

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 257**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2011 PCT/EP2011/054510**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011 WO11117332**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2011 E 11711821 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2550314**

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

30 Prioridad:

24.03.2010 DE 102010012450

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

21.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GÜRTLER, CHRISTOPH;
HOFMANN, JÖRG;
MÜLLER, THOMAS ERNST;
WOLF, AUREL;
GRASSER, STEFAN y
KÖHLER, BURKHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 587 257 T3

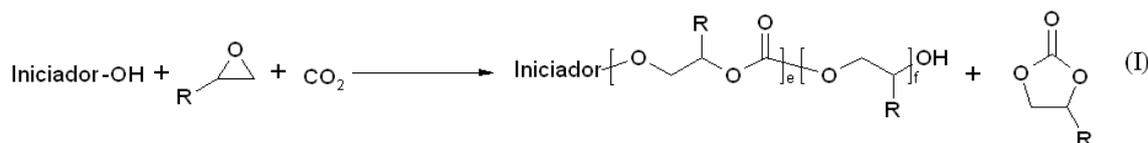
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-15 para la preparación de polioletercarbonatos mediante la copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en presencia de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H con la ayuda de catalizadores de cianuro bimetalico (DMC) y en presencia de aditivos.

La preparación de polioletercarbonatos mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia o ausencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) se ha estudiado en profundidad durante más de 40 años (por ejemplo, Inoue y col., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Un ejemplo de esta reacción que usa un compuesto iniciador con funcionalidad H se muestra de forma esquemática en el esquema (I), en el que R representa un radical orgánico, tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales también puede contener heteroátomos, tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y en el que e y f representan un número entero, y en el que el producto del polioletercarbonato mostrado aquí en el esquema (I) se entiende que significa solamente que los bloques con la estructura mostrada se pueden encontrar en principio en el polioletercarbonato obtenido, pero la secuencia, número y longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no se limitan al polioletercarbonato mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es muy ventajosa desde el punto de vista ecológico, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero, tal como el CO₂, en un polímero. El carbonato cíclico (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno) mostrado en la fórmula (I) se forma como un producto adicional, en realidad un producto secundario.



El documento US 4.500.704 describe el uso de catalizadores de DMC para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono. El catalizador de DMC se prepara en un medio acuoso y por lo tanto contiene una gran cantidad de agua. Para activar el catalizador, se disminuye la cantidad de agua hasta menos de un 5 % en peso. De acuerdo con las enseñanzas del documento US 4.500.704, la retirada parcial de agua y el aumento de la actividad del catalizador es posible mediante el tratamiento del catalizador con agentes orgánicos complejantes o compuestos de coordinación, tales como alcoholes, éteres, ésteres, sulfuros, cetonas, aldehídos, amidas y/o nitrilos. Si los catalizadores de DMC se preparan en presencia de estos compuestos, se supone que estos constituyen un 5 - 30 % en peso del peso total de catalizador. Sin embargo, el documento US 4.500.704 no desvela que tales compuestos se pueden emplear como aditivos en la copolimerización de epóxidos con dióxido de carbono.

El documento WO-A 2004/087788 describe la preparación de polioletercarbonatos de polidispersión reducida usando catalizadores de DMC, que se consigue mediante la adición de un reactivo de transferencia de cadena impedido estéricamente que es capaz de protonar la cadena creciente del polímero. Los reactivos de transferencia de cadena impedida estéricamente que se mencionan son: alcoholes impedidos estéricamente (por ejemplo, terc-butanol o terc-butanoles sustituidos), alcoholes alifáticos terciarios, fenoles impedidos estéricamente (por ejemplo, di-terc-butilfenol o di-terc-butilfenoles sustituidos), fenoles polisustituidos impedidos estéricamente y derivados del ácido benzoico impedidos estéricamente (por ejemplo, ácido di-terc-butilbenzoico o ácidos di-terc-butilbenzoicos sustituidos). Los reactivos de transferencia de cadena impedidos estéricamente se pueden añadir al comienzo de la reacción o durante la polimerización, preferentemente en al menos un exceso molar 10 veces superior con respecto al catalizador de DMC. En el Ejemplo 1 se emplearon para el catalizador 6 mmol de terc-butanol y 0,026 mmol de Zn, de lo que resulta una proporción aditivo/catalizador de 230. No se desvela el número de centros de Zn de un mol de catalizador de DMC. La gran cantidad de reactivo de transferencia de cadena impedido estéricamente añadido con respecto a la cantidad de catalizador de DMC es una desventaja.

