

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 873**

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: **11.10.2011 E 11767260 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2627692**

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

30 Prioridad:

14.10.2010 EP 10187625

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

11.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 576 873 T3

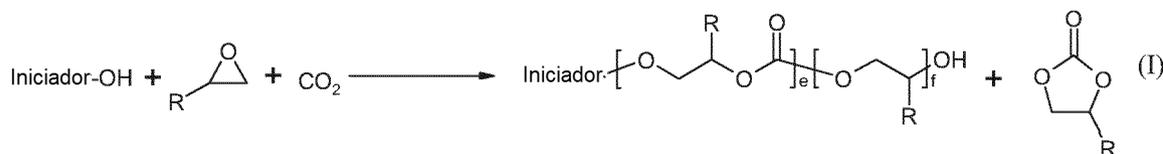
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol a partir de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alqueno (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia al menos de un catalizador de cianuro de metal doble, realizándose la preparación de los polietercarbonatopoliol en un reactor tubular.

La preparación de polietercarbonatopoliol mediante adición catalítica de óxidos de alqueno (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciador) se ha estudiado desde hace más de 40 años de manera intensiva (Inoue *et al*, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción está representada en el esquema (I) de manera esquemática, en el que R representa un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como por ejemplo O, S, Si, etc., y en el que e y f representan un número entero, y en el que debe entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliol únicamente de modo que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliol obtenido, sin embargo puede variar el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador y no está limitado al polietercarbonatopoliol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero como dióxido de carbono (CO₂) en un polímero. Como producto adicional se produce el carbonato cíclico mostrado en la fórmula (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno).



La formación de copolímeros a partir de epóxidos (por ejemplo óxido de propileno) y dióxido de carbono se conoce desde hace tiempo. Así describe por ejemplo el documento US 4500704 la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de propileno usando catalizadores DMC. En el caso del procedimiento se trata de un procedimiento discontinuo, es decir el catalizador y la cantidad completa de óxido de propileno se introducen antes del inicio de la reacción y se solicita antes del calentamiento con dióxido de carbono. Mediante el llenado del autoclave con la cantidad total de epóxido resulta sin embargo el inconveniente de que se dispone una gran cantidad de óxido de propileno que en el caso de una homo-polimerización puede conducir a la liberación de aproximadamente 1400 kJ/kg de polímero. Las altas cantidades de calor de este tipo pueden controlarse en un recipiente agitador sólo difícilmente y conlleva con esto inconvenientes por motivos de un funcionamiento seguro.

Por un modo de procedimiento discontinuo en el sentido de esta invención se entiende que todos los productos de partida, o sea epóxido(s), eventualmente sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H y dióxido de carbono, se introducen en el reactor antes del inicio de la reacción. En el contexto de esta invención se entiende por un modo de procedimiento semicontinuo que al menos una de las sustancias mencionadas anteriormente se alimenta al reactor durante un cierto espacio de tiempo.

El documento WO-A 2006/103213 describe a modo de ejemplo un procedimiento de tipo semicontinuo, donde se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H y el catalizador y allí se secan. Tras la activación del catalizador mediante adición de una cantidad parcial del óxido de propileno se dosifica óxido de propileno adicional continuamente en el reactor y se ajusta la presión de CO₂ deseada. La adición continua de óxido de propileno considera entre otras cosas un concepto de seguridad mejorado. Un inconveniente de este modo de procedimiento en relación con un autoclave o recipiente agitador es sin embargo que dependiendo del volumen de reactor, el nivel de llenado del reactor, las propiedades de la fase líquida, la composición de la fase gaseosa y otros parámetros con una presión ajustada previamente y una temperatura ajustada previamente se obtiene una cantidad variable de dióxido de carbono en el reactor. Esto significa que durante la reacción es distinta la cantidad disponible de dióxido de carbono con presión constante y temperatura constante, dependiendo de los parámetros mencionados anteriormente. Estos parámetros influyen por regla general sobre las propiedades del producto. Además ha de esperarse que con este concepto de procedimiento de acuerdo con la divulgación del documento WO-A 2008/092767, los catalizadores DMC con sustancias iniciadoras con funcionalidad H de bajo peso molecular (tal como por ejemplo agua, propilenglicol, glicerina) presentan un comportamiento de reacción muy malo, o no muestran reacción. Dado que las sustancias iniciadoras de bajo peso molecular actúan de manera inhibitoria, no pueden usarse o sólo con dificultad éstos en particular en procedimientos discontinuos o semicontinuos, en los que se dispone toda la cantidad de sustancia iniciadora con funcionalidad H.

El documento WO-A 2008/092767 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol mediante adición de óxidos de alqueno y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con funcionalidad H usando

