

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 093**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/00** (2006.01)

**C08G 64/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2012 E 12735153 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 2734571**

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

30 Prioridad:

**18.07.2011 EP 11174406**

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

**24.02.2016**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 561 093 T3**

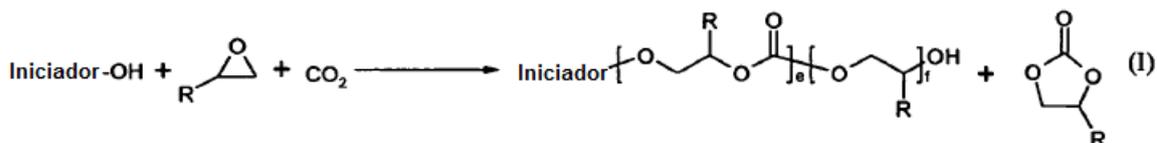
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono, en presencia de al menos un catalizador de cianuro de metal doble (DMC), en el que el catalizador de cianuro de metal doble contiene un componente de formación de complejos seleccionado del grupo constituido por policarbonatodiol, polietercarbonatopoliol, polietilenglicoldiol y poli(tetrametileneterdiol).

La preparación de polietercarbonatopolioles por reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia o ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) se ha investigado profundamente desde hace más de 40 años (por ejemplo, Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción, por ejemplo, con el uso de un compuesto iniciador con funcionalidad H, está representada esquemáticamente en el esquema (I), representando R un radical orgánico, tal como, alquilo, alquilarilo o arilo, que en cada caso puede comprender también heteroátomos tal como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y representando e y f un número entero, y entendiéndose el producto mostrado aquí en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliol únicamente de modo que los bloques con la estructura mostrada, en principio, se pueden repetir en el polietercarbonatopoliol obtenido, pero el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no están restringidos 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 invernadero, tal como el CO<sub>2</sub>, en un polímero. Como producto adicional, verdaderamente producto secundario, se genera el carbonato cíclico mostrado en la fórmula (I) (por ejemplo carbonato de propileno para R = CH<sub>3</sub>).



Como activación, en el sentido de la invención, se designa una etapa en la que se añade una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC y a continuación se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo, en la que debido a una reacción química exotérmica posterior se observa una producción de calor, lo que puede dar lugar a un máximo de temperatura ("hotspot" (punto caliente)), así como, debido a la reacción de óxido de alquileo y dado el caso CO<sub>2</sub>, una caída de presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC, hasta la aparición del aumento de la temperatura. En general, la etapa de activación puede estar precedida por una etapa para secar el catalizador de DMC y dado el caso el iniciador a temperatura elevada y/o presión reducida, en la que esta etapa de secado no forma parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

La formación de copolímeros a partir de epóxidos (por ejemplo, óxido de propileno) y dióxido de carbono se conoce desde hace algún tiempo. De este modo, el documento US 4500704, por ejemplo, describe la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno usando catalizadores de DMC. En este caso, por ejemplo, se convirtió un 71 % del óxido de propileno en un reactor, comenzando a partir de una sustancia iniciadora y 12,3 g de óxido de propileno (212 mmol) y a una presión de dióxido de carbono de 48 bar (4,8 MPa), después de 48 horas a 35 °C. De los 150,5 mmol de óxido de propileno convertidos, reaccionaron 27 mmol (18 %) para dar el producto secundario generalmente no deseado carbonato de propileno.

El documento US 6762278 B2 se refiere al objetivo de proporcionar catalizadores de cianuro de múltiples metales cristalinos, que en la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono llevarán a una mejora en la incorporación de dióxido de carbono. El documento US 6762278 B2 divulga catalizadores de cianuro de múltiples metales que presentan un contenido de partículas en forma de plaquita de al menos un 30 % en peso y que pueden contener como compuesto de complejación orgánico, entre otros, polieteralcoholes, que se forman mediante poliadición de epóxidos a alcoholes.

Era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles que presente una selectividad favorable (es decir una proporción baja de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonato lineal).

Sorprendentemente, se ha descubierto que el objetivo mencionado anteriormente se consigue mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador de DMC, caracterizado porque el catalizador de cianuro de metal doble contiene al menos un componente de formación de complejos seleccionado del grupo constituido por policarbonatodiol, polietercarbonatopoliol, polietilenglicoldiol y

poli(tetrametileneterdiol).

Es objeto de una forma de realización preferente de la invención un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolios a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador de DMC, caracterizado porque el catalizador de DMC contiene al menos un componente de formación de complejos seleccionado del grupo constituido por policarbonatodiol, polietercarbonatopoliol, polietilenglicoldiol y poli(tetrametileneterdiol), en el que

( $\alpha$ ) se disponen previamente la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, y dado el caso se retiran agua y/u otros compuestos volátiles por temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), en el que se añade el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado,

( $\beta$ ) para la activación, se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileno usada en las etapas ( $\beta$ ) y ( $\gamma$ )) de uno o varios óxidos de alquileno a la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileno dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, y esperándose en cada caso entonces el máximo de temperatura ("hotspot") producido debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de presión en el reactor, y pudiendo tener lugar también varias veces la etapa ( $\beta$ ) para la activación,

( $\gamma$ ) se dosifican de manera continua ("copolimerización") uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono a la mezcla que resulta de la etapa ( $\beta$ ), pudiendo ser los óxidos de alquileno usados para la copolimerización iguales o distintos de los óxidos de alquileno usados en la etapa ( $\beta$ ).

