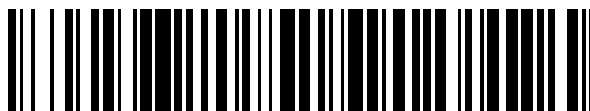


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 281**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2012 E 12738437 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2734569**

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

30 Prioridad:

18.07.2011 EP 11174412

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

12.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 582 281 T3

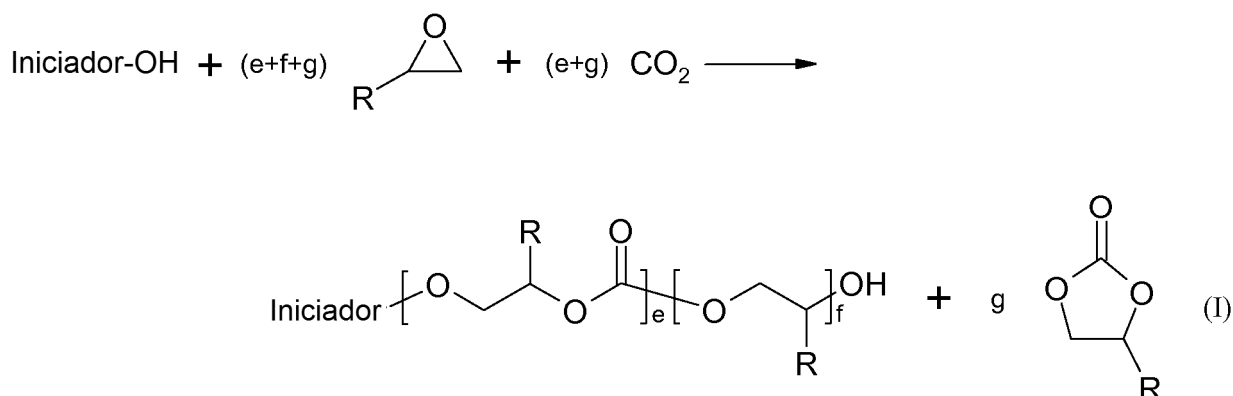
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polieterpolioles

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

La preparación de polietercarbonatopolioles mediante reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciador") se ha estudiado desde hace más de 40 años de manera intensiva (por ejemplo 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, f y g representan un número entero, y en el que debe entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (I) para el polietercarbonatopolíol únicamente de modo que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopolíol 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 polietercarbonatopolíol 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 CO₂ en un polímero. Como producto adicional, en realidad producto secundario, se produce el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno).



Como activación en el sentido de esta invención se designa una etapa, en la que se añade una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂ y/o compuesto iniciador con funcionalidad H, al catalizador DMC y entonces se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo, observándose debido a una reacción química exotérmica siguiente un desarrollo de calor, que puede conducir a una punta de temperatura ("hotspot"), así como debido a la reacción de óxido de alquileo y eventualmente CO₂ una caída de la presión en el reactor. Eventualmente puede realizarse la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo en varias etapas individuales, esperándose por regla general en cada caso la aparición del desarrollo de calor. La etapa de procedimiento de la activación comprende el intervalo de tiempo desde el inicio de la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición del desarrollo de calor. Con la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo en varias etapas individuales comprende la etapa de procedimiento de la activación todos los intervalos de tiempo, durante los cuales se añadieron gradualmente las cantidades parciales del compuesto de óxido de alquileo hasta la aparición del respectivo desarrollo de calor. En general puede estar dispuesta previamente a la etapa de activación una etapa para el secado del catalizador DMC y eventualmente del compuesto iniciador con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, eventualmente con conducción de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento para la preparación de policarbonatos de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema de catalizador de catalizador DMC y un co-catalizador tal como sulfato de cinc. A este respecto se inicia la polimerización, llevándose a contacto únicamente una parte del óxido de alquileo con el sistema de catalizador. Sólo tras esto se dosifican simultáneamente la cantidad residual de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad indicada en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los ejemplos 1 a 7 del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo con respecto al compuesto iniciador con funcionalidad H es alta y tiene el inconveniente de que esto representa un cierto riesgo de seguridad para aplicaciones a escala técnica debido a la alta exotermia de la homo-polimerización de compuestos de óxido de alquileo.

El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos alifáticos de alto peso molecular (peso molecular promediado en peso mayor de 30000 g/mol), en el que se usa un catalizador del grupo que está constituido por carboxilato de cinc y compuesto de cianuro de metal múltiple, que está libre de agua y que se lleva a contacto en primer lugar con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de que se añada el óxido de alquileo. La presión final de CO₂ de hasta 15000 kPa exige muy altos requerimientos al reactor así como a la seguridad. Incluso mediante la sumamente alta presión de 15000 kPa se incorporó sólo aproximadamente un 33 % en peso de CO₂ hasta como máximo un 42 % en peso de CO₂. Los ejemplos expuestos describen el uso de un disolvente (tolueno), que debe separarse tras la reacción de nuevo térmicamente, lo que conduce a gasto de tiempo y costes elevado. Además presentan los polímeros con una no uniformidad o polidispersidad de 2,7 o más una distribución de masa molar muy amplia.

Era por tanto objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos, que condujera a un contenido alto en CO₂ incorporado en el polímero. En una forma de realización preferente de la invención debe producirse al mismo tiempo también una selectividad favorable (es decir baja proporción de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonatopoliol) del polietercarbonatopoliol resultante.

Sorprendentemente se encontró que el objetivo de acuerdo con la invención se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H, de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador DMC, en el que

(α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y se separan eventualmente agua y/u otros compuestos fácilmente volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o tras el secado,

(β) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad usada en las etapas (β) y (γ) de óxidos de alquileo) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiéndose realizar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo eventualmente en presencia de CO₂ y/o gas inerte (tal como por ejemplo nitrógeno o argón) y pudiéndose realizar la etapa (β) para la activación también varias veces,

(γ) se dosifican continuamente uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"), siendo los óxidos de alquileo usados para la copolimerización iguales o distintos de los óxidos de alquileo usados en la etapa (β),

caracterizado porque en la etapa (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante

(i) gasificación de la mezcla de reacción en el reactor desde abajo,
 (ii) uso de un agitador de eje hueco,
 (iii) combinación de las dosificaciones de acuerdo con (i) y (ii) y/o
 (iv) gasificación a través de la superficie del líquido mediante uso de elementos agitadores configurados en varias etapas.