- 5 catalizadores DMC, en el que se disponen en el reactor una o varias sustancias iniciadoras de peso molecular superior (por ejemplo poli(óxido de propileno) de masa molar 460 g/mol) y se dosifican una o varias sustancias iniciadoras de bajo peso molecular (por ejemplo monopropilenglicol; masa molar 76 g/mol; véase el ejemplo 1) así como óxido de alquileno durante la reacción de manera continua en el reactor. De acuerdo con el documento WO-A 2008/092767, la cantidad del dióxido de carbono incorporado en el polímero depende de la presión de CO₂ en el reactor, teniendo como consecuencia una presión de CO₂ más alta una incorporación superior de dióxido de carbono en el polímero. Esto tiene los inconvenientes de que son necesarios aparatos de alta presión caros en su adquisición para la preparación a escala industrial de polietercarbonatopolioles y al mismo tiempo debido al volumen de gas relativamente grande debe proporcionarse un concepto de seguridad costoso.
- 10 Otro inconveniente de los procedimientos de tipo discontinuo o procedimientos de tipo semicontinuo dados a conocer en el estado de la técnica es el hecho de que el catalizador debe activarse en primer lugar (véase por ejemplo el documento WO-A 2008/092767; ejemplo 1), lo que va unido desventajosamente a una etapa adicional y origina con ello costes adicionales.
- 15 Otro inconveniente de un recipiente agitador es la proporción desfavorablemente baja de la superficie con respecto al volumen, que conduce a que el calor que se libera mediante la polimerización (> 1000 kJ/kg de polímero) pueda descargarse a través de la superficie del reactor de manera sólo poco eficaz, lo que puede repercutir desventajosamente en un control de la temperatura de la reacción. Si se realiza la descarga de calor por medio de intercambiadores de calor externos o que se encuentran en el interior, esto tiene el inconveniente de que la adquisición de un intercambiador de calor conduce a una suma de inversión más alta para la instalación y con ello a costes más altos. Si no se ajusta una descarga de calor suficiente y con ello una temperatura óptima de la mezcla de reacción, esto puede conducir a una selectividad desfavorable de la reacción o pérdida de la actividad del catalizador. Además, mediante la temperatura demasiado alta puede descomponerse tanto el producto como también puede desactivarse el catalizador de manera irreversible. Si la descarga de calor de un reactor con recipiente agitador no es suficiente, no puede aprovecharse completamente la velocidad de reacción alta posible de los catalizadores DMC altamente activos, es decir tiene lugar una limitación de las velocidades de reacción máximas debido a la potencia de descarga de calor limitada de estos tipos de reactor, estando limitados con respecto a esto por regla general también reactores con intercambiadores de calor que se encuentran en el interior como también con intercambiadores de calor externos. La consecuencia es que la reacción puede conducirse sólo hasta una determinada velocidad de dosificación de óxido de alquileno a temperatura constante, aunque debido a la alta actividad del catalizador DMC podría conseguirse una velocidad de dosificación de óxido de alquileno más alta. Otro inconveniente básico de un procedimiento semicontinuo o discontinuo consiste en que para la extracción de productos debe interrumpirse el procedimiento y por tanto resulta una pérdida de tiempo.
- 20 Una reacción continua de óxidos de alquileno y CO₂ puede tener lugar en un reactor de mezclado completo (recipiente agitador continuo) o en un reactor continuo sin mezclado completo. Los reactores continuos con mezclado completo se caracterizan en general por los mismos inconvenientes que los recipientes agitadores de funcionamiento discontinuo o semi-continuo.
- 25 El documento WO-A 2007/135154 divulga una unidad de reacción con varias capas dispuestas de manera paralela una sobre otra A, B, que están microestructuradas de manera que cada capa presenta una multiplicidad de canales dispuestos de manera paralela uno con respecto a otro, que forman desde un lado de la placa hasta el lado opuesto de la misma una vía de flujo continua. Ésta puede usarse para la preparación de polieterpolioles a partir de uno o varios óxidos de alquileno y eventualmente dióxido de carbono y uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H. Para posibilitar una producción a escala industrial (*world-scale*), debe realizarse un denominado aumento del número de microrreactores “*numbering-up*”, lo que conduce debido al gasto de regulación técnica a una producción no rentable. Con el uso de un catalizador heterogéneo suspendido, por ejemplo de un catalizador DMC que corresponde al procedimiento de la presente invención, han de esperarse sin embargo problemas con respecto a la sedimentación del catalizador en el microrreactor y las placas dispuestas de manera paralela, lo que conduciría a obstrucciones en un procedimiento de funcionamiento continuo.
- 30 Por tanto era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles que no presentara los inconvenientes mencionados anteriormente y en el que pudiera controlarse bien la temperatura de la reacción de manera sencilla.
- 35 Sorprendentemente se encontró ahora que un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de uno o varios óxidos de alquileno y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia al menos de un catalizador DMC, caracterizado porque la adición se realiza en un reactor tubular, consigue el objetivo anteriormente mencionado.
- 40 El reactor tubular en el sentido de la invención presenta en general una proporción de la longitud del tubo L con respecto al diámetro del tubo d_R de $L / d_R > 50$ y preferentemente está libre de varias capas dispuestas de manera paralela una sobre otra, que eventualmente están microestructuradas, de manera que cada capa presenta una multiplicidad de canales dispuestos de manera paralela uno con respecto a otro, que forman desde un lado de la placa hasta el lado opuesto de la misma una vía de flujo continua.
- 45
- 50
- 55

La realización de la adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia al menos de un catalizador DMC en un reactor tubular tiene la ventaja de que se realiza una disipación de calor eficaz. No se determinaron los problemas con respecto a la deposición del catalizador DMC en el reactor tubular de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. Mediante el buen control de la temperatura de la reacción puede evitarse por consiguiente también que mediante una temperatura demasiado alta se descomponga el polietercarbonatopoliol ya formado y/o se desactive el catalizador DMC (eventualmente de manera irreversible).

Además se encontró sorprendentemente que en el procedimiento de acuerdo con la reivindicación pueden usarse catalizadores DMC sin etapas de activación precedentes (en presencia o ausencia de dióxido de carbono). Esto tiene la ventaja de que en comparación con un procedimiento discontinuo o semi-continuo en recipientes agitadores puede suprimirse una etapa de activación del catalizador DMC previa, que requiere tiempo y de costes altos. Sin embargo, en principio es también posible activar en una etapa dispuesta previamente el catalizador DMC en primer lugar y después usarlo en el procedimiento de acuerdo con la invención. La etapa dispuesta previamente para la activación del catalizador DMC puede realizarse en una primera sección parcial del reactor tubular o sin embargo puede realizarse en un reactor conectado previamente, que puede ser incluso a su vez un reactor tubular o un recipiente agitador.

Como activación del catalizador DMC se designa una etapa, en la que se añade una cantidad parcial del óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC y entonces se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo, observándose debido a una reacción química exotérmica siguiente una punta de temperatura ("hotspot") y/o una caída de la presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el intervalo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta el hotspot. En general puede estar dispuesta previamente a la etapa de activación una etapa para el secado del catalizador DMC y eventualmente del iniciador mediante temperatura elevada y/o presión reducida, no siendo esta etapa de secado parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

En una forma de realización preferente se trata de un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia al menos de un catalizador DMC, caracterizado porque la adición se realiza en un reactor tubular, en el que

(i) se suspende el catalizador DMC en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
 (ii) se reúne la suspensión de (i) con uno o varios óxidos de alquileo y con 1.000 kPa a 20.000 kPa, preferentemente de 1.500 kPa a 18.000 kPa, de manera especialmente preferente de 2.000 kPa a 12.000 kPa de dióxido de carbono y
 (iii) se lleva a reacción la mezcla que resulta de (ii) en un reactor tubular a una temperatura de 80 °C a 150 °C, preferentemente de 90 °C a 135 °C y preferentemente a una presión de reacción de 1.000 kPa a 20.000 kPa, de manera especialmente preferente de 1.500 kPa a 18.000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 2.000 kPa a 12.000 kPa.