En la etapa de activación (etapa ( $\beta$ )) se añade una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC, observándose debido a una reacción química exotérmica posterior un máximo de temperatura ("hotspot") y/o una caída de presión en el reactor. En la etapa de activación del procedimiento de acuerdo con la invención, la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno también puede contener uno o varios aditivos A) y se puede mezclar el catalizador de DMC con uno o varios aditivos A) y dado el caso con una o varias sales metálicas. La etapa de procedimiento de activación es el periodo de tiempo desde la adición al catalizador de DMC de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, hasta el punto caliente. En general, la etapa de activación puede estar precedida por una etapa para secar el catalizador de DMC, dado el caso uno o varios aditivos A) y dado el caso una o varias sales metálicas y dado el caso el iniciador mediante temperatura elevada y/o presión reducida, no formando esta etapa de secado parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

En general, para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse óxidos de alquileno (epóxidos) con 2 - 24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileno con 2 - 24 átomos de carbono se trata, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, 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 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epiclorohidrina, glicidol, y derivados de glicidol, tal como, por ejemplo, metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-etilhexil-glicidil éter, alilglicidil éter, metacrilato de glicidilo así como alquiloxisilanos con funcionalidad epóxido, tal como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano y 3-glicidiloxi-propiltriisopropoxisilano. Preferentemente, se usan óxido de etileno y/o óxido de propileno, en particular óxido de propileno, como óxidos de alquileno en la etapa (i).

Como **sustancia iniciadora con funcionalidad H** adecuada, pueden usarse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Grupos activos con átomos de H activos para la alcoxilación son, por ejemplo, -OH, -NH<sub>2</sub> (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO<sub>2</sub>H, siendo preferente -OH y -NH<sub>2</sub> y siendo particularmente preferente -OH. Por ejemplo, como sustancia iniciadora con funcionalidad H, se usan uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por alcoholes mono- o polihidroxiados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioliolios, poliesterpolioliolios, polietercarbonatopolioliolios, policarbonatopolioliolios, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo, las denominadas Jeffamine<sup>®</sup> de Huntsman, tal como, por ejemplo, D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los productos correspondientes de BASF, tal como por ejemplo, polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo, polyTHF<sup>®</sup> de BASF, tal como por ejemplo, polyTHF<sup>®</sup> 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranaminas (producto BASF politetrahidrofuranamina 1700), polietertioles, poliacrilatopolioliolios, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di y/o triglicéridos de ácidos grasos químicamente modificados, y ésteres de ácidos grasos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>

que contienen, de media, al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos grasos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> que contienen, de media, al menos 2 grupos OH por molécula, se trata de productos comerciales tal como Lupranol Balance<sup>®</sup> (empresa BASF AG), tipos de Merginol<sup>®</sup> (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol<sup>®</sup> (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos de Soyol<sup>®</sup>TM (empresa USSC Co.).

Como compuestos iniciadores monofuncionales pueden usarse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Como tioles monofuncionales pueden usarse: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se mencionan: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos, tal como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Alcoholes polihidroxiados adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes dihidroxilados (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tal como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)ciclohexano (tal como, por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol); alcoholes trihidroxilados (tal como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tal como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tal como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con diferentes cantidades de  $\epsilon$ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden seleccionar de la clase de sustancias de polieterpolioles, en particular los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Se prefieren polieterpolioles sintetizados a partir de unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con un porcentaje de un 35 a un 100 % de unidades de óxido de propileno, en particular preferentemente con un porcentaje de un 50 a un 100 % de unidades de óxido de propileno. En este sentido puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente o copolímeros de bloque o alternantes de óxido de etileno y óxido de propileno. Los polieterpolioles adecuados sintetizados a partir de unidades de repetición de óxido de propileno y/u óxido de etileno son, por ejemplo, los polioles Desmofen<sup>®</sup>, Acclaim<sup>®</sup>, Arcol<sup>®</sup>, Baycoll<sup>®</sup>, Bayfill<sup>®</sup>, Bayflex<sup>®</sup>, Baygal<sup>®</sup>, PET<sup>®</sup> y polieterpolioles de Bayer MaterialScience AG (tal como, por ejemplo, Desmofen<sup>®</sup> 3600Z, Desmofen<sup>®</sup> 1900U, Acclaim<sup>®</sup> Polyol 2200, Acclaim<sup>®</sup> Polyol 40001, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1004, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1010, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1030, Arcol<sup>®</sup> Polyol 1070, Baycoll<sup>®</sup> BD 1110, Bayfill<sup>®</sup> VPPU 0789, Baygal<sup>®</sup> K55, PET<sup>®</sup> 1004, Polyether<sup>®</sup> S180). Otros óxidos de homo-poli-etileno adecuados son, por ejemplo, las marcas Pluriol<sup>®</sup> E de BASF SE, óxidos de homo-propileno adecuados son, por ejemplo, las marcas Pluriol<sup>®</sup> P de BASF SE, y copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son, por ejemplo, las marcas Pluronic<sup>®</sup> PE o Pluriol<sup>®</sup> RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden seleccionar de la clase de sustancias de poliésterpolioles, en particular los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Se usan poliésteres al menos difuncionales como poliésterpolioles. Preferentemente, los poliésterpolioles consisten en unidades de ácido y alcohol alternantes. Se usan como componentes ácidos, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Se usan como componentes de alcohol, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan polieterpolioles divalentes o polivalentes como componente de alcohol, se obtienen poliéstereterpolioles, que pueden servir asimismo como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Preferentemente, se usan polieterpolioles con un Mn = 150 a 2000 g/mol para la preparación de los poliéstereterpolioles.