Por lo tanto, era el objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos que tuvieran una selectividad favorable (es decir una baja proporción de carbonato cíclico con respecto al polioletercarbonato lineal) y al mismo tiempo un período de activación corto.

De forma sorprendente, se descubrió que el objetivo mencionado anteriormente se consigue mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de polioletercarbonatos a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC y en presencia de al menos un aditivo A), caracterizado porque

(a) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y, cuando sea apropiado, se retiran el agua y/u otros compuestos altamente volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la

sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado,

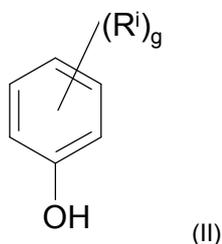
5 (β) para la activación, se añade una cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible que esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo se lleve a cabo opcionalmente en presencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso un pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de la presión en el reactor, y siendo también posible que la etapa (β) se lleve a cabo varias veces para la activación,

10 (γ) se dosifican de forma continua uno o más óxidos de alquileo y el dióxido de carbono en la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"), siendo posible que los óxidos de alquileo empleados para la copolimerización sean idénticos o diferentes a los óxidos de alquileo empleados en la activación,

15 en el que el aditivo A) se añade en la etapa (α) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, opcionalmente antes o después del secado, y/o el aditivo A) se añade en la etapa (β) a la cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), y en el que el aditivo A) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por fenoles no impedidos estéricamente, catecoles, pirocatecoles, fenotiazinas, benzotiazoles, fenoxazinas, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo y nitroestirenos.

20 En la etapa de activación, una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, opcionalmente en presencia de CO₂, se añade al catalizador de DMC, observándose un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de la presión en el reactor debido a la reacción química exotérmica posterior. En la etapa de activación del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo también puede contener uno o más aditivos A), y el catalizador de DMC se puede mezclar con uno o más aditivos A) y opcionalmente con una o más sales metálicas. La etapa de activación del procedimiento es el período que abarca desde la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, opcionalmente en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta el punto caliente. En general, la etapa de activación puede ir precedida de una etapa para el secado del catalizador DMC, opcionalmente uno o más aditivos A) y opcionalmente una o más sales metálicas y opcionalmente el iniciador a temperatura elevada y/o presión reducida, no formando parte esta etapa de secado de la etapa de activación en el contexto de la presente invención.

Los posibles aditivos A) son los fenoles no impedidos estéricamente (A-1) de acuerdo con la fórmula (II)



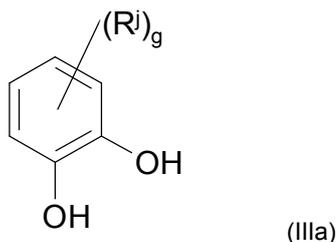
en la que

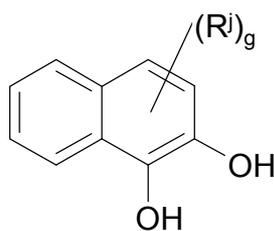
g = 0, 1, 2, preferentemente 1 o 2, y

Rⁱ representa un grupo amino, bromo, cloro, ciano, yodo, metoxi, metilo o nitro, preferentemente un grupo nitro.

35 Preferentemente, el sustituyente o sustituyentes Rⁱ se sitúan en posición orto con respecto al grupo hidroxilo. De forma particularmente preferente, los fenoles no impedidos estéricamente son 4-dinitrofenol y/o 2,4-dinitrofenol.

Los posibles aditivos A) son también catecoles de acuerdo con la fórmula (IIIa) y pirocatecoles de acuerdo con la fórmula (IIIb)





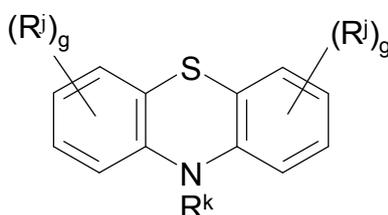
(IIIb)

en las que

g tiene el significado mencionado anteriormente y

5 R^j representa un grupo acetamido, amino, bromo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, cloro, ciano, etoxi, etilo, flúor, yodo, metoxi, metilo, nitro, iso-propilo, n-propilo. Preferentemente, el pirocatecol es 4-terc-butil-pirocatecol.