Por presión de reacción se entiende la presión en el reactor tubular (etapa iii). Esta presión puede controlarse por ejemplo debido a que para un aumento de la presión se introduce dióxido de carbono adicional en el reactor tubular o se produce una reducción de la presión por medio de una válvula en el reactor tubular.

En la etapa (ii) puede realizarse la reunión de los componentes individuales al mismo tiempo o sucesivamente ante de la adición al reactor tubular o en el reactor tubular; por una "reunión sucesiva" de los componentes individuales se entiende que

(ii-1) se reúne la suspensión de (i) en primer lugar en una primera mezcladora con uno o varios óxidos de alquileo y a continuación se reúne en una segunda mezcladora con 1.000 kPa a 20.000 kPa, preferentemente de 1.500 kPa a 18.000 kPa, de manera especialmente preferente de 2.000 kPa a 12.000 kPa de dióxido de carbono o

(ii-2) se reúne la suspensión de (i) en primer lugar en una primera mezcladora con 1.000 kPa a 20.000 kPa, preferentemente de 1.500 kPa a 18.000 kPa, de manera especialmente preferente de 2.000 kPa a 12.000 kPa de dióxido de carbono y a continuación se reúne en una segunda mezcladora con uno o varios óxidos de alquileo.

La etapa (ii) puede realizarse a una temperatura de 5 °C a 50 °C. Mediante esto se consigue que debido a la temperatura relativamente baja no se inicie ninguna polimerización en la mezcladora.

En el caso del reactor tubular se trata por ejemplo de un tubo calentado. Una posible forma de realización se muestra esquemáticamente en la figura 1. En este caso está dotado el reactor tubular de un revestimiento de refrigeración, conduciéndose a través de una entrada (A1) o salida (A2) un líquido portador de calor para la regulación de la temperatura. Los productos de partida, es decir la mezcla que resulta de la etapa (ii) de catalizador DMC (E), una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H (D), uno o varios óxidos de alquileo (B) y dióxido de carbono (C) se alimentan continuamente al reactor tubular (G) en un extremo (entrada) y el producto resultante (F) (esencialmente polietercarbonatopoliol) se extrae continuamente en el otro extremo del reactor tubular (salida).

Las alimentaciones a las mezcladoras o al reactor tubular pueden calentarse preferentemente, de modo que pueden usarse también sustancias iniciadoras con funcionalidad H sólidas o altamente viscosas.

El reactor tubular se fabrica preferentemente de acero inoxidable, sin embargo es posible igualmente que puedan usarse también otros materiales, siempre que el material sea compatible en cuanto a los productos de partida/productos, presiones, etc.

El reactor tubular puede estar constituido o bien por una pieza de tubo continua o por al menos dos tubos ensamblados, por ejemplo también con propiedades distintas tal como diámetro interno distinto. El diámetro interno del reactor tubular puede ser igual o distinto a lo largo de toda la longitud. El diámetro interno del reactor tubular asciende preferentemente a de 1,1 mm a 500 mm. Por ejemplo, una primera pieza parcial del reactor tubular es más delgada que la segunda pieza parcial. Esto tiene la ventaja de que en el inicio del reactor tubular consigue el calor de reacción mediante la proporción más favorable de superficie / volumen un mejor intercambio de calor. Preferentemente, el reactor tubular presenta a lo largo del primer 20 % al 60 % de su longitud un diámetro interno del reactor tubular de 1,1 mm a < 100 mm y a lo largo del segundo 80 % al 40 % de su longitud un diámetro interno del reactor tubular de 100 mm a 500 mm, preferentemente de 100 mm a 250 mm.

Preferentemente, de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se ajustan en el reactor tubular tiempos de permanencia promedio de 0,5 minutos a 6 horas, preferentemente de 1 minuto a 4 horas, de manera especialmente preferente de 1 minuto a 60 minutos. El tiempo de permanencia promedio puede determinarse a partir de la proporción entre el flujo volumétrico y el volumen de reactor, resultando este último del diámetro interno del tubo o de los tubos y la longitud del tubo o la longitud de las secciones de tubo individuales. Con tiempos de permanencia demasiado cortos es en general incompleta la conversión y un tiempo de permanencia demasiado largo es en general desventajoso en relación al rendimiento de espacio-tiempo y con ello se hace menos rentable el procedimiento.

Es ventajoso ajustar el flujo volumétrico de modo que se ajuste un perfil de flujo turbulento (número adimensional de Reynolds mayor de 2300).

Si el reactor está constituido por al menos dos tubos ensamblados, entonces es posible ajustar éstos a temperaturas distintas (por ejemplo mediante calentamiento o enfriamiento).

En principio es también posible tener varios sitios de adición a lo largo del reactor tubular, de modo que pueda añadirse en distintos sitios del reactor óxido de alquileo o una mezcla de varios óxidos de alquileo y sustancias iniciadoras con funcionalidad H o una mezcla de sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Mediante esto es posible generar copolímeros de bloque.

Preferentemente puede hacerse funcionar un reactor tubular con un diámetro interno de 1,1 mm a 250 mm sin módulos. Preferentemente puede contener un reactor tubular con un diámetro interno de > 250 mm a 500 mm una o varias mezcladoras estáticas o una combinación de mezcladoras estáticas e intercambiadores de calor (por ejemplo instalaciones de refrigeración).

Es ventajoso cuando todo el volumen del reactor tubular está relleno con líquido/suspensión. De manera óptima es este líquido o esta suspensión de una sola fase con respecto a los líquidos para garantizar un intercambio de sustancia especialmente bueno. Esto se consigue en general mediante la temperatura y la presión indicadas en la etapa (iii).

Durante el procedimiento se bombean preferentemente catalizador DMC seco y molido (por ejemplo armario de secado a vacío a 100 °C y 90 kPa), sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono continuamente por un tubo o varios tubos, encontrándose el dióxido de carbono líquido para permitir una mejor miscibilidad de los componentes. Las proporciones molares de los componentes de reacción varían dependiendo del polímero deseado.

