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H usados en la etapa (α1)) de uno o más óxidos de alquileo y en la etapa (β) se añade la cantidad parcial remanente de uno o más óxidos de alquileo.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2, 3 y 8, en el que la velocidad de dosificación del óxido de alquileo en la etapa (β) se encuentra entre 4.500 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 50 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h).

20          10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la velocidad de dosificación del óxido de alquileo se reduce en la etapa (β).

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 110 - 150 °C.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de polieterpolioles con pesos moleculares equivalentes de 9.000 a 20.000 g/mol.

25          13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4, 5, 6, 8, 11 y 12, **caracterizado porque** en la etapa (β) la dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H se finaliza antes de finalizar la dosificación de los óxidos de alquileo que se extiende durante un periodo de 15 a 23 h.

30          14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que después de finalizar la dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H, la velocidad de dosificación de los óxidos de alquileo se modifica, siendo la velocidad de dosificación de óxido de alquileo de entre 4.500 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h) y 50 g de óxido de alquileo / (mol de grupos hidroxilo x h).

15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que después de finalizar la dosificación del compuesto iniciador con funcionalidad H, la velocidad de dosificación de los óxidos de alquileo se reduce.