El objetivo de una forma de realización preferente de la invención de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos, que condujera a un alto contenido en CO₂ incorporado en el polímero y produjera al mismo tiempo también una selectividad favorable (es decir baja proporción de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonatopoliol) del polietercarbonatopoliol resultante. Sorprendentemente se encontró que el objetivo de esta forma de realización preferente se soluciona mediante el procedimiento descrito anteriormente para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H, de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador DMC, caracterizado porque en la etapa (β) se realiza la adición de la cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo bajo una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o bajo una atmósfera de dióxido de carbono, preferentemente a temperaturas de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 125 °C a 135 °C.

En una forma de realización preferente asciende la cantidad usada en la activación en la etapa (β) de uno o varios óxidos de alquileo a del 0,1 % al 25,0 % en peso, preferentemente a del 1,0 % al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente a del 2,0 % al 16,0 % en peso (con respecto a la cantidad usada en la etapa (α) de compuesto iniciador). El óxido de alquileo puede añadirse en una etapa o gradualmente en varias cantidades parciales. El catalizador DMC se usa preferentemente en una cantidad, de modo que el contenido en catalizador DMC en el polietercarbonatopoliol resultante ascienda a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente a de 50 a 500 ppm.

Con respecto a la etapa (α):

La adición de los componentes individuales en la etapa (α) puede realizarse al mismo tiempo o sucesivamente en

cualquier orden; preferentemente se dispone en la etapa (α) en primer lugar el catalizador DMC y se añade al mismo tiempo o a continuación el compuesto iniciador con funcionalidad H.

El objeto de una forma de realización preferente es un procedimiento, en el que en la etapa (α)

5 (α 1) se disponen en un reactor el catalizador DMC y uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H, (α 2) a través del reactor a una temperatura de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 125 °C a 135 °C se conduce un gas inerte (por ejemplo nitrógeno o un gas noble, tal como argón), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo mediante separación del gas inerte o dióxido de carbono (por ejemplo con una bomba) se ajusta una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, preferentemente de 4 kPa a 20 kPa en el reactor (“secado”).

10 El objeto de otra forma de realización preferente es un procedimiento, en el que en la etapa (α)

(α 1) se dispone el compuesto iniciador con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H, eventualmente bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo nitrógeno o argón), bajo una atmósfera de mezcla de gas de inerte-dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono puro, de manera especialmente preferente bajo atmósfera de gas inerte (por ejemplo nitrógeno o argón) y
 15 (α 2) en la mezcla resultante de catalizador DMC y uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H a una temperatura de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 125 °C a 135 °C se introduce un gas inerte (por ejemplo nitrógeno o un gas noble, tal como argón), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono, de manera especialmente preferente gas inerte (por ejemplo nitrógeno o argón) y al mismo tiempo mediante separación del gas inerte o dióxido de carbono (por
 20 ejemplo con una bomba) se ajusta una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, preferentemente de 4 kPa a 20 kPa en el reactor,

en el que se añade el catalizador de cianuro de metal doble a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa (α 1) o inmediatamente a continuación en la etapa (α 2).

25 El catalizador DMC puede añadirse en forma sólida o como suspensión en un compuesto iniciador con funcionalidad H. Si el catalizador DMC se añade como suspensión, se añade éste preferentemente en la etapa (α 1) al uno o a los varios compuestos iniciadores con funcionalidad H.

Con respecto a la etapa (β):

La etapa de la activación (etapa (β)) puede realizarse en presencia de CO₂ y/o gas inerte (tal como por ejemplo nitrógeno o argón). Preferentemente se realiza la etapa (β) bajo una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o una atmósfera de dióxido de carbono, de manera especialmente preferente bajo atmósfera de dióxido de carbono. El ajuste de una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o de una atmósfera de dióxido de carbono y la dosificación de uno o
 35 varios óxidos de alquileno pueden realizarse en principio de distinta manera. La presión previa se ajusta preferentemente mediante introducción de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 1 kPa a 10000 kPa, preferentemente a de 10 kPa a 5000 kPa y preferentemente a de 50 kPa a 5000 kPa. El inicio de la dosificación del óxido de alquileno puede realizarse sin vacío o con una presión previa seleccionada previamente. Como presión total (absoluta) de la atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono (por ejemplo mezcla de nitrógeno-dióxido de carbono o mezcla de argón-dióxido de carbono) o de una atmósfera de dióxido de carbono y
 40 eventualmente óxido de alquileno se ajusta en la etapa (β) preferentemente un intervalo de 1 kPa a 10000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 5000 kPa y preferentemente de 50 kPa a 5000 kPa. Eventualmente se regula posteriormente durante o tras la dosificación del óxido de alquileno la presión mediante introducción de dióxido de carbono adicional, ascendiendo la presión (absoluta) a de 1 kPa a 10000 kPa, preferentemente a de 10 kPa a 5000
 45 kPa y preferentemente a de 50 kPa a 5000 kPa.

Con respecto a la etapa (γ):

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno y del dióxido de carbono puede realizarse de manera simultánea, de manera alterna o secuencial, pudiéndose añadir la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO₂ paulatina o
 50 gradualmente durante la adición del óxido de alquileno. Preferentemente se mantiene constante la presión total durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno o el CO₂ se realiza de manera simultánea, de manera alterna o secuencial al dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileno con velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación de manera paulatina o gradual o añadir el óxido de alquileno en porciones. Preferentemente se
 55 añade el óxido de alquileno con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileno para la síntesis de los polietercarbonatopolioles, entonces pueden dosificarse los óxidos de alquileno de manera individual o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileno puede realizarse de

manera simultánea, de manera alterna o secuencial a través de dosificaciones en cada caso separadas (adiciones) o a través de una o varias dosificaciones, pudiéndose dosificar los óxidos de alquileo de manera individual o como mezcla. Por medio del tipo y/u orden de la dosificación de los óxidos de alquileo y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopolioles estadísticos, alternos, a modo de bloque o a modo de gradiente.

