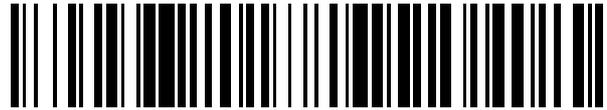


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 040**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2012** **E 12735549 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2015** **EP 2734568**

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

30 Prioridad:

18.07.2011 EP 11174410

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

25.06.2015

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS, ERNST;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
WOHAK, MATTHIAS;
HOFMANN, JÖRG;
SUBHANI, MUHAMMAD, AFZAL;
COSEMANS, MAURICE y
LEITNER, WALTER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 539 040 T3

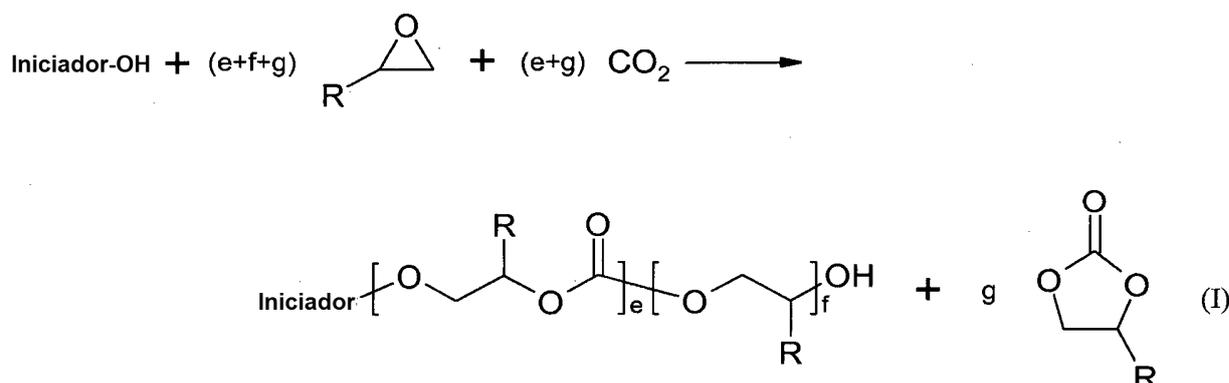
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la activación de catalizadores de cianuro bimetálico (DMC) bajo atmósfera de dióxido de carbono para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en presencia de una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales.

La preparación de polietercarbonatopolioles mediante conversión catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras H-funcionales ("iniciadores") se investiga intensamente desde hace más de 40 años (p.ej., Inoue *et al*, "Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds"; *Die Makromolekulare Chemie* 130, 210-220, 1969). Esta reacción se representa esquemáticamente en el esquema (I), en el que R representa un resto orgánico como alquilo, alquilarilo o arilo que puede contener respectivamente también heteroátomos como, por ejemplo, O, S, Si y demás, y en el que e, f y g representan un número entero y en el que en el producto mostrado aquí en el esquema (I) para polietercarbonatopoliol debe entenderse únicamente que pueden recuperarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliol obtenido, pero el orden, número y longitud de los bloques, así como la funcionalidad OH del iniciador, pueden variar y no están limitados al polietercarbonatopoliol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero como CO₂ en un polímero. Como producto adicional, en realidad producto secundario, se genera el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo, para R= CH₃, carbonato de propileno).



Se designa como activación en el sentido de esta invención una etapa en la que se añade una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂ y/o compuesto iniciador H-funcional, al catalizador de DMC y se interrumpe entonces la adición de compuesto de óxido de alquileo, en la que se observa a causa de la reacción química exotérmica siguiente una emisión de calor que puede conducir a un pico de temperatura ("punto caliente"), así como a causa de la conversión de óxido de alquileo y eventualmente CO₂ una caída de presión en el reactor. Eventualmente, la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo puede realizarse en varias etapas individuales, esperándose en general respectivamente la aparición de la emisión de calor. La etapa de procedimiento de la activación comprende el intervalo de tiempo desde el inicio de la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta la aparición de la emisión de calor. Con la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo en varias etapas individuales, la etapa de procedimiento comprende la activación en todos los periodos de tiempo durante los que se han añadido por etapas las cantidades parciales del compuesto de óxido de alquileo hasta la aparición de la emisión de calor respectiva. En general, a la etapa de activación puede anticiparse una etapa de secado del catalizador de DMC y eventualmente del compuesto iniciador H-funcional a temperatura elevada y/o presión reducida, eventualmente con conducción de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

El documento EP-A 0.222.453 da a conocer un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema catalizador de catalizador de DMC y un cocatalizador como sulfato de cinc. A este respecto, se inicia la polimerización poniendo en contacto únicamente una parte del óxido de alquileo con el sistema catalizador. Solo después se dosifican simultáneamente las cantidades restantes de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad para la etapa de activación dada en los ejemplos 1 a 7 del documento EP-A 0.222.453 de un 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo referido al compuesto iniciador H-funcional es alta y tiene la desventaja de que, para aplicaciones industriales, representa un riesgo cierto para la seguridad debido a la alta exotermia de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileo.

El documento WO-A 2003/029325 da a conocer un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles alifáticos de alto peso molecular (peso molecular medio ponderado mayor de 30.000 g/mol) en el que se usa un catalizador del grupo compuesto por carbonato de cinc y compuestos de cianuro multimetálico que es anhidro y que

se pone en contacto en primer lugar con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono antes de añadir el óxido de alquileno. Las presiones finales de CO₂ de hasta 15.000 kPa exigen requisitos muy elevados al reactor así como a la seguridad. Incluso mediante una presión extremadamente alta de 15.000 kPa, se incorporó solo aprox. un 33 % en peso de CO₂ hasta como máximo un 42 % en peso de CO₂. Los ejemplos representados describen el uso de un disolvente (tolueno) que debe volver a separarse térmicamente después de la reacción, lo que conduce a un consumo elevado de tiempo y dinero. Además, los polímeros con una heterogeneidad o polidispersidad de 2,7 o más presentan una distribución de masa molar muy amplia.

Era por tanto objetivo de la presente invención procurar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos que tanto condujera a un alto contenido de CO₂ incorporado al polímero como al mismo tiempo causara una selectividad favorable (es decir, baja relación de carbonato cíclico a polietercarbonatopoliol) del polietercarbonatopoliol resultante.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el objetivo según la invención se consigue mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de una o varias sustancias iniciadoras H-funcionales, uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC, caracterizado porque el catalizador de DMC se activa bajo atmósfera de dióxido de carbono. Es también objetivo de la invención la activación de catalizadores de DMC, en la que el catalizador de DMC se activa bajo atmósfera de dióxido de carbono y eventualmente en presencia de uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales.

Es por tanto objetivo de la invención un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales, uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC, caracterizado porque

(α)

(α 1) se disponen en un reactor el catalizador de DMC y uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales,

(α 2) se conduce a través del reactor a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, con especial preferencia de 125 a 135 °C, un gas inerte (por ejemplo nitrógeno o un gas noble como argón), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se ajusta mediante retirada del gas inerte o dióxido de carbono (por ejemplo con una bomba) una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa, preferiblemente de 4 a 20 kPa en el reactor ("secado");

(β) se añade a la mezcla de la etapa (α) bajo atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo, mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o bajo atmósfera de dióxido de carbono una cantidad parcial (referida a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o varios óxidos de alquileno a temperaturas de 50 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, con especial preferencia de 125 a 135 °C ("activación"), y

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

En una forma de realización preferida, la cantidad del uno o varios óxidos de alquileno usada en la activación de la etapa (β) asciende a 0,1 a 25,0 % en peso, preferiblemente a 1,0 a 20,0 % en peso, con especial preferencia a 2,0 a 16,0 % en peso (referida a la cantidad de compuesto iniciador usada en la etapa (α)). El óxido de alquileno puede añadirse en una etapa o por etapas en varias cantidades parciales. El catalizador de DMC se usa con preferencia en una cantidad tal que el contenido de catalizador de DMC en el polietercarbonatopoliol resultante ascienda a 10 a 10.000 ppm, con especial preferencia a 20 a 5.000 ppm y lo más preferiblemente a 50 a 500 ppm.