Preferentemente se añade el catalizador DMC secado como suspensión en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Las concentraciones típicas del catalizador DMC en la suspensión de catalizador se encuentran entre el 0,1 - 50 % en peso, preferentemente el 0,1 - 25 % en peso y de manera especialmente preferente el 0,1 - 10 % en peso con respecto a suspensión de catalizador compuesta de catalizador DMC y sustancias iniciadoras con funcionalidad H. La suspensión será en cualquier caso de manera que siga pudiéndose transportar con bombas convencionales (por ejemplo bombas de membrana).

Es ventajoso moler el catalizador DMC antes de su uso hasta obtener un determinado tamaño de partícula. Han resultado practicable partículas inferiores a 100 µm. En principio son aún mejor los tamaños de partícula aún más pequeños para evitar obstrucciones.

Una construcción de ensayo esquemática para una forma de realización preferente se muestra en la figura 2. Desde el recipiente agitado 1 se bombea la suspensión que está constituida por una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H y catalizador DMC molido así como secado por medio de una bomba (por ejemplo una bomba de membrana) a una mezcladora 2 (por ejemplo una mezcladora en cascada). El óxido de alquileo (por ejemplo óxido

de propileno) del recipiente **3** se transporta por medio de una bomba (por ejemplo una bomba de HPLC) hacia la mezcladora **2**. En la mezcladora **2** se realiza un mezclado a una temperatura de 5 °C a 50 °C, preferentemente de 10 °C a 45 °C, no llevando aún a reacción la mezcla resultante. Este flujo de mezcla se conduce a la mezcladora **4** (por ejemplo una mezcladora en cascada) donde se mezcla ésta a una temperatura de 5 °C a 50 °C, preferentemente de 10 °C a 45 °C con dióxido de carbono. Tampoco a este respecto se llega aún a la reacción. El dióxido de carbono se transporta desde un recipiente **5** (por ejemplo una botella de gas con tubo ascensional) por medio de una bomba (por ejemplo una bomba de HPLC). La mezcla de reacción se conduce desde **4** hacia el reactor tubular **6**. El reactor tubular se lleva a una temperatura de 80 °C a 150 °C, preferentemente de 90 °C a 135 °C (preferentemente mediante un intercambiador de calor o un baño de aceite que puede termostatizarse) y preferentemente se ajusta a una presión de reacción de 1.000 kPa a 20.000 kPa, de manera especialmente preferente de 1.500 kPa a 18.000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 2.000 kPa a 12.000 kPa, realizándose la verdadera reacción (es decir la adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia al menos de un catalizador DMC). El reactor tubular se ajusta para el mantenimiento constante de la presión necesaria para el dióxido de carbono supercrítico mediante la válvula de retención de presión **7**. El producto producido (polietercarbonatopoliol) se recoge en el recipiente **8**.

En principio son concebibles mezcladoras distintas en las posiciones **2** y **4**. Por ejemplo son adecuadas las mezcladoras mencionadas en el documento WO-A 2007/135154, en particular mezcladoras de división-recombinación, tales como por ejemplo la "mezcladora en cascada 2S" usada en el ejemplo de realización de la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH. Estas mezcladoras de división-recombinación se caracterizan por etapas de separación y combinación recurrentes de flujos. En cada una de estas etapas se duplica el número de laminillas sucesivamente y debido a ello se reduce a la mitad el espesor de laminillas y la vía de difusión. El mezclado puede realizarse también en el tubo por medio de boquillas o mezcladoras con módulos móviles, de rotación.

Mediante la temperatura de reacción indicada en el reactor tubular se consigue por una parte una velocidad de reacción suficientemente alta y una conversión de reacción alta, lo que contribuye a acortar los tiempos de permanencia en el reactor y a obtener los productos libres de productos de partida (conversión completa), por otra parte se evitan posiblemente reacciones secundarias perturbadoras, en particular una descomposición del producto (esencialmente polietercarbonatopoliol) que se produce a temperatura demasiado alta o un empeoramiento de la selectividad (es decir proporción creciente de carbonato cíclico tal como por ejemplo carbonato de propileno en el producto).

Si se hace funcionar el reactor tubular a la presión de reacción indicada, esto tiene la ventaja de que los productos de partida se encuentran líquidos también a temperatura elevada. Además, una alta presión produce una velocidad de reacción más alta y una conversión más alta y se mejora el mezclado de los reactivos.

Los polietercarbonatopoliolos obtenidos de acuerdo con la invención pueden presentar en general una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 2 a 8, de manera especialmente preferente de 2 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10.000 g/mol y de manera especialmente preferente a de 500 a 6.000 g/mol.

Generalmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención óxidos de alquileo (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata por ejemplo de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que está constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de 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 epoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epoclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol tal como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo así como alquiloxisilanos con funcionalidad epóxido, tales como por ejemplo 3-glicidiloxi-propiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente se usan como óxidos de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como sustancia iniciadora con funcionalidad H adecuada pueden usarse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación. Los grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son por ejemplo -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, prefiriéndose -OH y -NH₂, prefiriéndose especialmente -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona por ejemplo uno o varios compuestos del grupo que está constituido por agua, alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas monovalentes o polivalentes, tioles polivalentes, ácidos carboxílicos, aminoalcoholes, ácidos aminocarboxílicos, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpoliols, poliesterpoliols, poliestereterpoliols, polietercarbonatopoliols, policarbonatopoliols, polietileniminas, polieteraminas (por ejemplo las denominadas Jeffamine[®] de Huntsman, tales como por ejemplo D-