- 5 Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliole, dado que de manera condicionada por la inercia reactiva de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse por medio de la presión total en las respectivas condiciones de reacción. Como presión total (absoluta) ha resultado ventajoso el intervalo de 1 kPa a 12000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 11000 kPa, de manera
10 especialmente preferente de 100 kPa a 10000 kPa para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Es posible alimentar el dióxido de carbono de manera continua o discontinua. Esto depende de cómo de rápido se consuman los óxidos de alquileo y el CO₂ y si el producto debe contener eventualmente bloques de poliéter libres de CO₂ o bloques con contenido en CO₂ distinto. La cantidad del dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar igualmente durante la adición de los óxidos de alquileo.
15 Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas es posible introducir el CO₂ en el estado gaseoso, líquido o súper-crítico en el reactor. El CO₂ puede añadirse también como sólido en el reactor y entonces en las condiciones de reacción seleccionadas puede transformarse al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o súper-crítico.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado además que la copolimerización (etapa (γ)) para la preparación de los polietercarbonatopolioles se realiza ventajosamente a de 50 °C a 150 °C, preferentemente a de
20 60 °C a 145 °C, de manera especialmente preferente a de 70 °C a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 °C a 130 °C. Por debajo de 50 °C transcurre la reacción sólo muy lentamente. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta mucho la cantidad de productos secundarios indeseados.

En la etapa (γ) y eventualmente también en la etapa (β) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante

- 25 (i) gasificación de la mezcla de reacción en el reactor desde abajo (por ejemplo a través de un tubo de introducción o un anillo de gasificación (anillo de distribución) con conducción del gas por debajo de la paleta agitadora) y dependiendo de la carga de gas eventualmente en combinación con un agitador de difusión de gas (por ejemplo un agitador de discos, agitador de palas, turbinas Rushton (por ejemplo Lightnin R-100[®], Ekato PHASE-JET[®], Smith-Turbine[®] de Philadelphia Mixing Solutions, paleta agitadora Chemineer BT-6[®] o CD-6[®]),
30 estando dispuestos eventualmente sobre el eje agitador otros elementos de agitación (de cualquier tipo, por ejemplo dependiendo del grado de grosor, (= altura de reactor/diámetro de reactor) H/D en el intervalo de 1,0-10,0, preferentemente en el intervalo de 1,5-7,0, del reactor, turbinas de accionamiento axial y elementos de agitación que soportan la transferencia de calor hasta superficies de refrigeración internas y/o potencian la transferencia de materia a través de la superficie del líquido); una combinación de dos o varios elementos de agitación tiene la ventaja técnica de que puede mejorar la transferencia de materia del gas a la fase líquida en la
35 superficie de la mezcla de reacción;
- (ii) uso de un agitador de eje hueco (es decir, mediante el principio de aspirador a chorro), por ejemplo como agitador tubular, turbina de pala inclinada con paletas huecas, Ekato GASJET[®], agitador de gasificación de laboratorio PREMEX de la serie "br", agitador de gasificación de laboratorio de Parr Instruments; el uso de un agitador de eje hueco hace que la fase gaseosa acumulada en el espacio de cabeza se aspire a través del eje hueco y se incorpore de nuevo en la mezcla de reacción desde abajo;
- 40 (iii) combinación de las dosificaciones de acuerdo con (i) y (ii), lo que es ventajoso para el funcionamiento a nivel de llenado constante en el reactor; por ejemplo, la combinación de las dosificaciones de acuerdo con (i) y (ii) puede realizarse de modo que se combine una gasificación de la mezcla de reacción del reactor desde debajo de acuerdo con una de las posibilidades citadas en (i) con un agitador de eje hueco de acuerdo con (ii) (tal como por
45 ejemplo un agitador de difusión de gas con aspirador a chorro dispuesto sobre éste como segunda etapa de dispersión), preferentemente de modo que se realice la introducción del gas desde abajo del agitador de eje hueco; y/o
- (iv) gasificación a través de la superficie del líquido mediante uso de los correspondientes elementos de agitación configurados normalmente en varias etapas (tal como, por ejemplo, MIG o Ekato MIG / INTERMIG[®]) o por medio
50 de elementos de agitación que actúan en la superficie del líquido (por ejemplo agitador de rejilla).

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

La gasificación de la mezcla de reacción del reactor de acuerdo con (i) se realiza preferentemente mediante un anillo de gasificación, una tobera de gasificación o mediante un tubo de introducción de gas. En el caso del anillo de gasificación se trata preferentemente de una disposición en forma de anillo o de dos o varias disposiciones en forma de anillo de las toberas de gasificación, que preferentemente están dispuestas en la base del reactor y/o en la pared lateral del reactor.

El agitador de eje hueco es preferentemente un agitador en el que el gas se introduce a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. Mediante la rotación del agitador en la mezcla de reacción (es decir, durante el mezclado), se genera en el extremo ligado al eje hueco de la paleta agitadora un vacío parcial que aspira la fase gaseosa (que contiene CO_2 y eventualmente óxido de alquileno que no se ha consumido) del espacio de cabeza que se encuentra sobre la mezcla de reacción y se conduce a través del eje hueco del agitador a la mezcla de reacción.

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

La introducción del óxido de alquileno puede realizarse separada o conjuntamente con el CO_2 tanto a través de la superficie del líquido como directamente en la fase líquida. Preferentemente, se realiza la introducción del óxido de alquileno directamente en la fase líquida, ya que esto tiene la ventaja de que se realiza un rápido mezclado del óxido de alquileno incorporado con la fase líquida y se evitan así picos de concentración locales de óxido de alquileno. La introducción en la fase líquida puede realizarse a través de uno o varios tubos de introducción, una o varias toberas o una o varias disposiciones en forma de anillo de puntos de dosificación múltiples, que se disponen preferentemente en la base del reactor y/o en la pared lateral del reactor.

Las tres etapas α , β , y γ pueden realizarse en el mismo reactor o en cada caso por separado en distintos reactores. Los tipos de reactores especialmente preferentes son recipiente agitador, reactor tubular y columna de burbujas con circulación en bucles. Si se realizan las etapas de reacción α , β , y γ en distintos reactores, puede usarse para cada etapa un tipo de reactor distinto.