Los posibles aditivos A) son también fenotiazinas de acuerdo con la fórmula (IVb)



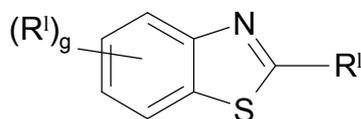
(IVb)

en la que

g y R^j tienen el significado mencionado anteriormente, y

10 R^k representa un H o un grupo alquilo $C_1 - C_{20}$, preferentemente H o un grupo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo.

Los posibles aditivos A) son también benzotiazoles de acuerdo con la fórmula (Vb)



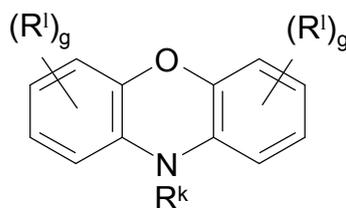
(Vb)

en la que

15 g tiene el significado mencionado anteriormente y

R^l representa un H, o un grupo alquilo $C_1 - C_{20}$ (por ejemplo un grupo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo o ciclohexilo), un grupo acetamido, amino, bromo, cloro, ciano, etoxi, etilo, flúor, hidroxilo, yodo, metoxi o nitro. Además es posible que los fragmentos de benzotiazol estén unidos entre sí a través de puentes disulfuro.

20 Los posibles aditivos A) son también fenoxazinas de acuerdo con la fórmula (VIb)



(VIb)

en la que

g, R^k y R^l tienen el significado mencionado anteriormente.

25 Los posibles aditivos A) son también nitroestirenos, tales como, por ejemplo, α -nitroestireno o β -nitroestireno, de forma particularmente preferente trans- β -nitroestireno.

De forma sorprendente, se ha descubierto además que se consigue una selectividad favorable (es decir una baja proporción de carbonato cíclico con respecto al polietercarbonato lineal), un período activación corto y al mismo tiempo un elevado contenido de CO₂ incorporado en el polioletercarbonato resultante mediante un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC y en presencia de al menos un aditivo A) y en presencia de al menos una sal metálica B), caracterizado porque

(α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y, cuando sea apropiado, se retiran el agua y/u otros compuestos altamente volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado,

(β) para la activación, se añade una cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible que esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo se lleve a cabo opcionalmente en presencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso un pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de la presión en el reactor, y siendo también posible que la etapa (β) se lleve a cabo varias veces para la activación,

(γ) se añaden uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"), siendo posible que los óxidos de alquileo empleados para la copolimerización sean iguales o diferentes que los óxidos de alquileo empleados en la activación,

en el que el aditivo A) se añade en la etapa (α) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, opcionalmente antes o después del secado, y/o el aditivo A) se añade en la etapa (β) a la cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α),

en el que la sal metálica B) se añade en la etapa (α) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado (opcionalmente junto con el aditivo A),

en el que se emplea como sal metálica B) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por haluros de metales alcalinotérreos (tales como, por ejemplo, cloruro de magnesio), carboxilatos de metales alcalinotérreos (tales como, por ejemplo, acetato de magnesio, acetato de calcio, estearato de magnesio o estearato de calcio) o carboxilatos de aluminio (tales como, por ejemplo, estearato de aluminio).

Los metales alcalinotérreos en el contexto de la presente invención son los elementos del grupo 2 de la tabla periódica de los elementos e incluyen los elementos berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) y radio (Ra).

Los haluros son los aniones de los elementos del grupo 17 de la tabla periódica de los elementos que incluyen los aniones fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro y astato.

Los carboxilatos en el contexto de la presente invención son aniones de ácidos carboxílicos que contienen al menos un grupo carboxilato.

Los carboxilatos contienen, por ejemplo, solamente un grupo carboxilato de acuerdo con la fórmula (VII)



en la que R¹ representa H, alquilo C₁ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, CH₃, CH₃-CH₂, CH₃-CH₂-CH₂, CH₃-(CH₂)₃, CH₃-(CH₂)₄, CH₃-(CH₂)₅, CH₃-(CH₂)₆, CH₃-(CH₂)₇, CH₃-(CH₂)₈, CH₃-(CH₂)₁₄, CH₃-(CH₂)₁₆ e isómeros ramificados de los mismos), alquilarilo C₇ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, bencilo) o arilo C₆ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, fenilo o naftilo). De forma similar los carboxilatos pueden ser carboxilatos insaturados, tales como, por ejemplo, acrilato, metacrilato y sales de ácidos grasos insaturados, tales como oleato (sal del ácido oleico), en el que R¹ = CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₇, linolato (sal del ácido linoleico) con R¹ = CH₃-(CH₂)₄-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇ y linolenato (sal del ácido linolénico) con R¹ = CH₃-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-CH₂-CH=CH-(CH₂)₇. En la fórmula (II) R¹ también puede ser heteroaromático, tal como, por ejemplo, en el caso del nicotinato.