Es por tanto también objetivo de la invención un procedimiento para la activación de catalizadores de DMC caracterizado porque

(α)

(α 1) se disponen en un reactor el catalizador de DMC y uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales,

(α 2) se conduce a través del reactor a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, con especial preferencia de 125 a 135 °C, un gas inerte (por ejemplo nitrógeno o un gas noble como argón), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se ajusta mediante retirada del gas inerte o dióxido de carbono (por ejemplo con una bomba) una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa, preferiblemente de 4 a 20 kPa en el reactor;

(β) se añade a la mezcla de la etapa (α) bajo atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo, mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o bajo atmósfera

de dióxido de carbono puro óxido de alquileo a temperaturas de 50 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, con especial preferencia de 125 a 135 °C.

En la etapa (α):

5 La adición de los componentes individuales en la etapa (α 1) puede realizarse simultánea o consecutivamente en cualquier orden; preferiblemente se dispone en la etapa (α 1) en primer lugar el catalizador de DMC y al mismo tiempo o a continuación se añade compuesto iniciador H-funcional.

Es objetivo de otra forma de realización preferida un procedimiento en el que en la etapa (α)

10 (α 1) se dispone el compuesto iniciador H-funcional o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores H-funcionales eventualmente bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o argón), bajo atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo atmósfera de dióxido de carbono puro, con especial preferencia bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo nitrógeno o argón) y

15 (α 2) se introduce en la mezcla resultante de catalizador de DMC y uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales a una temperatura de 50 a 200 °C, preferiblemente de 80 a 160 °C, con especial preferencia de 125 a 135 °C, un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno o un gas noble como argón), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono, con especial preferencia gas inerte (por ejemplo nitrógeno o argón) y al mismo tiempo se ajusta mediante retirada del gas inerte o dióxido de carbono (por ejemplo con una bomba) una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa, preferiblemente de 4 a 20 kPa en el reactor,

añadiéndose el catalizador de cianuro bimetálico a la sustancia iniciadora H-funcional o mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales en la etapa (α 1)) o inmediatamente a continuación en la etapa (α 2).

20 El catalizador de DMC puede añadirse en forma sólida o como suspensión en un compuesto iniciador H-funcional. Si se añade el catalizador de DMC como suspensión, se añade esta preferiblemente en la etapa (α 1) a uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales.

En la etapa (β):

25 El ajuste de una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo, mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o atmósfera de dióxido de carbono puro y la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo pueden realizarse en principio de modo distinto. La presión inicial se ajusta preferiblemente mediante la introducción de dióxido de carbono en el que la presión (absoluta) asciende a 1 a 10 kPa, con preferencia a 10 a 5.000 kPa y preferiblemente a 50 a 5.000 kPa. El inicio de la dosificación de óxido de alquileo puede realizarse a partir del vacío exterior o a una presión inicial previamente seleccionada. Se ajusta una presión total (absoluta) de la atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo, mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o atmósfera de dióxido de carbono puro y eventualmente óxido de alquileo en la etapa (β) con preferencia en el intervalo de 1 a 10.000 kPa, con preferencia de 10 a 5.000 kPa y preferiblemente de 50 a 5.000 kPa. Eventualmente, durante o después de la dosificación del óxido de alquileo, se reajusta la presión mediante la introducción de más dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a 1 a 10.000 kPa, con preferencia a 10 a 5.000 kPa y preferiblemente a 50 a 5.000 kPa.

En la etapa (γ):

40 La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y del dióxido de carbono puede realizarse simultánea, alternada o secuencialmente, pudiendo añadirse la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o dosificada durante el tiempo de reacción. Es posible, durante la adición del óxido de alquileo, elevar o reducir la presión de CO₂ gradualmente o por etapas o dejar igual. Con preferencia, se mantiene constante la presión total durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo o de CO₂ se realiza simultánea, alternada o secuencialmente a la dosificación de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileo a una tasa de dosificación constante o elevar o reducir gradualmente o por etapas la tasa de dosificación o añadir el óxido de alquileo en porciones. Preferiblemente, se añade el óxido de alquileo con una tasa de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de polietercarbonatopoliol, los óxidos de alquileo pueden dosificarse individualmente o como mezcla. La dosificación de óxidos de alquileo puede realizarse simultánea, alternada o secuencialmente mediante dosificaciones respectivas separadas (adiciones) o mediante una o varias dosificaciones, pudiendo dosificarse los óxidos de alquileo individualmente o como mezcla. Según el tipo y/u orden de dosificación de los óxidos de alquileo y/o del dióxido de carbono, es posible sintetizar polietercarbonatopoliol estadísticos, alternados, de tipo bloque o de tipo gradiente.

55 Con preferencia, se usa un exceso de dióxido de carbono referido a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporada al polietercarbonatopoliol, ya que a causa de la inercia de la reacción de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse mediante la presión total en las condiciones de reacción respectivas. Se ha revelado como ventajosa una presión total (absoluta)

en el intervalo de 1 a 12.000 kPa, preferiblemente de 10 a 11.000 kPa, con especial preferencia de 100 a 10.000 kPa para la copolimerización en la preparación de polietercarbonatopolioles. Es posible alimentar el dióxido de carbono continua o discontinuamente. Esto depende de lo rápido que se consuman los óxidos de alquileo y el CO₂ y de si el producto debe contener eventualmente bloques de poliéter exentos de CO₂ o bloques con distinto contenido de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (dada como presión) puede variar igualmente en la adición de los óxidos de alquileo. Según las condiciones de reacción seleccionadas, es posible introducir el CO₂ en estado gaseoso, líquido o supercrítico en el reactor. El CO₂ puede añadirse también como sólido al reactor y transformarse entonces en las condiciones de reacción seleccionadas en el estado gaseoso, disuelto, líquido y/o supercrítico.

Para el procedimiento según la invención, se ha mostrado además que la copolimerización (etapa (γ)) para la preparación de polietercarbonatopolioles se lleva a cabo ventajosamente a 50 a 150 °C, preferiblemente a 60 a 145 °C, con especial preferencia a 70 a 140 °C y con muy especial preferencia a 90 a 130 °C. Por debajo de 50 °C, la reacción se desarrolla solo muy lentamente. A temperaturas por encima de 150 °C, aumenta en gran medida la cantidad de productos secundarios indeseados.

En las etapas (β) y/o (γ), se introduce preferiblemente el dióxido de carbono en la mezcla mediante

(i) gasificación de la mezcla de reacción en el reactor desde abajo (por ejemplo, mediante una tubería de alimentación o un anillo de gasificación (anillo distribuidor) con conducción del gas por debajo de la paleta agitadora) y según la carga de gas eventualmente en combinación con un agitador difusor de gas (por ejemplo, un agitador de discos, agitador de palas, turbina de Rushton (por ejemplo, Lightnin R-100®, Ekato PHASE-JET®, Smith-Turbine® de Philadelphia Mixing Solutions, paleta agitadora Chemineer BT-6® o CD-6®), disponiendo eventualmente sobre el eje agitador otros órganos de agitación (de cualquier tipo, p.ej., según el grado de grosor del reactor, turbinas de accionamiento axial y órganos de agitación que soportan la transferencia de calor hasta superficies de refrigeración internas y/o potencian la transferencia de materia a través de la superficie del líquido); una combinación de dos o más órganos de agitación tiene la ventaja industrial de que puede mejorar la transferencia de materia del gas a la fase líquida en la superficie de la mezcla de reacción;

(ii) uso de un agitador de eje hueco (es decir, mediante el principio de aspirador a chorro), por ejemplo como agitador tubular, turbina de pala inclinada con paletas huecas, Ekato GASJET®, agitador de gasificación de laboratorio de la serie "br", agitador de gasificación de laboratorio de Parr Instruments; el uso de un agitador de eje hueco causa que la fase gaseosa acumulada en el espacio de cabeza se aspire a través del eje hueco y se incorpore de nuevo en la mezcla de reacción desde abajo;

(iii) combinación de las dosificaciones según (i) y (ii), lo que es ventajoso para el funcionamiento a nivel constante en el reactor; por ejemplo, la combinación de dosificaciones según (i) y (ii) puede realizarse de modo que se combine una gasificación de la mezcla de reacción del reactor desde abajo según una de las posibilidades citadas en (i) con un agitador de eje hueco según (ii) (como por ejemplo un agitador de difusión gaseosa con aspirador a chorro dispuesto además como segunda etapa de dispersión), con preferencia de modo que se realice la introducción del gas desde abajo del agitador de eje hueco; y/o

(iv) gasificación a través de la superficie del líquido mediante empleo de los correspondientes órganos de agitación configurados normalmente en varias etapas (como, p.ej., MIG o Ekato MIG / INTERMIG®) o mediante órganos de agitación que actúan en la superficie del líquido (p.ej., agitador de rejilla).