Además, se pueden usar policarbonatodiolos (tal como, por ejemplo, policarbonatodiolos) como sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500, que se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes di- y/o polifuncionales o poliésterpolioles o polieterpolioles. Se pueden encontrar ejemplos de policarbonatopolioles, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177. Se pueden usar los tipos de Desmofen<sup>®</sup> C de Bayer MaterialScience AG, por ejemplo, como policarbonatodiolos, tal como, por ejemplo, Desmofen<sup>®</sup> C 1100 o Desmofen<sup>®</sup> C 2200.

En una forma de realización adicional de la invención, se pueden usar polietercarbonatopoliolios como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular, se pueden usar polietercarbonatopoliolios que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención descrito aquí de acuerdo con la etapa (i) o la etapa (ii) o la etapa (iii). Para este fin, se preparan estos polietercarbonatopoliolios usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H por adelantado en una etapa de reacción separada.

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

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



en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Ejemplos de alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) con  $\epsilon$ -caprolactona, por ejemplo, productos de reacción de trimetilolpropano con  $\epsilon$ -caprolactona, productos de reacción de glicerol con  $\epsilon$ -caprolactona así como productos de reacción de pentaeritritol con  $\epsilon$ -caprolactona. Además, preferentemente se usan agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolioliolios sintetizados a partir de unidades de repetición de poli(óxido de alquileo), como sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

20 En particular preferentemente en el caso de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropan-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polieterpolioliolios di- y trifuncionales, en los que el polieterpolioliol se sintetiza a partir de una sustancia iniciadora di- o tri-con funcionalidad H y óxido de propileno o a partir de una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional, óxido de propileno y óxido de etileno. Preferentemente, los polieterpolioliolios tienen un peso molecular promedio en número Mn en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3, y en particular un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 3000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

30 La preparación de los polietercarbonatopoliolios tiene lugar por adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Por "funcionalidad H" se entiende en el sentido de la invención el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula de compuesto iniciador.

35 Los catalizadores de DMC para su uso en la homopolimerización de epóxidos son conocidos, en principio, a partir del estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores de DMC, que se describen, por ejemplo, en los documentos 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649, tienen una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y permiten la preparación de polieterpolioliolios a concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que la separación del catalizador del producto acabado, en general, ya no es necesaria. Los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que, además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también comprenden un poliéter que tiene un peso molecular promedio en número de más de 500 g/mol, son un ejemplo típico.

Los catalizadores de DMC se obtienen,

(a) haciéndose reaccionar en la primera etapa una solución acuosa de una sal de metal con la solución acuosa de una sal de cianuro de metal en presencia de uno o varios ligandos de complejo orgánicos, por ejemplo, un éter o alcohol,

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

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

(d) secándose a continuación el sólido obtenido, dado el caso tras pulverización, a temperaturas de, en general, de 20 a 120 °C y a presiones de, en general, 0,1 mbar (0,01 kPa) a presión normal (1013 mbar (101,3 kPa)),

y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble (segunda etapa) uno o varios ligandos de complejo orgánicos, preferentemente en exceso (con relación al compuesto de cianuro de metal doble), y al menos un componente de formación de complejos, caracterizado porque el componente de formación de complejos se selecciona de al menos uno del grupo constituido por policarbonatodiol, polietercarbonatopolioliol, poli(etilenglicoldiol) y poli(tetrametileneterdiol).

Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores de DMC son los productos de reacción

de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro de metal solubles en agua.

5 Por ejemplo, se mezclan una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro de metal, tal como, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio, y a continuación, se añaden dimetoxietano (glima) o *terc*-butanol (preferentemente en exceso, con relación al hexacianocobaltato de cinc) así como policarbonatodiol, polietercarbonatopoliol, polietilenglicoldiol o poli(tetrametileneterdiol) a la suspensión formada.

Preferentemente, las sales metálicas adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble tienen la fórmula general (III),



10 en la que

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

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

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

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

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (IV)



20 en la que

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

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

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

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

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (V),



en la que

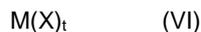
30 M se selecciona de los cationes metálicos  $Mo^{4+}$ ,  $V^{4+}$  y  $W^{4+}$

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

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

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

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (VI),



en la que

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

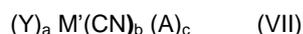
X es uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

45 Ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También se pueden usar mezclas de diferentes sales metálicas.

Preferentemente, las sales de cianuro metálicas adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble tienen la fórmula general (VII),

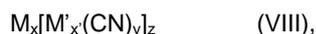


en la que

- 5 M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V), siendo M' preferentemente uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),  
 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo constituido por metal alcalino (es decir, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>) y metal alcalinotérreo (es decir, Be<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>),  
 10 A se selecciona de uno o varios aniones del grupo constituido por haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y  
 a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores para a, b y c de modo que se asegure la electroneutralidad de la sal de cianuro de metal; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6;  
 15 c preferentemente tiene el valor 0.

Ejemplos de sales de cianuro de metal adecuadas son 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.

- 20 Los compuestos preferentes de cianuro de metal doble que están contenidos en los catalizadores de DMC son compuestos de la fórmula general (VIII)



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

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

- 25 x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de modo que se asegure la electroneutralidad del compuesto de cianuro de metal doble.

Preferentemente,

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

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

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

- 30 Ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble a) adecuados son hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 a 66). El hexacianocobaltato (III) de cinc se usa en particular preferentemente.