Los polietercarbonatopolioles pueden prepararse en un recipiente agitador, enfriándose el recipiente agitador, dependiendo de la forma de realización y el modo de funcionamiento, a través de superficies de refrigeración que se encuentran en la camisa del reactor, internas y/o que se encuentran en una circulación por bombeo. Tanto en la aplicación semicontinua, en la que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en la aplicación continua, en la que el producto se retira continuamente, hay que prestar especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileno. Ésta puede ajustarse de modo que, a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono, los óxidos de alquileno reaccionen con suficiente rapidez. La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa β) asciende preferentemente a > 0 a 100 % en peso, de manera especialmente preferente a > 0 a 50 % en peso, lo más preferentemente a > 0 a 20 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la reacción (etapa γ) asciende preferentemente a > 0 a 40 % en peso, de manera especialmente preferente a > 0 a 25 % en peso, lo más preferentemente a > 0 a 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

Otra forma de realización posible en el recipiente agitador (por lotes) para la copolimerización (etapa γ) está caracterizada porque se dosifican continuamente en el reactor uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H durante la reacción. En la realización del procedimiento en modo semicontinuo, la cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican continuamente al reactor durante la reacción asciende preferentemente al menos a un 20 % en mol de equivalentes, de manera especialmente preferente a del 70 % al 95 % en mol de equivalentes (en cada caso con respecto a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H). En una realización continua del procedimiento, la cantidad de los compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican continuamente al reactor durante la reacción asciende preferentemente a al menos un 80 % en mol de equivalentes, de manera especialmente preferente a del 95 % al 105 % en mol de equivalentes (en cada caso con respecto a la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H).

En una forma de realización preferente, se hace reaccionar la mezcla de catalizador activado-iniciador de acuerdo con las etapas α y β en el mismo reactor posteriormente con óxidos de alquileno y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla de catalizador activado-iniciador de acuerdo con las etapas α y β en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un recipiente agitador, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en bucles) posteriormente con óxidos de alquileno y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla de catalizador secado-iniciador de acuerdo con la etapa α en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un recipiente agitador, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en bucles) con óxidos de alquileno y dióxido de carbono de acuerdo con las etapas β y γ .

En la conducción de reacción en un reactor tubular, se bombean continuamente a través de un tubo la mezcla de catalizador secado-iniciador de acuerdo con la etapa α o la mezcla de catalizador activado-iniciador de acuerdo con las etapas α y β y eventualmente iniciador adicional, así como óxidos de alquileno y dióxido de carbono. Con el uso de una mezcla de catalizador secado-iniciador de acuerdo con la etapa α , se realiza la activación de acuerdo con la etapa β en la primera parte del reactor tubular y la copolimerización de acuerdo con la etapa β en la segunda parte del reactor tubular. Las proporciones molares de los componentes de reacción varían según el polímero deseado. En una forma de realización preferente, se dosifica en este sentido dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica para posibilitar una miscibilidad óptima de los componentes. El dióxido de carbono puede incorporarse al reactor a la entrada del reactor y/o a través de puntos de dosificación que están dispuestos a lo largo del reactor. Una cantidad parcial de epóxido puede incorporarse a la entrada del reactor. La cantidad restante de epóxido se incorpora al reactor preferentemente a través de varios puntos de dosificación que están dispuestos a lo largo del reactor. Ventajosamente, se integran elementos de mezclado para un mejor mezclado de los componentes de reacción, tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos mezcladores-de intercambio de calor que mejoran al mismo tiempo el mezclado y la disipación de calor. Preferentemente se mezcla mediante los elementos de mezclado el CO₂ y/u óxido de alquileno dosificados con la mezcla de reacción. En una forma de realización alternativa, se mezclan entre sí distintos elementos de volumen de la mezcla de reacción.

Las columnas de burbujas con circulación en bucles pueden usarse igualmente para la preparación de polietercarbonatopolioles. Entre éstas se encuentran en general reactores con realimentación interna y/o externa de material (eventualmente con superficies de intercambio de calor dispuestas en la circulación), tal como por ejemplo una columna de burbujas con circulación en bucles con chorro, reactor "jet-loop" o reactor de bucle de tipo Venturi, que pueden funcionar también continuamente, o un reactor tubular configurado en forma de bucle con dispositivos adecuados para la recirculación de la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados consecutivamente o varios recipientes agitadores conectados consecutivamente.

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

Los polietercarbonatopolioles obtenidos de acuerdo con la invención tienen preferentemente una funcionalidad OH (es decir, número promedio de grupos OH por molécula) de al menos 0,8, preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular de los polietercarbonatopolioles obtenidos asciende al menos a 400, preferiblemente a de 400 a 1.000.000 g/mol y de manera especialmente preferente a de 500 a 60.000 g/mol.

Generalmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención óxidos de alquileno (epóxidos) con 2-45 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileno con 2-45 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, epiclorhidrina, 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 alquileno óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como compuestos iniciadores con funcionalidad H adecuados 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 alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles,

polietercarbonatopoliolios, policarbonatopoliolios, policarbonatos 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)polioliolios, 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)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance[®] (empresa BASF AG), 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, *tert*-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-*tert*-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, *tert*-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 linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Los alcoholes polihidroxilados 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-butinodiol, 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 polieterpolioliolios, en particular aquéllas con un peso molecular M_n en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Se prefieren polieterpolioliolios que están constituidos por unidades de óxido de etileno y óxido de propileno que se repiten, preferentemente con una proporción del 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 polieterpolioliolios adecuados, constituidos por unidades de óxido de propileno y/o de óxido de etileno que se repiten son por ejemplo los polioliolios 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.

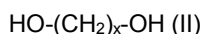
Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los poliesterpolioliolios, en particular aquéllos con un peso molecular M_n en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Como poliesterpolioliolios se usan al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioliolios están constituidos por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácido se usan por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adípico, 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 polieterpolioliolios dihidroxilados o polihidroxilados, entonces se obtienen poliestereterpolioliolios que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioliolios. Preferentemente se usan polieterpolioliolios con $M_n = 150$ a 2000 g/mol para la preparación de los poliestereterpolioliolios.

Además pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H policarbonatodíoles, en particular aquéllos con un peso molecular M_n 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 OH (es decir número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente de 2 a 6 y de manera especialmente preferente de 2 a 4. 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. 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 alquileo) 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, 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 una funcionalidad de 2 a 4 y un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y en particular un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 3.000 g/mol.

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

Los catalizadores DMC para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo 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 y permiten la preparación de polietercarbonatopolíoles con concentraciones de catalizador muy bajas. 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 *tert*-butanol) aún un poliéter con un peso molecular promediado en número mayor de 500 g/mol.