La interpretación de las condiciones de agitación la realiza el especialista según el caso concreto, dependiendo de las condiciones de reacción (p.ej., viscosidad de la fase líquida, carga de gas, tensión superficial) según proponga el estado de la técnica de agitación para, por ejemplo, evitar con seguridad la saturación de un órgano de agitación gasificado desde abajo o asegurar la entrada de energía y/o transferencia de materia deseadas en estado de gasificación. Eventualmente, el reactor contiene instalaciones como, por ejemplo, deflectores y/o superficies de refrigeración (configuradas como tubos, espirales, placas o en forma similar), anillos de gasificación y/o tuberías de alimentación. Pueden disponerse otras superficies de intercambio de calor en una circulación por bombeo, impulsándose la mezcla de reacción entonces mediante bombas adecuadas (p.ej. bombas de husillo roscado, bombas centrífugas o bombas de engranajes). La corriente de circulación puede reciclarse en este sentido por ejemplo también mediante una tobera de inyección al reactor, con lo que se aspira una parte del espacio de cabeza y se mezcla intensivamente con la fase líquida con el fin de mejorar la transferencia de materia.

La gasificación de la mezcla de reacción del reactor según (i) se realiza preferiblemente mediante un anillo de gasificación, una tobera de gasificación o mediante una tubería de alimentación de gas. En el anillo de gasificación, se trata preferiblemente de una disposición en forma de anillo o de dos o más disposiciones en forma de anillo de las toberas de gasificación, que preferiblemente están dispuestas en el suelo del reactor y/o en la pared lateral del reactor.

El agitador de eje hueco es preferiblemente un agitador en el que el gas se introduce por el eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. Mediante la rotación del agitador en la mezcla de reacción (es decir, en el mezclado), se genera en el extremo ligado al eje hueco de la paleta agitadora una depresión que aspira la fase gaseosa (que

contiene CO₂ y eventualmente óxido de alquileno no consumido) del espacio de cabeza que se encuentra sobre la mezcla de reacción y se conduce a través del eje hueco del agitador a la mezcla de reacción.

La gasificación de la mezcla de reacción según (i), (ii), (iii) o (iv) puede realizarse respectivamente con dióxido de carbono recién dosificado (y/o combinarse con una aspiración del gas del espacio de cabeza sobre la mezcla de reacción) y a continuación recompresión del gas. Por ejemplo, se introduce el gas aspirado del espacio de cabeza sobre la mezcla de reacción y comprimido, eventualmente mezclado con dióxido de carbono reciente y/u óxido de alquileno, en la mezcla de reacción según (i), (ii), (iii) y/o (iv). Preferiblemente, se equilibra con dióxido de carbono recién dosificado la caída de presión que se genera por la incorporación del dióxido de carbono y el óxido de alquileno a la copolimerización del producto de reacción.

La introducción del óxido de alquileno puede realizarse separada o conjuntamente con el CO₂ tanto a través de la superficie líquida como directamente en la fase líquida. Preferiblemente, se realiza la introducción del óxido de alquileno directamente en la fase líquida, ya que esto tiene la ventaja de que se realiza un rápido mezclado del óxido de alquileno incorporado con la fase líquida y se evitan así picos de concentración locales de óxido de alquileno. La introducción en la fase líquida puede realizarse mediante una o varias tuberías de alimentación, una o varias toberas o una o varias disposiciones en forma de anillo de puntos de dosificación múltiples, que se disponen preferiblemente en el suelo del reactor y/o en la pared lateral del reactor.

Las tres etapas α , β y γ , pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o separadas respectivamente en distintos reactores. Son tipos de reactores especialmente preferidos el tanque agitado, reactor tubular y reactor de tipo bucle. Si se llevan a cabo las etapas de reacción α , β y γ en distintos reactores, puede usarse para cada etapa un tipo de reactor distinto. Los polietercarbonatopolioles pueden prepararse en un tanque agitado, enfriándose el tanque agitado, según la forma de realización y el modo de operación, a través de las superficies de refrigeración que se encuentran en la camisa del reactor, internas y/o en una circulación por bombeo. Tanto en la aplicación semicontinua, en que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en la aplicación continua, en que el producto se retira continuamente, hay que prestar especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileno. Ha de ajustarse de modo que, a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono, los óxidos de alquileno reaccionen con suficiente rapidez. La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa β) asciende preferiblemente a > 0 a 100 % en peso, con especial preferencia a > 0 a 50 % en peso, lo más preferiblemente a > 0 a 20 % en peso (referido respectivamente al peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de durante la reacción (etapa γ) asciende preferiblemente a > 0 a 40 % en peso, con especial preferencia a > 0 a 25 % en peso, muy preferiblemente a > 0 a 15 % en peso (referido respectivamente al peso de la mezcla de reacción).

Otra forma de realización posible en el tanque agitado (por lotes) para copolimerización (etapa γ) se caracteriza porque se dosifican continuamente en el reactor uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales durante la reacción. En la práctica del procedimiento en modo semicontinuo, la cantidad de compuestos iniciadores H-funcionales que se dosifican continuamente al reactor durante la reacción asciende preferiblemente al menos a un 20 % de equivalentes molares, con especial preferencia a 70 a 95 % de equivalentes molares (referidos respectivamente a la cantidad total de compuestos iniciadores H-funcionales). En una práctica continua del procedimiento, la cantidad de compuestos iniciadores H-funcionales que se dosifican continuamente al reactor durante la reacción asciende preferiblemente a al menos un 80 % en equivalentes molares, con especial preferencia a 95 a 105 % de equivalentes molares (referidos respectivamente a la cantidad total de compuestos iniciadores H-funcionales).

En una forma de realización preferida, se vuelve a hacer reaccionar la mezcla de catalizador activado-iniciador según las etapas α y β en el mismo reactor con óxidos de alquileno y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferida, se vuelve a hacer reaccionar la mezcla de catalizador activado-iniciador según las etapas α y β en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un tanque agitado, reactor tubular o reactor de tipo bucle) con óxidos de alquileno y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferida, se vuelve a hacer reaccionar la mezcla de catalizador secado-iniciador según la etapa α en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un tanque agitado, reactor tubular o reactor de tipo bucle) con óxidos de alquileno y dióxido de carbono según las etapas β y γ .

En el proceso de reacción en un reactor tubular, se bombean continuamente a través de un tubo la mezcla de catalizador secado-iniciador según la etapa α o la mezcla de catalizador activado-iniciador según las etapas α y β y eventualmente iniciador adicional, así como óxidos de alquileno y dióxido de carbono. Con el uso de una mezcla de catalizador secado-iniciador según la etapa α , se realiza la activación según la etapa β en la primera parte del reactor tubular y la copolimerización según la etapa β en la segunda parte del reactor tubular. Las relaciones molares de reactantes varían según el polímero deseado. En una forma de realización preferida, se dosifica en este sentido dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica para posibilitar una miscibilidad óptima de los componentes. El dióxido de carbono puede incorporarse al reactor a la entrada del reactor y/o a través de puntos de dosificación que están dispuestos a lo largo del reactor. Una cantidad parcial de epóxido puede incorporarse a la entrada del reactor. La cantidad restante de epóxido se incorpora preferiblemente a través de varios puntos de dosificación que están dispuestos a lo largo del reactor. Ventajosamente, se integran elementos de mezclado para un mejor mezclado de los reactantes, como se comercializan por ejemplo por la compañía Ehrfeld Mikrotechnik BTS

GmbH, o elementos mezcladores-de intercambio de calor que mejoran al mismo tiempo el mezclado y la disipación de calor. Se prefiere mezclar mediante los elementos de mezclado el CO₂ y/u óxido de alquileno dosificados con la mezcla de reacción. En una forma de realización alternativa, se mezclan entre sí distintos elementos de volumen de la mezcla de reacción.