230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o productos correspondientes de BASF, tales como por ejemplo polieteramina D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahidrofuranos (por ejemplo poliTHF[®] de BASF, tales como por ejemplo poliTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahidrofuranoaminas (producto de BASF politetrahidrofuranoamina 1700), polietertioles, poli(acrilato)polioles, aceite de ricino, el mono o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos y ésteres de ácidos alquil(C₁-C₂₄)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos alquil(C₁-C₂₄)-graso que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance[®] (empresa BASF SE), tipos Merginol[®] (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos Sovermol[®] (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos Soyol[®]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-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. 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 tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Los 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-butanodiol, 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)-ciclohexanos (tal como por ejemplo 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxilados (tales como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tales como por ejemplo pentaeritritol); polialcoholes (tales como por ejemplo sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites con funcionalidad hidroxil, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con distintas cantidades de ε-caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los polieterpolioles, en particular aquéllas con un peso molecular Mn en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Se prefieren polieterpolioles que están constituidos por unidades de óxido de etileno y óxido de propileno que se repiten, preferentemente con una proporción de 35 % al 100 % de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con una proporción del 50 % al 100 % de unidades de óxido de propileno. Según esto puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradientes, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno. Los polieterpolioles adecuados, constituidos por unidades de óxido de propileno y/o de óxido de etileno que se repiten son por ejemplo los polioles Desmophen[®], Acclaim[®], Arcol[®], Baycoll[®], Bayfill[®], Bayflex[®], Baygal[®], PET[®] y Polyether[®] de Bayer MaterialScience AG (tales como por ejemplo Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] polioliol 2200, Acclaim[®] polioliol 4000I, Arcol[®] polioliol 1004, Arcol[®] polioliol 1010, Arcol[®] polioliol 1030, Arcol[®] polioliol 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Otros homo-poli(óxidos de etileno) adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol[®] E de BASF SE, los homo-poli(óxidos de propileno) adecuados son por ejemplo las marcas Pluriol[®] P de BASF SE, los copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son por ejemplo las marcas Pluronic[®] PE o Pluriol[®] RPE de BASF SE.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los poliesterpolioles, en particular aquéllos con un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como poliesterpolioles se usan al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles están constituidos por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácido se usan por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adipico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se usan 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, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxiados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Preferentemente se usan polieterpolioles con Mn = 150 a 2000 g/mol para la preparación de los poliestereterpolioles.

Además pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H policarbonatodíoles, en particular aquéllos con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500, que se preparan por ejemplo mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliésterpolíoles o polieterpolíoles. Ejemplos para policarbonatos se encuentran por ejemplo en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo pueden usarse como policarbonatodíoles los tipos Desmophen® C de Bayer MaterialScience AG, tales como por ejemplo Desmophen® C 1100 o Desmophen® C 2200.

En otra forma de realización de la invención pueden usarse polietercarbonatopolíoles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular se usan polietercarbonatopolíoles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito en el presente documento. Estos polietercarbonatopolíoles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan previamente para ello en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H presentan en general 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 de manera individual o como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son alcoholes de 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. Si los alcoholes a 20 °C son sólidos o altamente viscosos, entonces es ventajoso calentar las alimentaciones al reactor tubular. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (II) con ϵ -caprolactona, por ejemplo productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, productos de reacción de glicerina con ϵ -caprolactona, así como productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Además preferentemente se usan como sustancias iniciadoras con funcionalidad H agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polieterpolíoles, constituidos por unidades de poli(óxido de alquileno) que se repiten.

De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que está constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, polieterpolíoles di- y trifuncionales, estando constituido el polieterpolíol por una sustancia iniciadora con funcionalidad di- o tri-H y óxido de propileno o una sustancia iniciadora con funcionalidad di- o tri-H, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polieterpolíoles tienen preferentemente un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3 y en particular un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 3.000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de los polietercarbonatopolíoles se realiza mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Por "con funcionalidad H" se entiende en el sentido de la invención el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula del compuesto iniciador.

Los catalizadores DMC se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores DMC, que se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y permiten la preparación de polieterpolíoles con concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que ya no es necesaria en general una separación del catalizador del producto fabricado. Un ejemplo típico son los catalizadores DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que contienen 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) aún un poliéter con un peso molecular promediado en número mayor de 500 g/mol.

Es también posible usar los catalizadores DMC alcalinos dados a conocer en el número de solicitud EP 10163170.3.

Las sales metálicas libres de cianuro adecuadas para la preparación de compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (III),



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+} , preferentemente es M Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

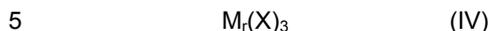
X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato,

carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

o las sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (IV),



en la que

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

X son uno o varios (es decir distintos) 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;

10 r es 2, cuando es X = sulfato, carbonato u oxalatos y

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

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



15 en la que

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

X son uno o varios (es decir distintos) 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;

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

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

o las sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VI),



en la que

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

X son uno o varios (es decir distintos) 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 es X = sulfato, carbonato u oxalato y

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

Ejemplos de sales metálicas libres de cianuro adecuadas con cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). Pueden usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

35 Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (VII)



en la que

40 M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que está 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), preferentemente es M' uno o varios cationes metálicos del grupo que está 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 que está constituido por metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

45 A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que está constituido por haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato o nitrato y

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

50 Ejemplos de sales de cianuro metálico adecuadas son hexacianocobaltato(III) de potasio, hexaciano-ferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexaciano-cobaltato(III) de litio.

Los compuestos de cianuro de metal doble preferentes, que están contenidos en los catalizadores DMC de acuerdo con la invención, son compuestos de fórmula general (VIII)



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

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

x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de modo que se dé la electroneutralidad del compuestos de cianuro de metal doble.

Preferentemente es

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

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

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

Ejemplos de compuestos de haluro 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 pueden deducirse por ejemplo del documentos US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). De manera especialmente preferente se usa hexacianocobaltato(III) de cinc.

Los ligandos de complejo orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores DMC se han dado a conocer 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 como ligandos de complejo orgánicos se usan compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble. Los ligandos de complejo orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Los ligandos de complejo orgánicos especialmente preferentes son éteres alifáticos (tal como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como también grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos de complejo orgánicos más preferentes se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

Opcionalmente se usan en la preparación de los catalizadores DMC de acuerdo con la invención uno o varios componentes formadores de complejo de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitano, polialquilenglicolglicidiléter, poli(acrilamida), poli(acrilamid-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes polihidroxilados, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o compuestos tensioactivos iónicos o compuestos de superficie límite activa iónicos.

Preferentemente se usan en la preparación de los catalizadores DMC de acuerdo con la invención en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc) en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en mol con respecto a la sal de cianuro metálico), o sea se hace reaccionar al menos una proporción molar de sal metálica libre de cianuro con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00, y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), de modo que se forma una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica libre de cianuro en exceso y el ligando de complejo orgánico. El ligando de complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal metálica libre de cianuro y/o de la sal de cianuro metálico, o éste se añade directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica libre de cianuro y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejo orgánico con fuerte agitación. Opcionalmente se trata la suspensión formada en al primera etapa a continuación con un componente formador de complejo adicional. El componente formador de complejo se usa a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para la realización de la primera etapa (es decir la preparación de la suspensión) se realiza usando una boquilla mezcladora, de manera especialmente preferente usando un dispositivo dispersante de chorro tal como se ha descrito en el documento WO-A 01/39883.