Los catalizadores DMC de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente

- (a) haciendo reaccionar en una primera etapa una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos de complejo orgánicos, por ejemplo de un éter o alcohol,
- (b) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida en (a) mediante técnicas conocidas (tal como centrifugación o filtración),
- (c) lavándose eventualmente 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 mediante filtración o centrifugación),
- (d) secando a continuación el sólido obtenido, eventualmente después de pulverización, a temperaturas en general de 20-120 °C y a presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

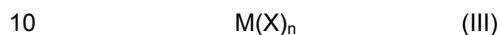
y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble (segunda etapa) uno o varios ligandos de complejo orgánicos, preferentemente en exceso (con respecto al

compuesto de cianuro de metal doble) y eventualmente otros componentes formadores de complejo.

Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores DMC de acuerdo con la invención son productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico 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 metálico como por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade a la suspensión formada dimetoxietano (Glyme) o *tert*-butanol (preferentemente en exceso con respecto al hexacianocobaltato de cinc).

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



en la que

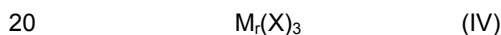
M se selecciona de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , preferentemente es $M Zn^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

15 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, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato

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



en la que

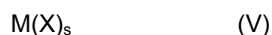
M se selecciona de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ,

25 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;

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

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

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



30 en la que

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

35 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;

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

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

o las 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 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;

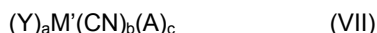
45 t es 3, cuando es X = sulfato, carbonato u oxalato y

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

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 cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). Pueden usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

50 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

5 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⁺) y metal alcalinotérreo (es decir Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺),

10 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, azida, 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.

15 Ejemplos de sales de cianuro metálico adecuadas son hexacianocobaltato(III) de sodio, hexacianocobaltato(III) de potasio, hexaciano-ferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato(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 (II) a (VI) y

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 compuesto de cianuro de metal doble.

25 Preferentemente es

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

35 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

40 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.

45

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, polialquilenglicolglidiléter, 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.

50

55

- Preferentemente se hacen reaccionar 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), usada en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en mol) con respecto a la sal de cianuro metálico, o sea al menos una proporción molar de sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00, y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo *terc*-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica 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 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 y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejo orgánico con fuerte agitación. Opcionalmente se trata la suspensión formada en la 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.
- En una variante de realización preferente 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.
- Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, se lava en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento mediante filtración o centrifugación), para de este modo retirar, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador de acuerdo con la invención. De manera especialmente preferente, la cantidad del alcohol insaturado en la solución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 % y el 80 % en peso, con respecto a la solución total de la primera etapa de lavado. En las otras etapas de lavado (iii-2) se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente una a tres veces, o preferentemente se usa como solución de lavado una solución no acuosa, tal como por ejemplo una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente formador de complejo (preferentemente en el intervalo entre el 0,5 % y el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de solución de lavado de la etapa (iii-2)), y se lava el sólido son ello una o varias veces, preferentemente una a tres veces.
- 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).
- 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.
- Los polietercarbonatopolióles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden procesarse sin problemas, en particular mediante reacción con diisocianatos y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano se usan preferentemente polietercarbonatopolióles que se basan en un compuesto iniciador con funcionalidad H que posee una funcionalidad de al menos 2. Además, los polietercarbonatopolióles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en aplicaciones como formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procesamiento para la preparación de papel o material textil o formulaciones cosméticas. El experto sabe que, dependiendo del campo de aplicación respectivo, los polietercarbonatopolióles que van a usarse deben satisfacer ciertas propiedades físicas como por ejemplo peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

Compuestos iniciadores con funcionalidad H (iniciadores) usados:

- 5
 PET-1 poli(oxipropilen)poliol difuncional con un índice de OH de 112 mg_{KOH/g}
 PET-2 poli(oxipropilen)poliol difuncional con un índice de OH de 261 mg_{KOH/g}
 PET-3 poli(oxipropilen)poliol trifuncional con un índice de OH de 400 mg_{KOH/g}

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

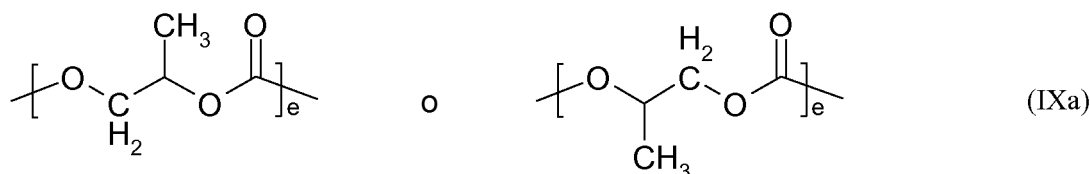
10 El reactor a presión de 300 ml usado en los ejemplos tenía una altura (interna) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa calefactora eléctrica (510 W de potencia térmica máxima). La contrarrefrigeración consistía en un tubo de inmersión doblado en forma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

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

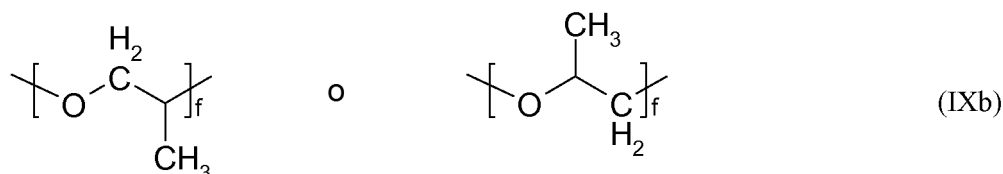
25 En el caso del agitador de eje hueco usado en los ejemplos se trataba de un agitador de eje hueco en el que se introducía el gas a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. El agitador montado sobre el eje hueco presentaba cuatro brazos con un diámetro de 35 mm y una altura de 14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

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

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



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



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

40 se determinaron la relación cuantitativa de carbonato de propileno cíclico con respecto a polietercarbonatopoliol (selectividad) y la relación molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (proporción e/f), así como la proporción de óxido de propileno que no ha reaccionado (C en % en mol), por medio de espectroscopia de RMN-¹H. Se disolvió la muestra respectivamente en cloroformo deuterado y se midió en un

espectrómetro de la empresa Bruker (AV400, 400 MHz). Las resonancias relevantes en el espectro de RMN-¹H (con respecto a TMS= 0 ppm) que se usaron para integración son como siguen:

- 5 I1: 1,11-1,17: grupo metilo de las unidades de poliéter, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H
 I2: 1,25-1,32: grupo metilo de las unidades de policarbonato, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H
 I3: 1,45-1,49: grupo metilo del carbonato cíclico, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H
 10 I4: 2,95-2,99: grupo CH de óxido de propileno libre que no ha reaccionado, la superficie de la resonancia corresponde a un átomo de H.