- 35 Los ligandos de complejo orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase, en particular, columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP- A 743 093 y WO-A 97/40086. Por ejemplo, los compuestos orgánicos solubles en agua que tienen heteroátomos, tal como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble se usan como ligandos de complejo orgánicos. Los ligandos de complejo orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres,  
 40 ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Los ligandos de complejo orgánicos particularmente preferentes son éteres alifáticos (tal como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tal como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), y compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como grupos hidroxilo alifáticos (tal como, por ejemplo, éter mono-terc-butílico de etilenglicol, éter mono-terc-butílico de dietilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos de complejo orgánicos más altamente preferentes se  
 45 seleccionan de uno o varios compuestos del grupo constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, éter mono-terc-butílico de etilenglicol y 3-metil-3-oxetano-metanol.

- 50 En el sentido de la invención, se usan uno o varios componentes de formación de complejos de las clases de compuestos de policarbonatodiolos, polietercarbonatopolioles, polietilenglicoldiolos y poli(tetrametilenerdiol) en la preparación de los catalizadores de DMC. En una forma de realización preferente, se usa como componente de formación de complejos:

A) poli(tetrametilenerdiol) con una masa molar de 500 a 5000 g/mol, en particular preferentemente de 550 a 1500 g/mol,

- 55 B) polietilenglicoldiol con una masa molar de 500 a 2500 g/mol, en particular preferentemente de 600 a 1500 g/mol,

C) polietercarbonatopolio con una masa molar de 500 a 5000 g/mol, en particular preferentemente de 1000 a

3000 g/mol, y/o

D) policarbonatodiol con una masa molar de 500 a 5000 g/mol, en particular preferentemente de 1000 a 3000 g/mol.

5 Poli(tetrametileneterdioles) A) en el sentido de la invención son polieterpolioles a base de tetrametileneterglicol, también denominado politetrahidrofurano (PTHF) o polioxiobutilenglicol. Estos poli(tetrametileneterdioles) presentan una funcionalidad hidroxilo de dos, es decir contienen dos grupos OH por molécula. Se pueden preparar, por ejemplo, por polimerización catiónica de tetrahidrofurano (THF) con la ayuda de catalizadores. A este respecto como catalizadores se usan o bien catalizadores preformados, o bien se preparan los catalizadores *in situ* en la mezcla de reacción. Esto se realiza produciendo iones oxonio en el medio de reacción con la ayuda de ácidos de Lewis fuertes (por ejemplo, tricloruro de boro, cloruro de aluminio, tetracloruro de estaño, pentacloruro de antimonio, cloruro de hierro (III) o pentafluoruro de fósforo) o por medio de ácidos de Brønstedt fuertes (tales como ácido perclórico, ácido tetrafluorobórico, ácido fluorosulfónico, ácido clorosulfónico, ácido hexafluoroestánnico, ácido yódico o ácido hexafluoroantimónico (V)) y con la ayuda de compuestos reactivos conocidos como promotores (tales como óxidos de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, epoclorohidrina u óxido de butileno, oxetanos, ortoésteres, acetales,  $\alpha$ -haloéteres, haluros de bencilo, haluros de triarilmetilo, cloruros de ácido,  $\beta$ -lactonas, anhídridos de ácidos carboxílicos, cloruro de tionilo, oxiclорuro de fósforo o haluros de ácido sulfónico), iniciando los iones de oxonio la polimerización del THF.

A escala industrial, se puede producir PTHF en una única fase por polimerización de THF con agua, 1,4-butanodiol o con PTHF de bajo peso molecular como telógeno (reactivo de terminación de cadena) en catalizadores ácidos. Tanto los sistemas homogéneos, disueltos en el sistema de reacción, como los heterogéneos, es decir sistemas en gran parte no disueltos, son conocidos como catalizadores. Sin embargo, las conversiones de THF relativamente bajas que se logran sobre todo en la síntesis de PTHF de peso molecular de 650 a 3000 son desfavorables. En una producción a gran escala, se realizan predominantemente procedimientos de dos fases, en los que, por ejemplo, en primer lugar se polimeriza el THF a ésteres de politetrahidrofurano en presencia de ácido fluorosulfónico y a continuación se hidroliza a PTHF. Normalmente, se logran conversiones de THF mayores con esta forma de polimerización de THF que con los procedimientos de una única fase. Sobre todo, es ventajosa la polimerización de THF en presencia de anhídridos de ácido carboxílicos, tal como, por ejemplo, acetanhídrido, en presencia de catalizadores ácidos para formar diacetatos de PTHF y posterior transesterificación de los diacetatos de PTHF con, por ejemplo, metanol para formar PTHF y acetato de metilo. Dichos politetrahidrofuranos están comercialmente disponibles, por ejemplo, de BASF SE con el nombre comercial PolyTHF<sup>®</sup> o de INVISTA con el nombre comercial Terathane<sup>®</sup>.

Los polietilenglicoldioles B) en el sentido de la invención son polieterpolioles a base de una sustancia iniciadora con funcionalidad H con dos átomos de H activos para la alcoxilación así como de óxido de etileno. La preparación de dichos óxido de etileno-poliéterdioles puros, en general, tiene lugar por medio de polimerización de apertura de anillo de óxido de etileno (oxirano) con catalizadores. Los ácidos de Lewis (por ejemplo trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, dicloruro de cinc) o los compuestos básicos tal como compuestos de alquil-cinc o alquil- aluminio, carbonato de estroncio o calcio, amida de calcio, alcóxido de amida de calcio, hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, alcanolatos o fenolatos, por ejemplo, se usan con este fin como catalizadores. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se usa, por ejemplo, un alcohol dihidroxilado tal como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tal como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis(hidroximetil)ciclohexano (tal como por ejemplo, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol. Los procedimientos para la preparación de poliéteres de óxido de etileno son bien conocidos para el experto en la técnica y se describen en detalle, por ejemplo, en "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", volumen 14/2, Makromolekulare Stoffe, 4<sup>a</sup> edición, 1963, páginas 425-453, "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", volumen E20, Makromolekulare Stoffe, 4<sup>a</sup> edición, 1987, páginas 1367-1368 y "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", volumen 6, 2<sup>a</sup> edición, 1987, páginas 225-230 y 234-254.