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

5 En una variante de realización preferente para la preparación del catalizador se lava el sólido aislado a continuación en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando de complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación). De esta manera pueden separarse por ejemplo los productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador de acuerdo con la invención. Preferentemente se encuentra la cantidad del ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa entre el 40 % y el 80 % en peso, con respecto a la solución total.

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

10 Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Para ello puede repetirse por ejemplo el primer proceso de lavado. Sin embargo se prefiere usar soluciones no acuosas para otros procesos de lavado, por ejemplo una mezcla del ligando de complejo orgánico y otro componente formador de complejo.

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

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

20 Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono, con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado, en el polietercarbonatopoliol, dado que es ventajoso un exceso de dióxido de carbono de manera condicionada por la inactividad de reacción de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse por la presión de reacción o por el flujo volumétrico. Como presión de reacción ha resultado ventajoso el intervalo de 1.000 kPa a 20.000 kPa, de manera especialmente preferente de 1.500 kPa a 18.000 kPa, de manera muy especialmente preferente de 2.000 kPa a 12.000 kPa para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos. Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado además que la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos se realiza ventajosamente a de 80 °C a 150 °C, preferentemente de 90 °C a 135 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 80 °C (por ejemplo 50 °C), entonces queda paralizada la reacción. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta mucho la cantidad de productos secundarios indeseados. Además es ventajoso que el CO₂ se encuentre en la elección de la presión y la temperatura a ser posible en el estado líquido y/o súper-crítico.

Ejemplos

30 El promedio en peso y en número del peso molecular de los polímeros producidos se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel". A este respecto se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración.

35 El índice de OH se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo piridina en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se tituló con KOH etanólico 0,5 molar (identificación del punto final por medio de potenciometría). Como sustancia de prueba actuó aceite de ricino con índice de OH determinado mediante certificado. La indicación de la unidad en "mg/g" se refiere a mg de [KOH]/g de [polietercarbonatopoliol].

40 La proporción de CO₂ incorporado, en el polietercarbonatopoliol resultante así como la proporción de carbonato de propileno (carbonato cíclico) con respecto a polietercarbonatopoliol se determinaron por medio de RMN-¹H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulso zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el RMN-¹H (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue:

45 resonancia de carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) en 4,5 ppm, carbonato que resulta de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias en de 5,1 a 4,8 ppm), OP que no ha reaccionado con resonancia en 2,4 ppm, polieterpoliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias en de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado eventualmente como molécula iniciadora con una resonancia en de 1,6 a 1,52 ppm.

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

50 F(4,5) = área de la resonancia en 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia en 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliol y un átomo de H para carbonato cíclico.
 F(2,4) = área de la resonancia en 2,4 ppm para OP libre, que no ha reaccionado
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia en 1,2-1,0 ppm para polieterpoliol
 55 F(1,6-1,52) = área de la resonancia en de 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador)

Considerando las intensidades relativa se convirtió de acuerdo con la siguiente fórmula (IX) para el carbonato unido a polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción en % en mol:

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

5 La proporción en peso (en % en peso) del carbonato unido a polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (X),

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

calculándose el valor de N ("denominador" N) según la fórmula (XI):

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

10 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de la 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 eventualmente 1,8-octanodiol.

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

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

15 calculándose el valor de N según la fórmula (XI).

Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición con respecto a la proporción de polímero (que está constituido por polieterpoliol, que se constituyó por iniciador, y polietercarbonatopoliol, constituido por iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante la copolimerización), se eliminaron matemáticamente las partes constituyentes no poliméricas de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico así como óxido de propileno eventualmente existente, que no ha reaccionado). La proporción en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F=44/(44+58)$. La indicación del contenido de CO₂ en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véase los siguientes ejemplos) está normalizada con respecto a la proporción de la molécula de polietercarbonatopoliol, que no está constituida por el iniciador.

25 Sustancias iniciadoras con funcionalidad H:

Polieterpoliol P: polieterpoliol P se preparó partiendo de propilenglicol mediante alcoxilación por medio de óxido de propileno. El polieterpoliol P tenía un índice de OH de 143 mg de KOH/g. 1,8-Octanodiol, empresa Aldrich.

Ejemplos 1 a 3:

30 Un catalizador DMC molido y secado (catalizador de cianuro de metal doble), preparado de acuerdo con el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994, se suspendió en polieterpoliol P, de modo que se consiguió una concentración del 0,26 % en peso de catalizador en polieterpoliol P.

La construcción de ensayo esquemática de la realización de los ensayos se realizó de acuerdo con la figura 2. Desde el recipiente agitado **1** se transportó la suspensión al 0,26 % en peso, que está constituida por polieterpoliol P y catalizador DMC molido así como secado por medio de una bomba de membrana con 80 g/h a una mezcladora **2** (mezcladora en cascada 2S, 6 mm como distancia mínima dentro de la cascada, de Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH). El óxido de propileno del recipiente **3** se transportó por medio de una bomba de HPLC (97 g/h) hacia la mezcladora **2**. En la mezcladora **2** se realizó un mezclado a una temperatura de 20 °C, no llevando aún a reacción la mezcla resultante. Este flujo de mezcla así como el dióxido de carbono (transportado desde una botella de gas con tubo ascensional **5** por medio de una bomba de HPLC y 32 g/h) se condujo a la mezcladora **4** (mezcladora en cascada 2 S, 6 mm como distancia mínima dentro de la cascada, de Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH) donde se mezclaron los componentes a una temperatura de 20 °C. Tampoco a este respecto se llega aún a la reacción. La mezcla de reacción se condujo desde **4** hacia el reactor tubular **6**. El reactor tubular tenía un diámetro externo de 2,2 mm y estaba calentado hasta la temperatura de reacción indicada en la siguiente tabla 1. El volumen del reactor tubular ascendía a 45 cm³. El tiempo de permanencia promedio de los componentes en el reactor tubular ascendía en cada caso a 11 minutos. El reactor tubular se ajustó para el mantenimiento constante de la presión en el reactor

tubular de 11000 kPa mediante la válvula de retención de presión 7. El producto producido (esencialmente polietercarbonatopoliol) se recogió en el recipiente 8.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3
Temperatura de reacción	110	120	130
Conversión de OP [%]	> 99 %	> 99 %	> 99 %
CO ₂ incorporado [% en peso]	22,9	14,9	7,9
Proporción de carbonato cíclico / carbonato lineal	0,02	0,03	0,04
Promedio en peso del peso molecular [g/mol]	2264	2245	2135
Promedio en número del peso molecular [g/mol]	2785	2744	2620
Polidispersidad	1,23	1,22	1,23