Los carboxilatos también pueden contener, por ejemplo, dos grupos carboxilato de acuerdo con la fórmula (VIII)



en la que R² representa un enlace sencillo (en el caso del oxalato), alquileo C₁ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, CH₂, CH₂-CH₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₇, -CH=CH- (en el caso de maleato o fumarato)), alquilarilo C₇ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, bencilo) o arilo C₆ a C₃₀ (tal como, por ejemplo, fenilo o naftilo).

Además, los carboxilatos pueden estar sustituidos con heteroátomos (tales como, por ejemplo, halógenos, tales como flúor, cloro, bromo, y yodo) y/o con uno o más grupos funcionales, tales como hidroxilo (-OH), amina (grupo amina primaria -NH₂, grupo amina secundaria -NH o grupo amina terciaria -N) o tiol (-SH). Ejemplos de tales carboxilatos son las sales de ácidos hidroxicarboxílicos, tales como glicolato (sal del ácido glicólico), lactato (sal del ácido láctico), tartrato (sal del ácido tartárico) o salicilato (sal del ácido salicílico). Otros ejemplos son las sales de aminoácidos, tales como las sales de alanina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, glutamina, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, triptófano, tirosina y valina. Otros ejemplos son las sales de ácidos carboxílicos con un grupo tiol, tales como, por ejemplo, las sales del ácido 2-mercaptopropiónico. Ejemplos de carboxilatos con dos grupos funcionales son las sales de cisteína (que contiene un grupo amino y un grupo tiol).

Preferentemente, como aditivo A) se emplean fenoles no impedidos estéricamente (tales como, por ejemplo, 4-nitrofenol y/o 2,4-dinitrofenol) y se emplean como sal metálica B) carboxilatos de metales alcalinotérreos (tales como, por ejemplo, acetato de magnesio, acetato de calcio, estearato de magnesio o estearato de calcio) o carboxilatos de aluminio (tales como, por ejemplo, estearato de aluminio). De forma particularmente preferente, se emplea como aditivo A) 2,4-dinitrofenol y/o 4-nitrofenol y se emplea como sal metálica B) estearato de calcio y/o estearato de aluminio.

La cantidad indicada para los aditivos A) y opcionalmente las sales metálicas B) empleados se basa en la proporción de la cantidad de sustancia del aditivo A) o de la sal metálica B) empleados (o las sumas de las cantidades de sustancia particulares empleadas) con respecto a la cantidad de sustancia de cobalto empleada que tiene su origen en el catalizador de DMC (indicada como [mmol de aditivo A] / [mmol de Co]) o [mmol de sal metálica B] / [mmol de Co]).

En general, se pueden emplear los aditivos A) en una cantidad total de 0,2 a 10,0 [mmol de aditivo A] / [mmol de Co]. Preferentemente, se pueden emplear los aditivos A) en una cantidad total de 0,8 a 4,0 [mmol de aditivo A] / [mmol de Co], de forma particularmente preferente en una cantidad total de 1,2 a 3,0 [mmol de aditivo A] / [mmol de Co].

En general, se pueden emplear las sales metálicas B) en una cantidad total de 0,0 a 10,0 [mmol de sal metálica B] / [mmol de Co]. Preferentemente, se pueden emplear las sales metálicas B) en una cantidad total de 0,8 a 4,0 [mmol de sal metálica B] / [mmol de Co], de forma particularmente preferente en una cantidad total de 1,2 a 3,0 [mmol de sal metálica B] / [mmol de Co].

Etapa (α):

Para la preparación de polioletercarbonatos mediante la adición catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono a sustancias iniciadoras con funcionalidad H (iniciadores) en presencia de los catalizadores de DMC de acuerdo con la presente invención y opcionalmente de uno o más aditivos A) y opcionalmente de una o más sales metálicas B), se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y, cuando sea apropiado, se retiran el agua y/u otros compuestos altamente volátiles. Esto se realiza, por ejemplo, mediante el arrastre por medio de nitrógeno (opcionalmente a presión reducida) o mediante la destilación al vacío a temperaturas de 50 a 200 °C, preferentemente de 80 a 160 °C, de forma particularmente preferente de 100 a 140 °C. Para simplificar, este pretratamiento de la sustancia iniciadora o de la mezcla de sustancias iniciadoras se denomina secado en lo sucesivo.