50 Los polietercarbonatopolioles C) en el sentido de la invención se pueden obtener, por ejemplo, por reacción catalítica de óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H, por ejemplo por el procedimiento de acuerdo con la invención. Los polietercarbonatopolioles C) usados como componente de formación de complejos también se pueden preparar por otros procedimientos conocidos para el experto en la técnica, por ejemplo, por alcoholísis parcial de policarbonatopolioles con complejos de hidroxilo di- o tri-funcionales. Preferentemente, los polietercarbonatopolioles C) usados como el componente de formación de complejos tienen una funcionalidad hidroxilo media de 1 a 6, en particular preferentemente de 2 a 3, lo más preferentemente dos.

Los policarbonatodiolos D) en el sentido de la invención se pueden obtener, por ejemplo, por policondensación de compuestos de hidroxilo difuncionales (en general, compuestos bis-hidroxi tal como alcanodiolos o bisfenoles) con derivados de ácido carbónico, tal como, por ejemplo, fosgeno o compuestos bis[clorocarbonilo] (por ejemplo, de la fórmula Cl-C(=O)-O-CH<sub>2</sub>-O-C(=O)-Cl), diésteres de ácido carbónico (tal como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo) o urea. Los procedimientos para la preparación de policarbonatos son, en general, bien conocidos y se describen en detalle, por ejemplo, en "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", volumen E20,

Makromolekulare Stoffe, 4<sup>a</sup> edición, 1987, páginas 1443-1457, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", volumen A21, 5<sup>a</sup> edición, 1992, páginas 207-215 y "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", volumen 11, 2<sup>a</sup> edición, 1988, páginas 648-718. Los policarbonatodíoles alifáticos con una masa molar de 500 a 5000 g/mol, lo más preferentemente de 1000 a 3000 g/mol, se usan en particular preferentemente. Estos se obtienen, en general a partir de díoles no adyacentes por reacción con carbonato de diarilo, carbonato de dialquilo, dioxolanonas, fosgeno, ésteres de ácido bisclorofórmico o urea (véanse, por ejemplo el documento EP-A 292 772 y los documentos citados en el mismo). Los díoles no adyacentes adecuados son, en particular, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, bis-(6-hidroxihexil)éter, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-metil-1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-bis-hidroxi-metilciclohexano, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetrapropilenglicol, productos de alcoxilación de díoles con óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o tetrahidrofurano con masas molares de hasta 1000 g/mol, preferentemente 200-700 g/mol, y en casos más raros los díoles dímeros, que se pueden obtener reduciendo ambos grupos carboxilo de ácidos dímeros, que a su vez se pueden obtener por dimerización de ácidos grasos vegetales insaturados. Los díoles no adyacentes se pueden usar individualmente o en mezclas. La reacción se puede catalizar por bases o compuestos de metales de transición de manera conocida por el experto en la técnica.

El peso molecular promedio en número (denominado también masa molar) se calculó a partir del índice de OH determinado experimentalmente.

En la preparación de los catalizadores de DMC, las soluciones acuosas de la sal de metal (por ejemplo, cloruro de cinc), usadas en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en moles), con respecto a la sal de cianuro de metal, es decir, al menos una proporción molar de sal de metal con respecto a sal de cianuro de metal de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro de metal (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar preferentemente en presencia de los ligandos de complejo orgánicos (por ejemplo, terc-butanol) en la primera etapa, formándose una suspensión que comprende el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, sal de metal en exceso y el ligando de complejo orgánico. El ligando de complejo orgánico puede estar presente en la solución acuosa de la sal de metal y/o de la sal de cianuro de metal, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Se ha demostrado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal de metal y de la sal de cianuro de metal y el ligando de complejo orgánico con agitación enérgica. En el sentido de la invención, la suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación con al menos un componente de formación de complejos. El componente de formación de complejos se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para realizar la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) tiene lugar usando una boquilla de mezclado, en particular preferentemente usando un dispersor a chorro como se describe en el documento WO-A 01/39883.

El aislamiento del sólido (es decir, el precursor del catalizador de acuerdo con la invención) de la suspensión por técnicas conocidas, tal como centrifugación o filtración, tiene lugar en la segunda etapa.

En una variante de realización preferente, el sólido aislado se lava a continuación en una tercera etapa del procedimiento con una solución acuosa del ligando de complejo orgánico (por ejemplo, por resuspensión y posterior nuevo aislamiento por filtración o centrifugación). Los productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, por ejemplo, se pueden retirar del catalizador de este modo. La cantidad de ligando de complejo orgánico en la solución acuosa de lavado está preferentemente entre un 40 y un 80 % en peso, con respecto a la solución completa. Al menos un componente de formación de complejos, preferentemente en el intervalo entre un 0,5 y un 5 % en peso, con respecto a la solución completa, se añade en particular preferentemente a la solución acuosa de lavado en la tercera etapa.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. En una primera etapa de lavado (c-1), se usa una solución acuosa del alcohol insaturado para lavar (por ejemplo, por resuspensión y posterior nuevo aislamiento por filtración o centrifugación), para retirar productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, por ejemplo, del catalizador de acuerdo con la invención. La cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado está en particular preferentemente entre un 40 y un 80 % en peso, en relación con la solución completa de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado adicionales (c-2), se repite la primera etapa de lavado una o más veces, preferentemente de una a tres veces, o bien, preferentemente, se usa una solución no acuosa, tal como, por ejemplo, una mezcla o solución de alcohol insaturado y al menos un componente de formación de complejos (preferentemente en el intervalo entre un 0,5 y un 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (c-2)), como solución de lavado y se lava el sólido con ésta una o más veces, preferentemente de una a tres veces.