Están indicadas la proporción molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato en el polietercarbonatopoliol (selectividad, g/e) y la proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (e/f), así como la proporción del óxido de propileno que no ha reaccionado (C en % en mol).

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

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

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

Proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polímero (e/f):

20
$$e/f = I2 / I1 \quad (XI)$$

La proporción molar del óxido de propileno que no ha reaccionado (C en % en mol), con respecto a la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

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

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

- 25 Se determinaron el promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular de los polímeros generados por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1 - tetrahidrofurano como medio de elución" (sistema de CPG SECURITY de PSS Polymer Service, caudal 1,0 ml/min; columnas: 2xPSS SDV linear M, 8x300 mm, 5 μ m; detector de RID). Se usaron a este respecto muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración.
- 30 Se determinó el índice de OH (índice de hidroxilo) de acuerdo con la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo *N*-metilpirrolidona en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se tituló con una solución etanólica de KOH 0,5 M (detección del punto final por medio de potenciometría). Como sustancia de ensayo, sirvió aceite de ricino con un índice de OH establecido por certificado. Los datos de la unidad "mg/g" se refieren a mg de [KOH]/g de [polietercarbonatopoliol].
- 35 Se realizaron los siguientes ejemplos 1 a 5 con PET-1 como iniciador. Los datos de presión se refieren a la presión absoluta.

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

- 40 En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa(α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó

la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,06.

- 5 La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 20,1/79,9.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 5756$ g/mol, $M_w = 13076$ g/mol y una polidispersidad de 2,27.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 26,6 mg_{KOH}/g.

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

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de CO₂ y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de CO₂ (1500 r/min) [etapa(α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó en cada caso durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min) [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 81 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,07.

- 30 La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 20,5/79,5.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 6730$ g/mol, $M_w = 15686$ g/mol y una polidispersidad de 2,33.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 25,1 mg_{KOH}/g.

35 **Ejemplo 3: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado sin CO₂ y activado sin CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa (absoluto) mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicó mediante presión 250 kPa de argón. A continuación se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 min (1500 r/min). [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se descargó la presión de argón y se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂. Durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Con agitación se dosificaron otros 81 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,08.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 18,1/81,9.

5 El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 5644$ g/mol, $M_w = 9576$ g/mol y una polidispersidad de 1,70.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 25,0 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 4: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado con CO₂ y activado sin CO₂

10 En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de CO₂ y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de CO₂ (1500 r/min). A continuación se redujo la presión mediante desconexión del flujo de CO₂ hasta 0,5 kPa [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 250 kPa de argón. A continuación se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se descargó la presión de argón y se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂. Durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Con agitación se dosificaron otros 81 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

25 El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,07.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 18,5/81,5.

30 El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 5905$ g/mol, $M_w = 10757$ g/mol y una polidispersidad de 1,82.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 25,8 mg_{KOH}/g.

Ejemplo de comparación 5: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado sin CO₂ y activado sin CO₂ usando un agitador de paletas

35 En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de paletas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa (absoluto) mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 250 kPa de argón. A continuación se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 min (1500 r/min). [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se descargó la presión de argón y se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂. Durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Con agitación se dosificaron otros 81 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

50 El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,08.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a

17,5/82,5.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 6474$ g/mol, $M_w = 9413$ g/mol y una polidispersidad de 1,45.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 28,2 mg_{KOH}/g.

5

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

Ejemplo	Tipo de agitador	Secado (etapa α)	Activación (etapa β)	g/e	e/f	índice de OH [mg _{KOH} /g]
1	eje hueco	sin CO ₂	con CO ₂	0,06	20,1/79,9	26,6
2	eje hueco	con CO ₂	con CO ₂	0,07	20,5/79,5	25,1
3	eje hueco	sin CO ₂	sin CO ₂	0,08	18,1/81,9	25,0
4	eje hueco	con CO ₂	sin CO ₂	0,07	18,5/81,5	25,8
5 (Vgl.)	agitador de paletas	sin CO ₂	sin CO ₂	0,08	17,5/82,5	28,2
Vgl.: ejemplo de comparación						

10

La proporción e/f es una medida de la efectividad de la incorporación de dióxido de carbono en la cadena polimérica: cuanto más grande sea el valor de esta proporción, más alto es el porcentaje de dióxido de carbono en la mezcla de reacción, que se incorpora en el polímero. Una comparación del ejemplo 3 con el ejemplo de comparación 5 muestra que el uso de un agitador de eje hueco conduce a una incorporación de CO₂ más alta que con el uso de un agitador de paletas. Una comparación del ejemplo 1 con el ejemplo 3 muestra que se consigue una mejora adicional a favor de una incorporación de CO₂ más alta, cuando se realiza la activación (etapa β) bajo atmósfera de CO₂. Esto se confirma también mediante la comparación del ejemplo 2 con el ejemplo 4.

15

Los siguientes ejemplos 6 a 9 se realizaron con PET-1 como iniciador. Los datos con respecto a la presión se refieren a la presión absoluta.

Ejemplo 6: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂ usando un agitador de eje hueco con velocidad de giro baja

20

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (60 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de Ar (800 U/min) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 6 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó en cada caso durante 20 min (800 U/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 6 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (800 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 42 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (800 U/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

30

35

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,09.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 14,1/85,9.

40

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 2954$ g/mol, $M_w = 6437$ g/mol y una polidispersidad de 2,18.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 48,6 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 7: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂ usando un agitador de eje hueco con velocidad de giro alta

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (60 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 6 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó en cada caso durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 6 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 42 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,15.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 13,5/86,5.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 2380$ g/mol, $M_w = 2398$ g/mol y una polidispersidad de 1,01.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 48,6 mg_{KOH}/g.