5 Generalidades con respecto a los ejemplos de comparación 4 y 5 en un reactor agitador

Se sometió a prueba si se inició una copolimerización de óxido de propileno con CO₂ en un reactor agitador con dosificación directa continua de óxido de propileno y CO₂ (es decir sin etapa dispuesta previamente para la activación del catalizador DMC). En el caso de una activación del catalizador DMC se iniciaría la copolimerización de manera instantánea, lo que se haría notar mediante un ligero aumento de la temperatura de la mezcla de reacción y/o mediante un consumo de CO₂ (medido con un medidor de flujo másico CORI-FLOW[®] de la empresa Bronkhorst[®] High-Tech, Ruurlo, Países Bajos).

Ejemplo de comparación 4: ensayo para la preparación de un polietercarbonatopoliol en el reactor agitador

En un reactor a presión de 1 litro (reactor agitador) con dispositivo de dosificación de gas se dispusieron 141 mg de catalizador DMC secado y molido (catalizador de cianuro de metal doble), preparado de acuerdo con el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994, así como 51 g de 1,8-octanodiol secado. El reactor se calentó hasta 130 °C y se inertizó mediante sollicitación repetida de nitrógeno hasta aproximadamente 500 kPa y distensión posterior hasta aproximadamente 100 kPa. Este proceso se realizó tres veces. El reactor agitador se solicitó entonces a 130 °C con 5.000 kPa de CO₂. En el reactor agitador se dosificó a continuación una cantidad de 25 g de óxido de propileno (OP) y se sometió a prueba si se realizó una activación del catalizador DMC y se inició la copolimerización. Durante dos horas no se observó ningún aumento de la temperatura de la mezcla de reacción y no se consumió CO₂. No se realizó ninguna copolimerización.

Ejemplo de comparación 5: ensayo para la preparación de un polietercarbonatopoliol en el reactor agitador

En un reactor a presión de 1 litro (reactor agitador) con dispositivo de dosificación de gas se dispusieron 141 mg de catalizador DMC secado y molido (catalizador de cianuro de metal doble), preparado de acuerdo con el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994, así como 274,38 g de polieterpoliol P. El reactor se calentó hasta 130 °C y se inertizó mediante sollicitación repetida de nitrógeno hasta aproximadamente 500 kPa y distensión posterior hasta aproximadamente 100 kPa. Este proceso se realizó tres veces. El reactor agitador se solicitó entonces a 105 °C con 5.000 kPa de CO₂. A continuación se comenzó la dosificación continua de óxido de propileno (OP) con 1,8 g/min en el reactor agitador y se sometió a prueba si se inició una copolimerización. No se observó un consumo de CO₂ en primer lugar, lo que indica un estado inactivo del catalizador. Tras un tiempo de dosificación de 53 minutos y una cantidad de OP dosificada de aproximadamente 96 g no se determinó ningún consumo de CO₂ y ningún aumento de la temperatura de la mezcla de reacción. No se realizó ninguna copolimerización.

Los ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 3 demuestran que puede prescindirse del uso de una etapa de activación para el catalizador DMC, cuando se realiza la copolimerización en un reactor tubular. Por el contrario si se realiza la copolimerización en un reactor agitador, no se realiza en un espacio de tiempo prudencial ninguna activación del catalizador DMC (ejemplos de comparación 4 y 5).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliols mediante adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia al menos de un catalizador DMC, **caracterizado porque** la adición se realiza en un reactor tubular.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
 - (i) se suspende el catalizador DMC en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
 - (ii) se reúne la suspensión de (i) con uno o varios óxidos de alquileo y con 1.000 kPa a 20.000 kPa de dióxido de carbono y
 - (iii) se lleva a reacción la mezcla que resulta de (ii) en un reactor tubular a una temperatura de 80 °C a 150 °C.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en la etapa (iii) la presión de reacción asciende a de 1.000 kPa a 20.000 kPa.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en el que
 - (ii-1) se reúne la suspensión de (i) en primer lugar en una primera mezcladora con uno o varios óxidos de alquileo y a continuación se reúne en una segunda mezcladora con 1.000 kPa a 20.000 kPa de dióxido de carbono o
 - (ii-2) se reúne la suspensión de (i) en primer lugar en una primera mezcladora con 1.000 kPa a 20.000 kPa de dióxido de carbono y a continuación se reúne en una segunda mezcladora con uno o varios óxidos de alquileo.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la etapa (iii) se realiza a una presión de reacción de 1.500 kPa a 18.000 kPa.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la etapa (iii) se realiza a una temperatura de 90 °C a 135 °C y una presión de reacción de 2.000 kPa a 18.000 kPa.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el reactor tubular está constituido por una pieza de tubo continua.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el diámetro interno del reactor tubular asciende a de 1,1 mm a 500 mm.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el reactor tubular está constituido por al menos dos tubos ensamblados.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el reactor tubular está constituido por al menos dos tubos ensamblados, **caracterizado porque** el reactor tubular presenta a lo largo del primer 20 % al 60 % de su longitud un diámetro interno del reactor tubular de 1,1 mm a < 100 mm, y a lo largo del segundo 80 % al 40 % de su longitud presenta un diámetro interno del reactor tubular de 100 mm a 500 mm.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el reactor tubular está libre de varias capas dispuestas de manera paralela una sobre otra de modo que cada capa presenta una multiplicidad de canales dispuestos de manera paralela uno con respecto a otro, que forman desde un lado de la placa hasta el lado opuesto de la misma una vía de flujo continua.
- 35 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el reactor tubular está libre de varias capas dispuestas de manera paralela una sobre otra, que están microestructuradas de modo que cada capa presenta una multiplicidad de canales dispuestos de manera paralela uno con respecto a otro, que forman desde un lado de la placa hasta el lado opuesto de la misma una vía de flujo continua.
- 40 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se usa la sustancia iniciadora con funcionalidad H que se selecciona de al menos uno del grupo que está constituido por polieterpoliol, poliesterpoliol, polietercarbonatopoliol, agua, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dibutilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizado de almidón, celulosa, hidrolizado de celulosa, grasas con funcionalidad hidroxil y aceites con funcionalidad hidroxil.
- 45 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el reactor tubular presenta una proporción de longitud del tubo L con respecto al diámetro del tubo d_R de $L / d_R > 50$.