- 5 Los reactores de tipo bucle pueden usarse igualmente para la preparación de polietercarbonatopoliolios. Entre ellos se encuentran en general reactores con realimentación interna y/o externa de material (eventualmente con superficies de intercambio de calor dispuestas en la circulación) como, por ejemplo, un reactor de tipo bucle y chorro, reactor "jet-loop" o reactor de bucle de tipo Venturi, que pueden funcionar también continuamente, o un reactor tubular configurado en forma de bucle con dispositivos adecuados para la recirculación de la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados consecutivamente o varios tanques agitados conectados consecutivamente.

15 Para realizar una conversión completa, se conecta frecuentemente después del aparato de reacción en el que se lleva a cabo la etapa γ otro tanque o tubo ("tubo de residencia") en el que reaccionan las concentraciones restantes de óxidos de alquileno libres presentes después de la reacción. Preferiblemente, la presión en este reactor conectado posteriormente es la misma presión que en el aparato de reacción en que se lleva a cabo la etapa de reacción γ . La presión en el reactor conectado posteriormente puede elegirse sin embargo también por encima o por debajo. En otra forma de realización preferida, se descarga el dióxido de carbono después de la etapa de reacción γ total o parcialmente y el reactor conectado posteriormente funciona a presión normal o a una pequeña sobrepresión. La temperatura en el reactor conectado posteriormente se encuentra preferiblemente a 10 a 150 °C, y preferiblemente a 20 a 100 °C. La mezcla de reacción contiene al final del reactor conectado posteriormente preferiblemente menos de un 0,05 % en peso de óxido de alquileno.

20 Los polietercarbonatopoliolios obtenidos según la invención tienen preferiblemente una funcionalidad OH (es decir, número medio de grupos OH por molécula) de al menos 0,8, preferiblemente de 1 a 8, con especial preferencia de 1 a 6 y con muy especial preferencia de 2 a 4. El peso molecular de los polietercarbonatopoliolios obtenidos asciende al menos a 400, preferiblemente a 400 a 1.000.000 g/mol y con muy especial preferencia a 500 a 60.000 g/mol.

25 En general, pueden usarse para el procedimiento según la invención óxidos de alquileno (epóxidos) con 2-45 átomos de carbono. En los óxidos de alquileno con 2-45 átomos de carbono, se trata, por ejemplo, de uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poliepoxiadas como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclohidrina, glicidol y derivados de glicidol como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo así como alcoxisilanos epoxifuncionales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferiblemente se usan como óxidos de alquileno óxido de etileno y/u óxido de propileno, particularmente óxido de propileno.

35 Pueden usarse como compuestos iniciadores H-funcionales adecuados compuestos con átomos de H activos para alcoxilación. Son grupos activos para alcoxilación con átomos de H activos, por ejemplo, -OH, -NH₂ (amina primaria), -NH- (amina secundaria), -SH y -CO₂H, se prefieren -OH y -NH₂, con especial preferencia -OH. Se seleccionan como sustancia iniciadora H-funcional uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por alcoholes mono- o polihidroxílicos, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioliolios, poliesterpolioliolios, poliestereterpolioliolios, polietercarbonatopolioliolios, policarbonatopolioliolios, policarbonatos, poliilenimininas, polieteraminas (p.ej., las denominadas Jeffamine® de Huntsman, como p.ej. D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los productos correspondientes de BASF, como p.ej. polieteraminas D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (p.ej. PolyTHF® de BASF, como p.ej. PolyTHF® 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (producto politetrahidrofuranamina 1700 de BASF), polietertioles, poli(acrilato)polioliolios, aceite de ricino, mono- o diglicérido de aceite de ricino, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula. Se trata por ejemplo en los ésteres de ácido graso de alquilo C₁-C₂₄ que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula de productos comerciales como Lupranol Balance® (compañía BASF AG), los tipos Merginol® (compañía Hobum Oleochemicals GmbH), los tipos Sovermol® (compañía Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los tipos Soyol®TM (compañía USSC Co.).

40 Pueden usarse como compuestos iniciadores monofuncionales alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Pueden encontrar uso como alcoholes monofuncionales: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, *terc*-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-*terc*-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-

heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina y 4-hidroxipiridina. Se tienen en cuenta como aminas monofuncionales: butilamina, *terc*-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina y morfolina. Pueden usarse como tioles monofuncionales: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buteno-1-tiol, tiofenol. Se citan como ácidos carboxílicos monofuncionales: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico y ácido acrílico.

Son alcoholes polihidroxicos adecuados como sustancias iniciadoras H-funcionales, por ejemplo, alcoholes dihidroxílicos (como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis(hidroximetil)ciclohexanos (como por ejemplo 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxílicos (como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxílicos (como por ejemplo pentaeritrita); polialcoholes (como por ejemplo sorbita, hexita, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionales, particularmente aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes anteriormente citados con distintas cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los polieterpolioles, particularmente aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 100 a 4.000 g/mol. Se prefieren los polieterpolioles que están constituidos por unidades repetidas de óxido de etileno y óxido de propileno, preferiblemente a una proporción de 35 a 100 % de unidades de óxido de propileno, con especial preferencia a una proporción de 50 a 100 % de unidades de óxido de propileno. En este sentido, puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros alternados o en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Son polieterpolioles adecuados constituidos por unidades repetidas de óxido de propileno y/u óxido de etileno, por ejemplo, los polioles Desmophen®, Acclaim®, Arcol®, Baycoll®, Bayfill®, Bayflex®, Baygal®, PET® y polieterpolioles de Bayer MaterialScience AG (como, p.ej. Desmophen® 3600Z, Desmophen® 1900U, poliol Acclaim® 2200, poliol Acclaim® 4000I, poliol Arcol® 1004, poliol Arcol® 1010, poliol Arcol® 1030, poliol Arcol® 1070, Baycoll® BD 1110, Bayfill® VPPU 0789, Baygal® K55, PET® 1004, Polyether® S180). Son otros homopolioles de etileno adecuados, por ejemplo, las marcas Pluriol® E de BASF SE, son homopolioles de propileno adecuados, por ejemplo, las marcas Pluriol® P de BASF SE, son copolímeros mixtos de óxido de etileno y óxido de propileno adecuados, por ejemplo, las marcas Pluronic® PE o Pluriol® RPE de BASF SE.

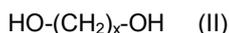
Las sustancias iniciadoras H-funcionales pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los poliesterpolioles, particularmente aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 200 a 4.500 g/mol. Se usan como poliesterpolioles poliésteres al menos difuncionales. Preferiblemente, los poliesterpolioles están compuestos por unidades de ácido y alcohol alternadas. Se usan como componentes ácidos, p.ej., 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 citados. Se usan como componentes alcohol, p.ej., etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita o mezclas de los alcoholes citados. Si se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxílicos o polihidroxicos, se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de polietercarbonatopolioles. Se prefiere usar polieterpolioles con $M_n = 150$ a 2.000 g/mol para la preparación de poliestereterpolioles.

Además, pueden usarse como sustancias iniciadoras H-funcionales policarbonatodiolos, particularmente aquellos con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4.500 g/mol, preferiblemente de 500 a 2.500, que se fabrican por ejemplo mediante conversión de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Se encuentran ejemplos de policarbonatos, p.ej., en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, pueden usarse como policarbonatodiolos los tipos Desmophen® C de Bayer MaterialScience AG, como por ejemplo Desmophen® C 1100 o Desmophen® C 2200.

En una forma de realización adicional de la invención, pueden usarse polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras H-funcionales. Particularmente, se usan polietercarbonatopolioles que son obtenibles de acuerdo con los procedimientos según la invención aquí descritos. Estos polietercarbonatopolioles usados como sustancias iniciadoras H-funcionales se fabrican para ello previamente en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales presentan en general una funcionalidad OH (es decir, número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferiblemente de 2 a 6 y con especial preferencia de 2 a 4. Las sustancias iniciadoras H-funcionales se usan individualmente o como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales.