A continuación, el sólido aislado y dado el caso lavado se seca a temperaturas de, en general, 20 a 120 °C y a presiones de, en general, 0,1 mbar (0,01 kPa) a presión normal (1013 mbar (101,3 kPa)), después de pulverizarse.

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

Los polietercarbonatopoliolos que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de productos secundarios y se pueden procesar sin dificultad, en particular por reacción con di- y/o poliisocianatos, para formar poliuretanos, en particular espumas flexibles de poliuretanos. Los polietercarbonatopoliolos basados en un compuesto iniciador con funcionalidad H que tiene una funcionalidad de al menos 2 se usan preferentemente para aplicaciones con poliuretano. Los polietercarbonatopoliolos que se pueden obtener por el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar adicionalmente en aplicaciones tal como formulaciones de lavado y de agentes de limpieza, líquidos de perforación, aditivos de combustible, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procedimiento para papel o producción textil o formulaciones cosméticas. El experto en la técnica debe saber que, dependiendo del área de aplicación, los polietercarbonatopoliolos que se van a usar deben cumplir con determinadas propiedades de material, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, polidispersidad, funcionalidad y/o valor de hidroxilos.

Para la producción de espumas flexibles de poliuretano, se hacen reaccionar los componentes de reacción por el procedimiento de una única fase conocido *per se*, en el que a menudo se usa equipo mecánico, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 355 000. Se describen detalles del equipo de procesamiento, que también es adecuado de acuerdo con la invención, en *Kunststoff-Handbuch*, volumen VII, editado por Vieweg y Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1993, por ejemplo en las páginas 139 a 265. Las espumas flexibles de poliuretano se pueden producir como espumas moldeadas o en bloque. Las espumas flexibles de poliuretano se usan, por ejemplo, en tapicería de muebles, incrustaciones de material textil, colchones, asientos de automóvil, reposacabezas, reposabrazos, esponjas y elementos estructurales.

## 20 Ejemplos

Se determinó el índice de OH (índice de hidroxilo) siguiendo la norma DIN 53240-2, pero usándose piridina en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se realizó la valoración con KOH etanólico 0,5 molar (detección del punto final por potenciometría). Como sustancia de prueba funcionó aceite de ricino con un índice de OH certificado. El dato de la unidad en "mg/g" se refiere a mg de [KOH]/g de [polietercarbonatopoliol],

25 El porcentaje de CO<sub>2</sub> incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante así como el porcentaje de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopoliol se determinó por medio de RMN de <sup>1</sup>H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulso zg30, tiempo de espera dl: 10 s, 64 barridos). Se disolvió la muestra en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en RMN de <sup>1</sup>H (con respecto a TMS = 0 ppm) son como sigue:

30 resonancia de carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) a 4,5 ppm, carbonato que resulta del dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias a de 5,1 a 4,8 ppm), PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpolioliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado como molécula iniciadora con una resonancia a de 1,6 a 1,52 ppm.

El porcentaje molar del carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula de acuerdo con la fórmula (XI) como sigue, usándose las siguientes abreviaturas:

35 F(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)  
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliol y un átomo de H para carbonato cíclico  
 F(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO libre, sin reaccionar  
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para polieterpolioliol  
 40 F(1,6-1,52) = área de la resonancia a de 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador)

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

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

45 El porcentaje en peso (en % en peso) del carbonato unido a polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (X),

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

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

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

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

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

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

en la que el valor para N se calcula de acuerdo con la fórmula (XI).

10 Para calcular la composición relativa para el componente del polímero (constituido por polieterpoliol, que se sintetizó a partir del iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación teniendo lugar en condiciones libres de CO<sub>2</sub>, y polietercarbonatopoliol, sintetizado a partir del iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación teniendo lugar en presencia de CO<sub>2</sub> y durante la copolimerización) a partir de valores de la composición de la mezcla de reacción, los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico y óxido de propileno sin reaccionar dado el caso presente) se eliminaron para el cálculo. El porcentaje en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en un porcentaje en peso de dióxido de carbono usando el factor F=44/(44+58). El dato del contenido de CO<sub>2</sub> en el polietercarbonatopoliol ("CO<sub>2</sub> incorporado", véanse los siguientes ejemplos y la tabla 1) está normalizado a la proporción de molécula de polietercarbonatopoliol formada en la copolimerización y dado el caso en las etapas de activación en presencia de CO<sub>2</sub> (es decir, la proporción de molécula de polietercarbonatopoliol que resulta del iniciador (1,8-octanodiol) y de la reacción del iniciador con epóxido, que se añadió en condiciones libres de CO<sub>2</sub>, no se tomó en consideración aquí).