Ejemplo de comparación 8: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂ usando un agitador de paletas con velocidad de giro baja

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de paletas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (60 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de Ar (800 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 6 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (800 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 6 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (800 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 42 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (800 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción dio como resultado que en la mezcla de reacción estaba contenido aún óxido de propileno que no había reaccionado.

La selectividad g/e ascendía a 0,14.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 11,2/88,8.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 1830$ g/mol, $M_w = 2170$ g/mol y una polidispersidad de 1,18.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 56,5 mg_{KOH}/g.

Ejemplo de comparación 9: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂ usando un agitador de paletas con velocidad de giro alta

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de paletas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,8 mg) y PET-1 (60 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 6 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 6 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 42 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción dio como resultado que en la mezcla de reacción estaba contenido aún óxido de propileno que no había reaccionado.

La selectividad g/e ascendía a 0,17.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 10,3/89,7.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 1840$ g/mol, $M_w = 2062$ g/mol y una polidispersidad de 1,12.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 55,0 mg_{KOH}/g.

Tabla 2: Resumen de los resultados de los ejemplos 6 a 9

Ejemplo	Tipo de agitador	Velocidad de giro [r/min]	Secado (etapa α)	Activación (etapa β)	g/e	e/f	índice de OH [mg _{KOH} /g]
6	eje hueco	800	sin CO ₂	con CO ₂	0,09	14,1/85,9	48,6
7	eje hueco	1500	sin CO ₂	con CO ₂	0,15	13,5/86,5	54,0
8 (Vgl.)	agitador de paletas	800	sin CO ₂	con CO ₂	0,14	11,2/88,8	56,5
9 (Vgl.)	agitador de paletas	1500	sin CO ₂	con CO ₂	0,17	10,3/89,7	55,0
Vgl.: ejemplo de comparación							

La proporción e/f es una medida de la efectividad de la incorporación de dióxido de carbono en la cadena polimérica: cuanto más grande sea el valor de esta proporción, más alto es el porcentaje de dióxido de carbono en la mezcla de reacción, que se incorpora en el polímero. Una comparación de los ejemplos 6 y 7 con los ejemplos de comparación 8 y 9 muestra que el uso de un agitador de eje hueco conduce a una incorporación de CO₂ más alta y a una selectividad mejorada (es decir menos carbonato cíclico) que con el uso de un agitador de paletas.

Los siguientes ejemplos 10 a 14 se realizaron con PET-2 como iniciador. Los datos con respecto a la presión se refieren a la presión absoluta.

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

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló

posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,13.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 15,9/84,1.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 3036$ g/mol, $M_w = 4899$ g/mol y una polidispersidad de 1,61.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 56,2 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 11: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado bajo atmósfera de CO₂ y activado bajo atmósfera de CO₂

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de CO₂ y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con presión reducida (5 kPa) y ligero flujo de CO₂ (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó en cada caso durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min) [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 100,5 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,14.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 15,0/85,0.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 3187$ g/mol, $M_w = 4770$ g/mol y una polidispersidad de 1,50.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 56,9 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 12: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado sin CO₂ y activado sin CO₂

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa (absoluto) mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 250 kPa de argón. A continuación se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 min (1500 r/min). [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se descargó la presión

de argón y se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂. Durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Con agitación se dosificaron otros 100,5 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)].
5 Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,16.

10 La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 14,6/85,4.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 3067$ g/mol, $M_w = 4474$ g/mol y una polidispersidad de 1,46.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 57,9 mg_{KOH}/g.

15 **Ejemplo 13: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado con CO₂ y activado sin CO₂**

En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa mediante aplicación de un ligero flujo de CO₂ y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de CO₂ (1500 r/min). A continuación se redujo la presión mediante desconexión del flujo de CO₂ hasta 0,5 kPa [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 250 kPa de argón. A continuación se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se descargó la presión de argón y se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂. Durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Con agitación se dosificaron otros 100,5 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

35 La selectividad g/e ascendía a 0,15.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 12,2/87,8.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 3180$ g/mol, $M_w = 5116$ g/mol y una polidispersidad de 1,61.

40 El índice de OH de la mezcla obtenida era 55,5 mg_{KOH}/g.

Ejemplo de comparación 14: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado sin CO₂ y activado sin CO₂ usando un agitador de paletas

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de paletas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (27,9 mg) y PET-2 (30 g). Se cerró el reactor y durante cinco minutos se redujo la presión en el reactor hasta 0,5 kPa. A continuación se reguló la presión en el reactor hasta 5 kPa (absoluto) mediante aplicación de un ligero flujo de Ar y separación simultánea del gas con una bomba. El reactor se calentó hasta 130 °C y la mezcla se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron mediante presión 250 kPa de argón. A continuación se dosificaron 3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 min (1500 r/min). [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se descargó la presión de argón y se aplicaron mediante presión 1500 kPa de CO₂. Durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Con agitación se dosificaron otros 100,5 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (1500

r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento posterior de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

5 El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,13.

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 9,1/90,9.

10 El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 1979$ g/mol, $M_w = 3045$ g/mol y una polidispersidad de 1,54.

El índice de OH de la mezcla obtenida era 56,7 mg_{KOH}/g.

Tabla 3: Resumen de los resultados de los ejemplos 10 a 14

Ejemplo	Tipo de agitador	Secado (etapa α)	Activación (etapa β)	g/e	e/f	índice de OH [mg _{KOH} /g]
10	eje hueco	sin CO ₂	con CO ₂	0,13	15,9/84,1	56,2
11	eje hueco	con CO ₂	con CO ₂	0,14	15,0/85,0	56,9
12	eje hueco	sin CO ₂	sin CO ₂	0,16	14,6/85,4	57,9
13	eje hueco	con CO ₂	sin CO ₂	0,15	12,2/87,8	55,5
14 (Vgl.)	agitador de paletas	sin CO ₂	sin CO ₂	0,13	9,1/90,9	56,7
Vgl.: ejemplo de comparación						

15 La proporción e/f es una medida de la efectividad de la incorporación de dióxido de carbono en la cadena polimérica: cuanto más grande sea el valor de esta proporción, más alto es el porcentaje de dióxido de carbono en la mezcla de reacción, que se incorpora en el polímero. Una comparación del ejemplo 12 con el ejemplo de comparación 14 muestra que el uso de un agitador de eje hueco conduce a una incorporación de CO₂ más alta que con el uso de un agitador de paletas. Una comparación del ejemplo 10 con el ejemplo 12 muestra que se consigue una mejora adicional a favor de una incorporación de CO₂ más alta, cuando se realiza la activación (etapa β) bajo atmósfera de CO₂. Esto se confirma también mediante la comparación del ejemplo 11 con el ejemplo 13.