Son sustancias iniciadoras H-funcionales preferidas los alcoholes de fórmula general (II),



en la que x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20. Son ejemplos de alcoholes según la fórmula (II) etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexandiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Son otras sustancias iniciadoras H-funcionales preferidas neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, productos de reacción de alcoholes según la fórmula (II) con ϵ -caprolactona, p.ej., productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerina con ϵ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritrita con ϵ -caprolactona. Además, se usan preferiblemente como compuestos iniciadores H-funcionales agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbita y polieterpolioles constituidos por unidades de poli(óxido de alquileo) repetidas.

Con especial preferencia, se trata en las sustancias iniciadoras H-funcionales de uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto 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 difuncionales y trifuncionales, en los que el polieterpoliol está constituido por un compuesto iniciador H-di- o -trifuncional y óxido de propileno o un compuesto iniciador H-di- o -trifuncional, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolioles tienen preferiblemente una funcionalidad OH de 2 a 4 y un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4.500 g/mol y particularmente un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 3.000 g/mol.

La preparación de polietercarbonatopolioles se realiza mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras H-funcionales. Se entiende por "H-funcional" en el sentido de la invención el número átomos de H activos para alcoxilación por molécula de compuesto iniciador.

Los catalizadores de DMC para uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo son conocidos en principio en el estado de la técnica (véanse, p.ej. los documentos US-A 3.404.109, US-A 3.829.505, US-A 3.941.849 y US-A 5.158.922). Los catalizadores de DMC que se describen, p.ej., 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 muy alta actividad y posibilitan la preparación de polietercarbonatopolioles a concentraciones muy bajas de catalizador. Son un ejemplo típico los catalizadores de DMC de alta actividad descritos en el documento EP-A 700.949, que contienen además de un compuesto de cianuro bimetálico (p.ej., hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando complejo orgánico (p.ej., *terc*-butanol), un poliéter con un peso molecular medio numérico mayor de 500 g/mol.

Los catalizadores de DMC según la invención se obtienen preferiblemente

(a) haciendo reaccionar en una 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 complejos orgánicos, p.ej., un éter o alcohol,

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

(c) lavándose eventualmente en una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando complejo orgánico (p.ej., mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento mediante filtración o centrifugación),

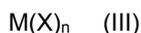
(d) secando a continuación el sólido obtenido, eventualmente después de pulverización, a temperaturas en general de 20-120 °C y a presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa) uno o varios ligandos complejos orgánicos, preferiblemente en exceso (referido al compuesto de cianuro bimetálico) y eventualmente otros componentes formadores de complejo.

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

Por ejemplo, se mezclan una solución acuosa de cloruro de cinc (preferiblemente en exceso referido a la sal de cianuro metálico como por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade a la suspensión formada dimetoxietano (Glyme) o *terc*-butanol (preferiblemente en exceso referido al hexacianocobaltato de cinc).

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



en la que

ES 2 539 040 T3

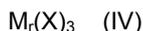
M se selecciona de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , y preferiblemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

5 X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferiblemente un anión seleccionado del grupo de los halógenos (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

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

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



10 en la que

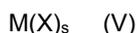
M se selecciona de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ,

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

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

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

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



en la que

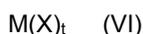
20 M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+} ,

X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferiblemente un anión seleccionado del grupo de los halógenos (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

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

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



en la que

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

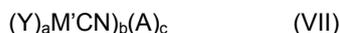
30 X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferiblemente un anión seleccionado del grupo de los halógenos (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

35 Son ejemplos de sales metálicas adecuadas cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). Pueden usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

40 Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico poseen preferiblemente la fórmula general (VII)



en la que

M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo compuesto 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), preferiblemente M' es uno o varios cationes metálicos del grupo compuesto por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

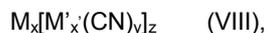
5 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo compuesto por metales alcalinos (es decir, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺) y metales alcalinotérreos (es decir, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺),

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

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

Son ejemplos de sales de cianuro metálico adecuadas hexacianocobaltato (III) de sodio, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio y hexacianocobaltato (III) de litio.

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



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

M' como en la fórmula (VII), y

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

Preferiblemente

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

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

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

Son ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados a) hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Se deducen otros ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados, p.ej., del documento US 5.158.922 (columna 8, líneas 29-66). Se usa con especial preferencia hexacianocobaltato (III) de cinc.

30 Los ligandos complejos orgánicos añadidos en la preparación de catalizadores de DMC se dan a conocer 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). Se usan por ejemplo como ligandos complejos orgánicos compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Son ligandos complejos orgánicos preferidos alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Son ligandos complejos orgánicos especialmente preferidos los 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), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como grupos hidroxilo alifáticos (como, p.ej., etilenglicolmono-*terc*-butiléter, dietilenglicolmono-*terc*-butiléter, tripropilenglicolmonometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol). Los ligandos complejos orgánicos más preferidos se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo compuesto por dimetoxietano, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicolmono-*terc*-butiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.

Opcionalmente, se usan en la preparación de los catalizadores de DMC según la invención uno o varios componentes formadores de complejo de las clases de compuesto de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polialquilenglicolésteres de sorbitán, polialquilenglicolglicidiléteres, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poliacrilonitrilo, poliacrilato, polialquilmetacrilato, polivinilmetiléteres, poliviniléteres, poliacetato de vinilo, polivinilalcohol, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli-4-vinilfenol, poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosas y poliacetatos, 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 α,β -insaturados o compuestos iónicos tensioactivos o activos en interfase.

Preferiblemente, se hacen reaccionar en la preparación de los catalizadores de DMC según la invención en la primera etapa las soluciones acuosas de sal metálica (p.ej., cloruro de cinc) usada en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en moles) referido a la sal de cianuro metálico, o sea al menos una relación molar de sal metálica a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de sal de cianuro metálico (p.ej., hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando complejo orgánico (p.ej., *tert*-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro bimetálico (p.ej., hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando complejo orgánico.

El ligando complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade inmediatamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico. Se ha probado ventajoso mezclar las soluciones acuosas de sal metálica y sal de cianuro metálico y el ligando complejo orgánico con agitación fuerte. Opcionalmente, se trata la suspensión formada en la primera etapa a continuación con otro componente formador de complejo. El componente formador de complejo se usa a este respecto preferiblemente en una mezcla con agua y ligando complejo orgánico. Se realiza un procedimiento preferido para la práctica de la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) con el empleo de una boquilla mezcladora, con especial preferencia con el empleo de un dispersor a chorro como se describe en el documento WO-A 01/39883.

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

En una variante de realización preferida, se lava el sólido aislado a continuación en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando complejo orgánico (p.ej., mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento mediante filtración o centrifugación). De este modo, pueden retirarse por ejemplo los productos secundarios hidrosolubles, como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferiblemente, la cantidad de ligando complejo orgánico en la solución acuosa de lavado se encuentra entre 40 y 80 % en peso, referido a la solución total.

Opcionalmente, se añade en la tercera etapa a la solución acuosa de lavado otros componentes formadores de complejo, preferiblemente en el intervalo entre 0,5 y 5 % en peso, referido a la solución total.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Con preferencia, se lava en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa de alcohol insaturado (p.ej., mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento mediante filtración o centrifugación), para de este modo retirar, por ejemplo, los productos secundarios hidrosolubles, como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Con especial preferencia, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado se encuentra a entre 40 y 80 % en peso, referido a la solución total de la primera etapa de lavado. En las otras etapas de lavado (iii-2), se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferiblemente una a tres veces, o con preferencia se usa como solución de lavado una solución no acuosa, como p.ej. una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente formador de complejo (preferiblemente en el intervalo entre 0,5 y 5 % en peso, referido a la cantidad total de solución de lavado de la etapa (iii-2)), y se lava el sólido así una o varias veces, preferiblemente una a tres veces.

Se seca el sólido aislado y eventualmente lavado a continuación, eventualmente después de pulverización, a temperaturas en general de 20-100 °C y a presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa).