Componente de formación de complejos usado

- K-1: polipropilenglicol difuncional con una masa molar de 1000 g/mol
- K-2: poli(tetrametileneterdiol) con una masa molar de 650 g/mol
- K-3: polietilenglicoldiol con una masa molar de 1000 g/mol
- 25 K-4: policarbonatodiol con una masa molar de 2000 g/mol, a base de 1,6-hexanodiol como compuesto de hidroxilo difuncional
- K-5: policarbonatodiol con una masa molar de 2000 g/mol, a base de una mezcla de 71,4 partes en peso de 1,4-butanodiol y 28,6 partes en peso de 1,6-hexanodiol como compuestos de hidroxilo difuncionales
- 30 K-6: polietercarbonatopoliol trifuncional con una masa molar de 3000 g/mol y un contenido de CO<sub>2</sub> de un 14 % en peso, obtenido por copolimerización catalizada con DMC de óxido de propileno y CO<sub>2</sub>

En el caso de la masa molar se trata del peso molecular promedio en número, que se calculó a partir del índice de OH determinado experimentalmente.

Ejemplo 1 (comparación): Catalizador Cat-1

35 Se preparó el catalizador con un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.  
Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C en un reactor de bucle que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre (diámetro de 0,7 mm). Se añadió una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor a chorro fue de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación se hizo circular la dispersión formada durante 60 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g del componente de formación de complejos K-1 y después se hizo circular la dispersión durante 80 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de vacío a presión con área de superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y a continuación se lavó con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de componente de formación de complejos K-1. Se prensó mecánicamente la torta del filtro lavada entre dos cintas de papel de filtro y a continuación se secó durante 2 h a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 0,05 bar (0,005 MPa) (absoluta).

**Ejemplo 2: Catalizador Cat-2**

50 Se preparó el catalizador usando un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.  
Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C en un reactor de bucle que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre (diámetro de 0,7 mm). Se añadió una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor a chorro fue de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación se hizo circular la dispersión formada durante 60 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g del componente de formación de complejos K-2 y después se hizo circular la dispersión durante

80 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa).

Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de vacío a presión con área de superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y a continuación se lavó con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de componente de formación de complejos K-2. Se prensó mecánicamente la torta del filtro lavada entre dos cintas de papel de filtro y a continuación se secó durante 2 h a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 0,05 bar (0,005 MPa) (absoluta).

### Ejemplo 3: Catalizador Cat-3

Se preparó el catalizador usando un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C en un reactor de bucle que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre (diámetro de 0,7 mm). Se añadió una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor a chorro fue de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación se hizo circular la dispersión formada durante 60 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g del componente de formación de complejos K-3 y después se hizo circular la dispersión durante 80 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa).

Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de vacío a presión con área de superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y a continuación se lavó con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de componente de formación de complejos K-3. Se prensó mecánicamente la torta del filtro lavada entre dos cintas de papel de filtro y a continuación se secó durante 2 h a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 0,05 bar (0,005 MPa) (absoluta).

### Ejemplo 4: Catalizador Cat-4

Se preparó el catalizador usando un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C en un reactor de bucle que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre (diámetro de 0,7 mm). Se añadió una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor a chorro fue de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación se hizo circular la dispersión formada durante 60 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g del componente de formación de complejos K-4 y después se hizo circular la dispersión durante 80 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa).

Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de vacío a presión con área de superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y a continuación se lavó con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de componente de formación de complejos K-4. Se prensó mecánicamente la torta del filtro lavada entre dos cintas de papel de filtro y a continuación se secó durante 2 h a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 0,05 bar (0,005 MPa) (absoluta).

### Ejemplo 5: Catalizador Cat-5

Se preparó el catalizador usando un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C en un reactor de bucle que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre (diámetro de 0,7 mm). Se añadió una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor a chorro fue de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación se hizo circular la dispersión formada durante 60 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g del componente de formación de complejos K-5 y después se hizo circular la dispersión durante 80 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa).

Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de vacío a presión con área de superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y a continuación se lavó con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de componente de formación de complejos K-5. Se prensó mecánicamente la torta del filtro lavada entre dos cintas de papel de filtro y a continuación se secó durante 2 h a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 0,05 bar (0,005 MPa) (absoluta).

### Ejemplo 6: Catalizador Cat-6

Se preparó el catalizador usando un aparato de acuerdo con la Figura 4 del documento WO-A 01/39883.

Se hizo circular una solución de 258 g de cloruro de cinc en 937 g de agua destilada y 135 g de terc-butanol a 50 °C en un reactor de bucle que contiene un dispersor a chorro de acuerdo con la Figura 2 del documento WO-A 01/39883 con un calibre (diámetro de 0,7 mm). Se añadió una solución de 26 g de hexacianocobaltato de potasio (0,078 mol) en 332 g de agua destilada. La caída de presión en el dispersor a chorro fue de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación se hizo circular la dispersión formada durante 60 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa). A continuación, se añadió una mezcla de 5,7 g de terc-butanol, 159 g de agua destilada y 27,6 g del componente de formación de complejos K-6 y después se hizo circular la dispersión durante 80 min a 50 °C, con una caída de presión en el dispersor a chorro de 2,5 bar (0,25 MPa).

Se filtraron 230 g de la dispersión obtenida en un filtro de vacío a presión con área de superficie de filtro de 20 cm<sup>3</sup> y a continuación se lavó con una mezcla de 82 g de terc-butanol, 42,3 g de agua destilada y 1,7 g de componente de

formación de complejos K-6. Se prensó mecánicamente la torta del filtro lavada entre dos cintas de papel de filtro y a continuación se secó durante 2 h a 60 °C a alto vacío a aproximadamente 0,05 bar (0,005 MPa) (absoluta).