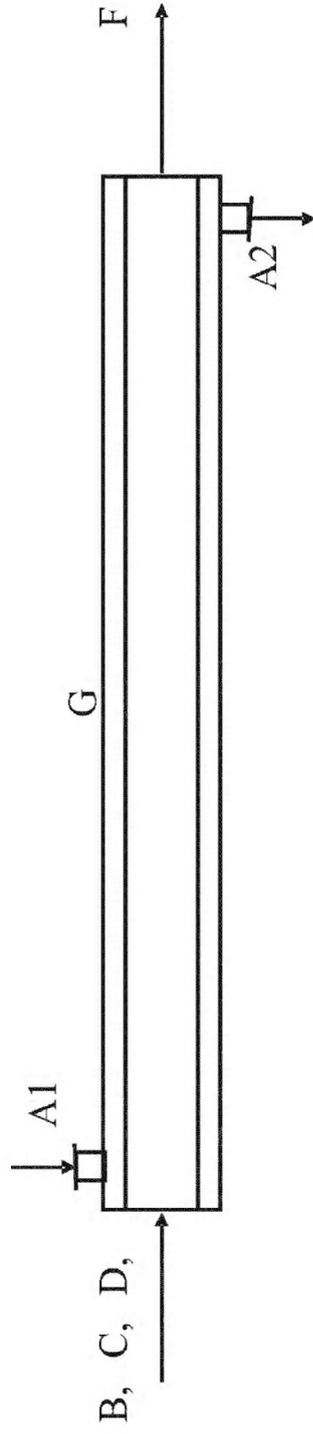


Figura 1

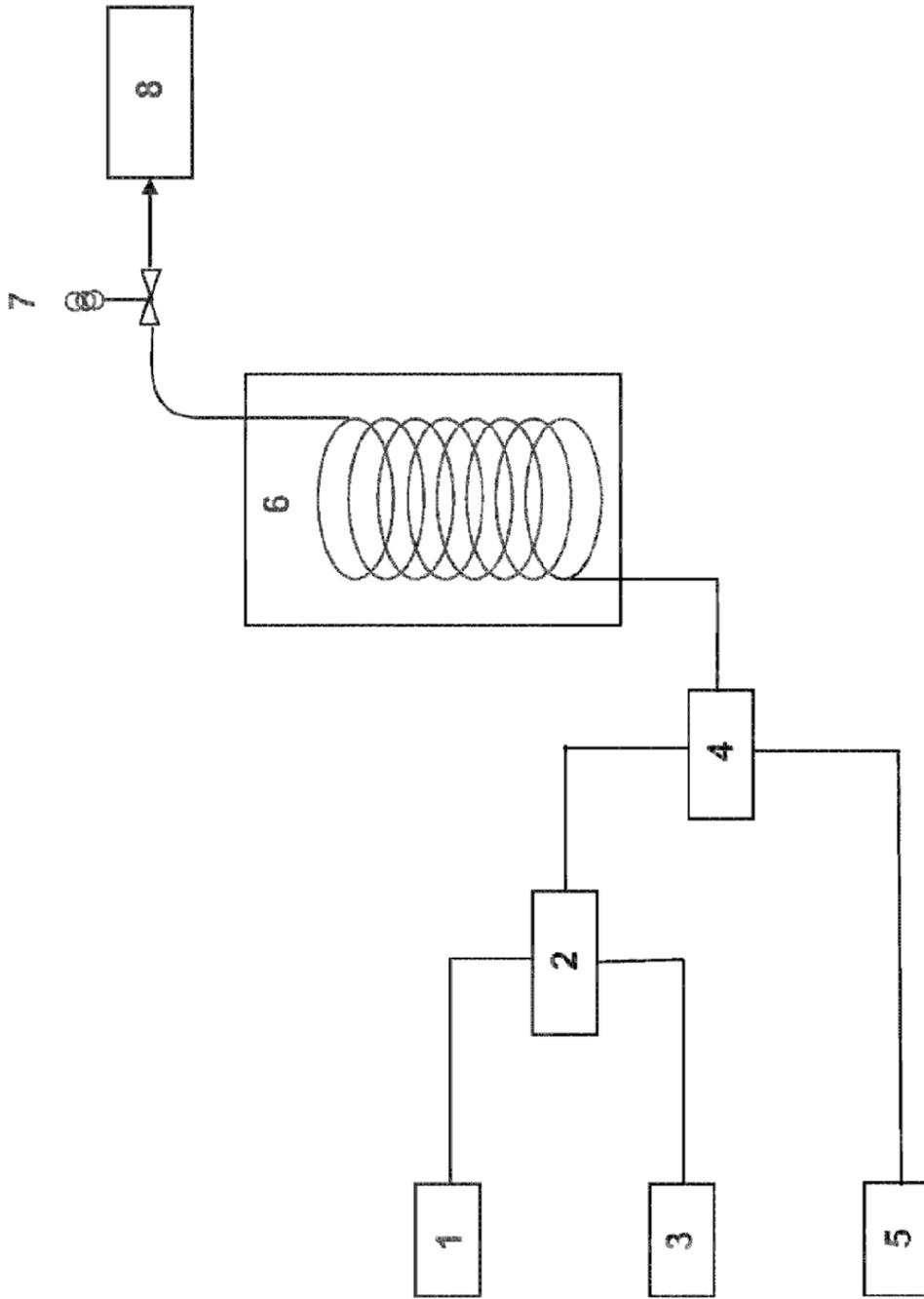


Figura 2