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

Los polietercarbonatopolioles obtenibles de acuerdo con el procedimiento según la invención pueden procesarse sin problemas, particularmente mediante conversión con diisocianatos y/o poliisocianatos hasta poliuretanos, particularmente espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano, se usan con preferencia polietercarbonatopolioles que están basados en un compuesto iniciador H-funcional que posee una funcionalidad de al menos 2. Además, los polietercarbonatopolioles obtenibles de acuerdo con el procedimiento según la invención pueden usarse en aplicaciones como formulaciones de detergentes y artículos de limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procesamiento para la preparación de papel o textiles o formulaciones cosméticas. Es conocido por el especialista que, dependiendo del campo de aplicación respectivo, los polietercarbonatopolioles para usar deben satisfacer ciertas propiedades físicas como por ejemplo peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

Compuestos iniciadores H-funcionales (iniciadores) usados:

PET-1 polioxipropileno poliol difuncional con un índice de OH de 112 mg de KOH/g

PET-2 polioxipropileno poliol difuncional con un índice de OH de 261 mg de KOH/g

PET-3 polioxipropileno poliol trifuncional con un índice de OH de 400 mg de KOH/g

El catalizador de DMC se fabricó según el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994.

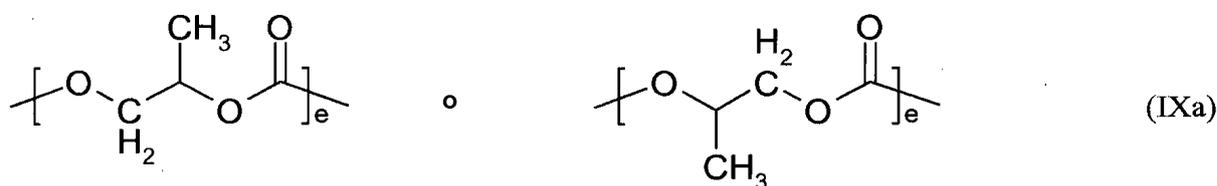
5 El reactor a presión de 300 ml usado en los ejemplos tenía una altura (interna) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa calefactora eléctrica (510 W de potencia térmica máxima). La contrarrefrigeración consistía en un tubo de inmersión doblado en forma de U de 6 mm de diámetro externo que sobresalía hasta 5 mm por encima del suelo del reactor y que era atravesado por agua de refrigeración a aprox. 10 °C. La corriente de agua se conectaba y desconectaba mediante una electroválvula. Además, el reactor estaba equipado con una tubería de alimentación así como un termosensor de 1,6 mm de diámetro que sobresalían hasta 3 mm por encima del suelo del reactor.

10 La potencia térmica de la camisa calefactora eléctrica se encontraba durante la activación [etapa (β)] de media a aprox. un 20 % de la potencia térmica máxima. Mediante la regulación, la potencia térmica oscilaba en \pm 5% de la potencia térmica máxima. Se observó la aparición de una emisión de calor elevada en el reactor, causada por la conversión rápida de óxido de propileno durante la activación del catalizador [etapa (β)] mediante una potencia térmica reducida de la camisa calefactora, la conexión de la contrarrefrigeración y eventualmente una elevación de temperatura en el reactor. La aparición de una emisión de calor en el reactor causada por la conversión continua de óxido de propileno durante la reacción [etapa (γ)] condujo a una reducción de la potencia de la camisa calefactora de aprox. un 8 % de la potencia térmica máxima. Mediante la regulación, la potencia térmica oscilaba en \pm 5 % de la potencia térmica máxima.

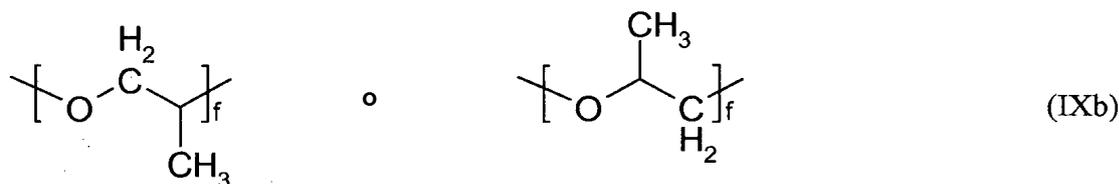
20 En el agitador de eje hueco usado en los ejemplos, se trataba de un agitador de eje hueco en el que se introducía el gas a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. El agitador montado sobre el eje hueco presentaba cuatro brazos con un diámetro de 35 mm y una altura de 14 mm. En cada extremo del brazo estaban montadas dos salidas de gas que presentaban un diámetro de 3 mm. Mediante la rotación del agitador, se generaba una depresión que aspiraba el gas presente en la mezcla de reacción (CO₂ y eventualmente óxido de alquileo) y lo introducía a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción.

25 En los rodetes-agitadores usados en los ejemplos, se trataba de una turbina de pala inclinada en la que estaban montadas sobre el eje de agitación a una distancia de 7 mm en total dos etapas de agitación respectivamente con cuatro paletas de agitación (45 °) que presentaban un diámetro de 35 mm y una altura de 10 mm.

En la copolimerización, se producía, además de carbonato de propileno cíclico, polietercarbonatopoliol que contiene por un lado unidades de policarbonato mostradas en la fórmula (IXa)



30 y que contiene por otro lado unidades de poliéter mostradas en la fórmula (IXb).



Se realizó la caracterización de la mezcla de reacción mediante espectroscopia de RMN-¹H y cromatografía de permeación en gel:

35 Se determinaron la relación cuantitativa de carbonato de propileno cíclico a polietercarbonatopoliol (selectividad) y la relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (relación e/f), así como la proporción de óxido de propileno no reaccionado (C en% en moles), mediante espectroscopia de RMN-¹H. Se disolvió la muestra respectivamente en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de la compañía Bruker (AV400, 400 MHz). Las resonancias relevantes en el espectro de RMN-¹H (referido a TMS= 0 ppm) que se usaron para integración son como siguen:

40 I1: 1,11-1,17: grupo metilo de las unidades de poliéter, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H

I2: 1,25-1,32: grupo metilo de las unidades de policarbonato, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H

I3: 1,45-1,49: grupo metilo del carbonato cíclico, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H

I4: 2,95-2,99: grupo CH de óxido de propileno libre no reaccionado, la superficie de la resonancia corresponde a un átomo de H.

5 Se dan la relación molar de cantidad de carbonato de propileno cíclico a unidades de carbonato en el polietercarbonatopoliol (selectividad, g/e) y la relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (e/f), así como la proporción de óxido de propileno no reaccionado (C en % en moles).

Considerando las intensidades relativas, se calcularon los valores como sigue:

Relación molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico a unidades de carbonato en el polietercarbonatopoliol (selectividad, g/e):

$$10 \quad g/e = I3/I2 \quad (X)$$

Relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polímero (e/f):

$$e/f = I2/I1 \quad (XI)$$

La proporción molar de óxido de propileno no reaccionado (C en % en moles), referida a la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$15 \quad C = [(I1/3)+(I2/3)+(I3/3)]/[(I1/3)+(I2/3)+(I3/3)+I4] \times 100 \% \quad (XII)$$

y se encontraba en los ejemplos entre 97,8 y > 99,9 %.

20 Se determinó la media numérica M_n y la media ponderada M_w del peso molecular de los polímeros generados mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1- tetrahidrofurano como medio de elución" (sistema de GPC SECURITY de PSS Polymer Service, caudal 1,0 ml/min; columnas: 2xSS SDV linear M, 8x300 mm, 5 μ m; detector de RID). Se usaron a este respecto muestras de poliestireno de masa molar conocida para calibración.

25 Se determinó el índice de OH (índice de hidroxilo) de acuerdo con la norma DIN 53240-2, pero se usó *N*-metilpirrolidona en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se tituló con una solución etanólica de KOH 0,5 M (detección del punto final mediante potenciometría). Como sustancia de ensayo, sirvió aceite de ricino con un índice de OH establecido por certificado. Los datos de la unidad "mg/g" se refieren a mg de [KOH]/g de [polietercarbonatopoliol].

Se llevaron a cabo los siguientes ejemplos 1 a 5 con PET-1 como iniciador. Los datos de presión se refieren a la presión absoluta.