#### Instrucciones generales para la preparación de un polietercarbonatopoliol:

5 Se disponen 141 mg de catalizador de DMC seco seleccionado de uno de Cat-1 a Cat-6 (véase la tabla 1) y 51 g de  
 1,8-octanodiol seco (iniciador) en un reactor de presión de 1 l con un dispositivo de dosificación de gas. Se calentó el  
 reactor hasta 130 °C y se volvió inerte por presurización repetida de nitrógeno hasta aproximadamente 5 bar (0,5  
 MPa) y posterior liberación de presión hasta aproximadamente 1 bar (0,1 MPa). Se realizó este procedimiento tres  
 veces. Se introdujeron 25 g de óxido de propileno (PO) en el reactor a 130 °C en ausencia de CO<sub>2</sub>, es decir cero bar  
 de CO<sub>2</sub>. Se probó el inicio de la reacción por un máximo de temperatura ("hotspot") y por una caída de presión hasta  
 10 la presión de partida (aproximadamente 1 bar (0,1 MPa)). Después de la primera caída de presión, se dosificaron  
 rápidamente 20 g de PO seguido de 19 g de PO, dando como resultado de nuevo de cada vez un máximo de  
 temperatura y una caída de presión. Después de presurizar el reactor con 50 bar (0,5 MPa) de CO<sub>2</sub>, se dosificaron  
 rápidamente 50 g de PO, dando como resultado un máximo de temperatura después de un tiempo de espera  
 15 **[tiempo 1]**. Después de este tiempo del máximo de temperatura, la presión global en el reactor tendió a disminuir.  
 Se controló la presión en el reactor de modo que se mantuvo constante la presión en la presión superior 1 mediante  
 la introducción regular de CO<sub>2</sub>. Después de la activación del óxido de propileno restante (435 g), se bombeó en el  
 reactor de forma continua a una tasa de aproximadamente 1,8 g/min, mientras que se redujo la temperatura hasta  
 105 °C en incrementos de 5 °C cada cinco minutos. Al completar la adición de PO, se continuó con la agitación  
 (1500 rpm) durante 60 minutos adicionales a 105 °C y a la presión de 50 bar (5 MPa). La composición de la mezcla  
 20 de reacción obtenida en cada caso se muestra en la tabla 1.

Se puede observar a partir de la tabla 1 que en la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de una sustancia  
 iniciadora con funcionalidad H, óxido de propileno y dióxido de carbono, se mejora la selectividad en favor del  
 producto lineal cuando se usa un catalizador de DMC que comprende un componente de formación de complejos en  
 el sentido de la presente invención.

25

Tabla 1: Resultados de preparación de polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Catalizador	Tiempo 1 [min]	Incorporación de CO <sub>2</sub> [% en peso]	Selectividad cíclico/lineal	Índice de OH [mg de KOH/g]
<b>7*</b>	Cat-1	33	19,9	0,21	67,2
<b>8</b>	Cat-2	70	20,2	0,16	67,0
<b>9</b>	Cat-3	90	19,6	0,18	66,5
<b>10</b>	Cat-4	110	20,3	0,13	66,9
<b>11</b>	Cat-5	63	20,2	0,16	65,0
<b>12</b>	Cat-6	<u>31</u>	<u>21,7</u>	<u>0,17</u>	<u>65,0</u>
* = ejemplo comparativo.					

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono, en presencia de un catalizador de DMC, **caracterizado porque** el catalizador de DMC contiene al menos un componente de formación de complejos seleccionado del grupo constituido por policarbonatodiol, polietercarbonatopolíol, polietilenglicoldiol y poli(tetrametileneterdiol).
- 5
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**
- ( $\alpha$ ) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
- 10 ( $\beta$ ) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en las etapas ( $\beta$ ) y ( $\gamma$ )) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa ( $\alpha$ ), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, y esperándose en cada caso entonces el máximo de temperatura ("hotspot") producido debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de presión en el reactor, y pudiendo tener lugar también varias veces
- 15 la etapa ( $\beta$ ) para la activación,
- ( $\gamma$ ) se añaden uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla que resulta de la etapa ( $\beta$ ), pudiendo ser los óxidos de alquileo usados en la etapa ( $\gamma$ ) iguales o distintos de los óxidos de alquileo usados en la etapa ( $\beta$ ).
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador de DMC contiene como componente de formación de complejos poli(tetrametileneterdiol) con una masa molar de 500 a 5000 g/mol.
- 20
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador de DMC contiene como componente de formación de complejos polietilenglicoldiol con una masa molar de 500 a 2500 g/mol.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador de DMC contiene como componente de formación de complejos polietercarbonatopolíol con una masa molar de 500 a 5000 g/mol.
- 25
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador de DMC contiene como componente de formación de complejos polietercarbonatopolíol con una masa molar de 1000 a 3000 g/mol.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el catalizador de DMC contiene como componente de formación de complejos policarbonatodiol con una masa molar de 500 a 5000 g/mol.
- 30
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se obtiene el catalizador de DMC usado
- (a) al hacer reaccionar en la primera etapa una solución acuosa de una sal de metal con la solución acuosa de una sal de cianuro de metal en presencia de uno o varios ligandos de complejo orgánicos,
- (b) separando en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida a partir de (a) mediante técnicas conocidas,
- 35 (c) lavando, dado el caso, en una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico,
- (d) secando a continuación el sólido obtenido a temperaturas de 20 - 120 °C y a presiones de 0,1 mbar (0,01 kPa) a 1013 mbar (101,3 kPa),
- 40 **caracterizado porque** en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble (segunda etapa) se añaden uno o varios ligandos de complejo orgánicos y al menos un componente de formación de complejos, **caracterizado porque** el componente de formación de complejos se selecciona de al menos uno del grupo constituido por policarbonatodiol, polietercarbonatopolíol, polietilenglicoldiol y poli(tetrametileneterdiol).