20 El siguiente ejemplo 15 se realizó con PET-3 como iniciador. Los datos con respecto a la presión se refieren a la presión absoluta.

Ejemplo 15: polimerización de óxido de propileno y CO₂ con un catalizador DMC secado bajo argón y activado bajo atmósfera de CO₂

25 En un reactor a presión de 300 ml equipado con agitador de eje hueco se dispuso una mezcla de catalizador DMC (23,6 mg) y PET-3 (12,6 g) y se agitó durante 30 min a 130 °C con ligero vacío (5 kPa) y ligero flujo de Ar (1500 r/min) [etapa (α)]. Se aplicaron a presión 1500 kPa de CO₂, de manera que se redujo ligeramente la temperatura en el reactor. La temperatura se reguló posteriormente hasta 130 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor mediante dosificación posterior de CO₂ a 1500 kPa. Se dosificaron 1,3 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1,5 ml/min) y se agitó la mezcla de reacción durante 20 min (1500 r/min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 1,3 g de óxido de propileno con ayuda de la bomba de HPLC (1,5 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante en cada caso 20 min (1500 r/min). La aparición de un breve desarrollo de calor elevado en el reactor durante este tiempo confirmó la activación del catalizador. [etapa (β)]. Tras enfriamiento hasta 100 °C se dosificaron con agitación otros 103,6 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1,5 ml/min), agitándose además la mezcla de reacción (1500 r/min). En total se agitó a partir del inicio de la adición de óxido de propileno durante 3 h a 100 °C [etapa (γ)]. Mediante enfriamiento del reactor en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.

Una punta de temperatura no se observó durante la reacción [etapa (γ)].

40 El estudio mediante espectroscopía de RMN de la mezcla de reacción mostró una conversión completa del óxido de propileno.

La selectividad g/e ascendía a 0,18.

ES 2 582 281 T3

La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol e/f ascendía a 21,2/73,3.

El polietercarbonatopoliol obtenido presentaba un peso molecular $M_n = 5460$ g/mol, $M_w = 14320$ g/mol y una polidispersidad de 2,62.

- 5 El índice de OH de la mezcla obtenida era 40,6 mg_{KOH}/g.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H, de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en el que
- 5 (α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
 (β) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad usada en las etapas (β) y (γ) de óxidos de alquileo) de uno o varios óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiéndose realizar la etapa (β) para la activación también varias veces,
- 10 (γ) se dosifican continuamente uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"), siendo los óxidos de alquileo usados para la copolimerización iguales o distintos de los óxidos de alquileo usados en la etapa (β),
- caracterizado porque** en la etapa (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante
- 15 (i) gasificación desde abajo de la mezcla de reacción en el reactor,
 (ii) uso de un agitador de eje hueco,
 (iii) combinación de las dosificaciones de acuerdo con (i) y (ii), y/o
 (iv) gasificación a través de la superficie del líquido mediante el uso de elementos agitadores configurados en varias etapas.
- 20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (β) se realiza la adición de la cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo bajo una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa (α) **está caracterizada porque**
- 25 (α) (α1) se disponen en un reactor el catalizador DMC y uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H,
 (α2) a través del reactor y a una temperatura de 50 °C a 200 °C se conduce un gas inerte, una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo mediante separación del gas inerte o del dióxido de carbono se ajusta una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa en el reactor.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa (β) se realiza a temperaturas de 50 °C a 200 °C.
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la cantidad usada en la etapa (β) de uno o varios óxidos de alquileo asciende a del 0,1 % al 25,0 % en peso (con respecto a la cantidad de compuesto iniciador usada en la etapa (α)).
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (α)
- 35 (α1) se dispone el compuesto iniciador con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos compuestos iniciadores con funcionalidad H y
 (α2) en la mezcla resultante de catalizador DMC y uno o varios compuestos iniciadores con funcionalidad H a una temperatura de 50 °C a 200 °C se introduce un gas inerte, una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo mediante separación del gas inerte o del dióxido de carbono se ajusta una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa y
- 40 en el que el catalizador de cianuro de metal doble se añade a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H en la etapa (α1) o inmediatamente a continuación en la etapa (α2).
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6, en el que como gas inerte se usa argón y/o nitrógeno.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en las etapas (β) y/o (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante gasificación desde abajo de la mezcla de reacción en el reactor a través de un tubo de introducción, a través de un anillo de gasificación o a través de una combinación de tubo de introducción o el anillo de gasificación con un agitador de difusión de gas.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que por encima del agitador de difusión de gas están dispuestas una o varias etapas de agitación en el eje de agitación.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en las etapas (β) y/o (γ) se introduce el dióxido de carbono en la mezcla mediante un agitador tubular o una turbina de pala inclinada con paletas huecas.
- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos uno del grupo que está constituido por alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, policarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, polietileniminas, polieteraminas politetrahidrofuranos, polietertioles, poliacrilatopolioles, 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($C_{1-}C_{24}$)-grasos, que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula.
- 10 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas se seleccionan de al menos uno 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, glicerol, trimetilolpropano, polieterpolioles di- y trifuncionales, en donde el polieterpoliol está constituido por una sustancia iniciadora con funcionalidad di- o tri-H y
- 15 óxido de propileno o una sustancia iniciadora con funcionalidad di- o tri-H, óxido de propileno y óxido de etileno y los polieterpolioles presentan un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.
- 20 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de cianuro de metal doble usado contiene al menos un compuesto de cianuro doble seleccionado del grupo que está constituido por hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II).
- 25 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador de cianuro de metal doble usado contiene adicionalmente al menos un ligando de complejo orgánico seleccionado del grupo que está constituido por éteres alifáticos, etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-*terc*-butiléter, dietilenglicol-mono-*terc*-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, que se realiza en un reactor tubular, un recipiente agitador o una columna de burbujas con circulación en bucles.