30 **Ejemplo 1: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa mediante la aplicación de una ligera corriente de Ar y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a presión reducida (5 kPa) y ligera corriente de Ar (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1.500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura en el reactor se redujo ligeramente. Se reajustó la temperatura a 130 °C y se mantuvo durante las etapas posteriores la presión en el reactor a 1.500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm). La aparición de una emisión de calor elevada de corta duración en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,06. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 20,1/79,9. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 5.756$ g/mol, $M_w = 13.076$ g/mol y una polidispersidad de 2,27. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 26,6 mg de KOH/g.

Ejemplo 2: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado bajo atmósfera de CO₂ y activado bajo atmósfera de CO₂

En un reactor de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa mediante la aplicación de una ligera corriente de CO₂ y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a presión reducida (5 kPa) y ligera corriente de CO₂ (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura en el reactor se redujo ligeramente. Se reajustó la temperatura a 130 °C y se mantuvo durante las etapas posteriores la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,07. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 20,5/79,5. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 6.730 g/mol, Mw = 15.686 g/mol y una polidispersidad de 2,33. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 25,1 mg de KOH/g.

20 **Ejemplo comparativo 3: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC no secado con CO₂ y no activado con CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa (absoluta) mediante la aplicación de una ligera corriente de Ar y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a ligero vacío (5 kPa) y ligera corriente de Ar (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 2500 kPa de argón. A continuación, se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se descargó la presión de argón y se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂. Se mantuvo durante las siguientes etapas la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,08. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 18,1/81,9. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 5.644 g/mol, Mw = 9.576 g/mol y una polidispersidad de 1,70. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 25,0 mg de KOH/g.

40 **Ejemplo comparativo 4: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado con CO₂ y no activado con CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa mediante la aplicación de una ligera corriente de CO₂ y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a vacío ligero (5 kPa) y ligera corriente de CO₂ (1500 rpm). A continuación, se redujo la presión a 0,5 kPa mediante la desconexión de la corriente de CO₂ [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 2500 kPa de argón. A continuación, se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se descargó la presión de argón y se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂. Se mantuvo durante las siguientes etapas la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,07. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 18,5/81,5. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 5.905 g/mol, Mw = 10.757 g/mol y una polidispersidad de 1,82. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 25,8 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 5: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC activado bajo atmósfera de CO₂ sin secado

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor, se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa y se calentó la mezcla a 130 °C con agitación (1500 rpm). Se aplicaron a presión tres veces 2500 kPa de Ar, se agitó durante 5 minutos y se descargó la sobrepresión (inertización del reactor). Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura del reactor se redujo ligeramente. Se reajustó la temperatura a 130 °C y se mantuvo durante las siguientes etapas la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. A continuación, se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción dio como resultado que en la mezcla de reacción está contenido todavía óxido de propileno no reaccionado. La selectividad g/e ascendía a 0,10. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 19,3/80,7. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 5.559 g/mol, Mw = 12.051 g/mol y una polidispersidad de 2,17. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 28,3 mg de KOH/g.

Tabla 1: Resumen de los resultados de los ejemplos 1 a 5

Ejemplo	Secado (etapa α)	Activación (etapa β)	g/e	e/f	Índice de OH (mg de KOH/g)
1	Sin CO ₂	Bajo CO ₂	0,06	20,1/79,9	26,6
2	Bajo CO ₂	Bajo CO ₂	0,07	20,5/79,5	25,1
3 (comp.)	Sin CO ₂	Sin CO ₂	0,08	18,1/81,9	25,0
4 (comp.)	Bajo CO ₂	Sin CO ₂	0,07	18,5/81,5	25,8
5 (comp.)	Inertización	Bajo CO ₂	0,10	19,3/80,7	28,3
Comp.: ejemplo comparativo					

La relación e/f es una medida de la eficacia de la incorporación de dióxido de carbono a la cadena polimérica: cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor es la proporción de dióxido de carbono en la mezcla de reacción que se incorpora al polímero. Una comparación del ejemplo 1 con el ejemplo comparativo 3 muestra que la activación (etapa β) bajo atmósfera de CO₂ conduce a una incorporación mayor de CO₂ y a una mejor selectividad (es decir, menor relación de carbonato cíclico a polietercarbonatopoliol). Igualmente, una comparación del ejemplo 2 con el ejemplo comparativo 4 muestra que la activación (etapa β) bajo atmósfera de CO₂ conduce a una mayor incorporación de CO₂. Una comparación del ejemplo 1 con el ejemplo 2 muestra que el secado (etapa α) bajo gas inerte (nitrógeno) causa una selectividad aún más mejorada (es decir, menor relación de carbonato cíclico a polietercarbonatopoliol). Una comparación de los ejemplos 1 y 2 con el ejemplo comparativo 5 muestra que, en una activación del catalizador de DMC en presencia de CO₂, un secado a presión reducida [etapa α] es ventajoso en comparación con una inertización del reactor, ya que en el caso del ejemplo comparativo 5 permanece desventajosamente una cantidad residual de óxido de propileno no reaccionado, así como en la mezcla de reacción resultante está contenido más carbonato cíclico y la incorporación de CO₂ es menor.

Los siguientes ejemplos 6 a 10 se llevaron a cabo con PET-2 como iniciador. Los datos de presión se refieren a la presión absoluta.

Ejemplo 6: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa mediante la aplicación de una ligera corriente de Ar y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a presión reducida (5 kPa) y ligera corriente de Ar (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura del reactor se redujo ligeramente. Se reajustó la temperatura a 130 °C y se mantuvo

durante las etapas siguientes la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm). La aparición de una emisión de calor elevada de corta duración en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (150 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,13. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 15,9/84,1. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 3.036 g/mol, Mw = 4.899 g/mol y una polidispersidad de 1,61. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 56,2 mg de KOH/g.

15 **Ejemplo 7: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado bajo atmósfera de CO₂ y activado bajo atmósfera de CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa mediante la aplicación de una ligera corriente de CO₂ y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a presión reducida (5 kPa) y ligera corriente de CO₂ (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura del reactor se redujo ligeramente. Se reguló posteriormente la temperatura a 130 °C y se mantuvo durante las etapas siguientes la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (150 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,14. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 15,0/85,0. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 3.187 g/mol, Mw = 4.770 g/mol y una polidispersidad de 1,50. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 56,9 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 8: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC sin secado con CO₂ y sin activación con CO₂

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa. A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa (absoluta) mediante la aplicación de una ligera corriente de Ar y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a ligero vacío (5 kPa) y ligera corriente de Ar (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 2500 kPa de argón. A continuación, se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se descargó la presión de argón y se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂. Se mantuvo durante las etapas siguientes la presión en el reactor a 1500 kPa mediante la dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,16. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 14,6/85,4. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 3.067 g/mol, Mw = 4.474 g/mol y una polidispersidad de 1,46. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 57,9 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo 9: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado con CO₂ y sin activación con CO₂

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa.

A continuación, se reguló la presión en el reactor a 5 kPa mediante la aplicación de una ligera corriente de CO₂ y la retirada simultánea del gas con una bomba. Se calentó el reactor a 130 °C y se agitó la mezcla durante 30 min a 130 °C a ligero vacío (5 kPa) y ligera corriente de CO₂ (1500 rpm). A continuación, se redujo la presión a 0,5 kPa mediante la desconexión de la corriente de CO₂ [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 2500 kPa de argón. A continuación, se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se descargó la presión de argón y se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂. Se mantuvo durante las etapas siguientes la presión a 1500 kPa en el reactor mediante la dosificación adicional de CO₂. Se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,15. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 12,2/87,8. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 3.180 g/mol, Mw = 5.116 g/mol y una polidispersidad de 1,61. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 55,5 mg de KOH/g.

20 Ejemplo comparativo 10: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC activado bajo atmósfera de CO₂ sin secado

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor, se redujo la presión en el reactor durante 5 minutos a 0,5 kPa y se calentó la mezcla a 130 °C con agitación (150 rpm). Se aplicaron a presión tres veces 2500 kPa de argón, se agitó durante 5 minutos y se descargó la sobrepresión [inertización del reactor]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, con lo que se redujo ligeramente la temperatura del reactor. Se reajustó la temperatura a 130 °C y se mantuvo durante las etapas posteriores la presión del reactor a 1500 kPa mediante dosificación posterior de CO₂. A continuación, se dosificaron 3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm) [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento posterior de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,17. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 10,6/89,4. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 3.048 g/mol, Mw = 5.704 g/mol y una polidispersidad de 1,87. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 57,2 mg de KOH/g.

Tabla 2: Resumen de los resultados de los ejemplos 6 a 10

Ejemplo	Secado (etapa α)	Activación (etapa β)	g/e	e/f	Índice de OH (mg de KOH/g)
6	Sin CO ₂	Bajo CO ₂	0,13	15,9/84,1	56,2
7	Bajo CO ₂	Bajo CO ₂	0,14	15,0/85,0	56,9
(comp.)	Sin CO ₂	Sin CO ₂	0,16	14,6/85,4	57,9
9 (comp.)	Bajo CO ₂	Sin CO ₂	0,15	12,2/87,8	55,5
10 (comp.)	Inertización	Bajo CO ₂	0,17	10,6/89,4	57,2
Comp.: Ejemplo comparativo					

La relación e/f es una medida de la eficacia de la incorporación de dióxido de carbono a la cadena polimérica: cuanto mayor es el valor de esta relación, mayor es la proporción de dióxido de carbono en la mezcla de reacción que se incorpora al polímero. Una comparación del ejemplo 6 con el ejemplo comparativo 8 muestra que la activación (etapa β) bajo atmósfera de CO₂ conduce a una incorporación mayor de CO₂. Igualmente, una comparación del ejemplo 7 con el ejemplo comparativo 9 muestra que la activación (etapa β) bajo atmósfera de CO₂ conduce a una mayor incorporación de CO₂. Una comparación del ejemplo 6 con el ejemplo 7 muestra que el secado (etapa α) bajo

gas inerte (nitrógeno) causa una selectividad aún más mejorada (es decir, menor relación de carbonato cíclico a polietercarbonatopoliol).

5 Una comparación de los ejemplos 6 y 7 con el ejemplo comparativo 10 muestra que, en una activación del catalizador de DMC en presencia de CO₂, un secado a presión reducida [etapa (α)] es ventajoso en comparación con una inertización del reactor, ya que en el caso del ejemplo comparativo 10 está contenido de modo desventajoso más carbonato cíclico en la mezcla de reacción resultante y la incorporación de CO₂ es menor.

El siguiente ejemplo 11 se llevó a cabo con PET-3 como iniciador. Los datos de presión se refieren a la presión absoluta.

10 **Ejemplo 11: Polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador de DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de eje hueco, se puso una mezcla de catalizador de DMC (23,6 mg) y PET-3 (12,6 g) y se agitó durante 30 min a 130 °C a ligero vacío (5 kPa) y ligera corriente de Ar (1500 rpm) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, con lo que se redujo ligeramente la temperatura del reactor. Se reajustó la temperatura a 130 °C y se mantuvo durante las etapas posteriores la presión del reactor a 1500 kPa mediante dosificación posterior de CO₂. Se dosificaron 1,3 g de óxido de propileno con la ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 rpm). A continuación, se dosificaron dos veces más 1,3 g de óxido de propileno con la ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción respectivamente durante 20 min (1500 rpm). La aparición de una emisión de calor elevada de corta duración en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Después de enfriar a 100 °C, se dosificaron con agitación otros 103,6 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción además (1500 rpm). En total, se agitó desde el inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante el enfriamiento del reactor en baño de hielo, se terminó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. No se observó un punto caliente durante la reacción [etapa (γ)]. El examen por espectroscopia de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno. La selectividad g/e ascendía a 0,18. La relación molar de grupos carbonato a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 21,2/78,8. El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular Mn= 5.460 g/mol, Mw = 14.320 g/mol y una polidispersidad de 2,62. El índice de OH de la mezcla obtenida era de 40,6 mg de KOH/g.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales, uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico, **caracterizado porque**
- 5 (α)
- (α1) se disponen en un reactor el catalizador de DMC y uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales,
- (α2) se conduce a través del reactor a una temperatura de 50 a 200 °C un gas inerte, una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se ajusta mediante retirada del gas inerte o del dióxido de carbono una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa en el reactor;
- 10 (β) se añade a la mezcla de la etapa (α) bajo atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo atmósfera de dióxido de carbono una cantidad parcial (referida a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en las etapas (β) y (γ)) de uno o varios óxidos de alquileo a temperaturas de 50 a 200 °C, y
- (γ) se dosifican uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la cantidad de uno o varios óxidos de alquileo usada en la etapa (β) asciende del 0,1 al 25,0 % en peso (referida a la cantidad de compuesto iniciador usada en la etapa (α)).
3. Procedimiento para la activación de catalizadores de DMC, **caracterizado porque**
- (α)
- (α1) se disponen en un reactor el catalizador de DMC y uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales,
- 20 (α2) se conduce a través del reactor a una temperatura de 50 a 200 °C un gas inerte, una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se ajusta mediante retirada del gas inerte o del dióxido de carbono una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa en el reactor;
- (β) se añade a la mezcla de la etapa (α) bajo atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono, o bajo atmósfera de dióxido de carbono puro, óxido de alquileo a temperaturas de 50 a 200 °C.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (α)
- (α1) se dispone el compuesto iniciador H-funcional o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores H-funcionales, y
- (α2) a la mezcla resultante de catalizador de DMC y uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales a una temperatura de 50 a 200 °C se conduce un gas inerte, una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono, y al mismo tiempo se ajusta mediante retirada del gas inerte o del dióxido de carbono una presión reducida (absoluta) de 1 a 80 kPa, y
- 30 añadiéndose el catalizador de cianuro bimetálico a la sustancia iniciadora H-funcional o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales en la etapa (α1) o inmediatamente a continuación en la etapa (α2).
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que se usa como gas inerte argón y/o nitrógeno.
- 35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en las etapas (β) y/o (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante
- (i) gasificación de la mezcla de reacción en el reactor desde abajo,
- (ii) uso de un agitador de eje hueco,
- 40 (iii) combinación de las dosificaciones según (i) y (ii) y/o
- (iv) gasificación a través de la superficie líquida mediante empleo de los correspondientes órganos de agitación configurados normalmente en varias etapas.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en las etapas (β) y/o (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante gasificación de la mezcla de reacción desde abajo en el reactor a través de una tubería de alimentación, a través de un anillo de gasificación o a través de una combinación de tubería de alimentación o anillo de gasificación con un agitador difusor de gas.
- 45

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que sobre el agitador difusor de gas hay dispuestos una o varias etapas de agitación sobre el eje agitador.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en las etapas (β) y/o (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante un agitador tubular o una turbina de pala inclinada con paletas huecas.
- 5 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las sustancias iniciadoras H-funcionales usadas se seleccionan de al menos uno del grupo compuesto por alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, policarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el monoglicérido o el diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos alquílicos C₁-C₂₄ que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las sustancias iniciadoras H-funcionales usadas se seleccionan de al menos uno del grupo compuesto 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, polieterpolioles difuncionales y trifuncionales, en los que el polieterpoliol está constituido por una sustancia iniciadora H-di- o -trifuncional y óxido de propileno o una sustancia iniciadora H-di- o -trifuncional, óxido de propileno y óxido de etileno y los polieterpolioles presentan un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.
- 15 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador de cianuro bimetalico usado contiene al menos un compuesto de cianuro bimetalico seleccionado del grupo compuesto por hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridiato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II).
- 20 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de cianuro bimetalico usado contiene adicionalmente al menos un ligando complejo organico seleccionado del grupo compuesto por éteres alifáticos, etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicolmono-*terc*-butiléter, dietilenglicolmono-*terc*-butiléter, tripropilenglicolmonometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.
- 25 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, que se lleva a cabo en un reactor tubular, un tanque agitado o un reactor de bucle.
- 30 15. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se lleva a cabo en un tanque agitado, un reactor tubular o un reactor de bucle y porque en la etapa (γ) durante la reacción se dosifican continuamente uno o varios compuestos iniciadores H-funcionales al tanque agitado.