En este contexto, el catalizador de DMC y uno o más aditivos A) y opcionalmente una o más sales metálicas B) ya se pueden haber introducido inicialmente con la sustancia iniciadora con funcionalidad H o la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, pero también es posible que se añadan el catalizador de DMC, entonces seco, uno o más aditivos A) y opcionalmente la sal metálica B) opcionalmente seca sólo después del secado de la sustancia iniciadora con funcionalidad H o la mezcla de sustancias iniciadoras con funcionalidad H. El catalizador de DMC se puede añadir en forma sólida o como suspensión en una sustancia iniciadora con funcionalidad H. Si el catalizador se añade en forma de una suspensión, esta se añade de forma preferente antes del secado de la sustancia o sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Etapa (β):

Preferentemente, la activación (β) se lleva a cabo de modo que

(β1) en una primera etapa de activación se añade una primera cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible que esta adición de la cantidad parcial del óxido de alquileo se lleve a cabo opcionalmente en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o la caída de la presión en el reactor,

(β2) en una segunda etapa de activación después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se añade una segunda cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de

alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación anterior, siendo posible que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo se lleve a cabo opcionalmente en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o la caída de la presión en el reactor,

(β3) opcionalmente, en una tercera etapa de activación o en etapas de activación sucesivas, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se repite la etapa (β2) de cero a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de forma particularmente preferente exactamente una vez, llevándose a cabo esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o la caída de la presión en el reactor,

(β4) opcionalmente, en una etapa de activación sucesiva o en etapas de activación sucesivas, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se repite la etapa (β3) de una a cinco veces, preferentemente de una a cuatro veces, de forma particularmente preferente exactamente una vez, llevándose a cabo esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en presencia de CO₂, y en la que se espera a continuación en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o la caída de la presión en el reactor.

También es posible que el aditivo A) se disuelva en la cantidad parcial particular de uno o más óxidos de alquileo que se emplea en las etapas (β1) a (β4) y que se añada al procedimiento.

En una forma de realización preferente, la cantidad parcial particular de uno o más óxidos de alquileo que se emplea en las etapas de activación β1 a β4 es de un 2,0 a un 15,0 % en peso, preferentemente de un 2,5 a un 14,0 % en peso, de forma particularmente preferente de un 3,0 a un 13,0 % en peso (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización).

La dosificación de los uno o más óxidos de alquileo y opcionalmente del dióxido de carbono se lleva a cabo después del secado de una sustancia iniciadora o la mezcla de varias sustancias iniciadoras y la adición del catalizador de DMC y/o del aditivo A) y opcionalmente de la sal metálica B), que se añade en forma de un sólido o, en el caso del catalizador de DMC en forma de una suspensión, antes o después del secado de la sustancia iniciadora. Si se añaden el catalizador de DMC y/o el aditivo A) y opcionalmente la sal metálica B) después del secado de la sustancia iniciadora, preferentemente se debería secar este catalizador de DMC y/o la sal metálica B), por ejemplo en un procedimiento análogo al secado de la sustancia iniciadora. La dosificación de los uno o más óxidos de alquileo y del dióxido de carbono se puede llevar a cabo en principio de diversas maneras. El comienzo de la dosificación puede tener lugar al vacío o a una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se establece preferentemente mediante el paso de un gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, estableciéndose la presión (absoluta) entre 1 kPa y 1000 kPa, preferentemente entre 10 kPa y 800 kPa y preferentemente entre 50 kPa y 600 kPa. En una forma de realización particularmente preferente, se carga la mezcla de los uno o más compuestos iniciadores y el catalizador de DMC resultante de la etapa (α), a una temperatura de 100 °C a 130 °C, al menos una vez, preferentemente tres veces, con de 0,15 kPa a 1000 kPa (absoluta), de forma particularmente preferente de 300 kPa a 600 kPa (absoluta), de un gas inerte (nitrógeno o un gas noble, tal como, por ejemplo, argón) y cada período inmediatamente posterior a los 15 min el incremento de presión se reduce a 100 kPa (absoluta). Como alternativa, en una forma de realización también particularmente preferente se pasa un gas inerte (nitrógeno o un gas noble, tal como, por ejemplo, argón) a través de la mezcla resultante de la etapa (α) a una temperatura de 40 a 150 °C, y al mismo tiempo se aplica una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, de forma particularmente preferente de 5 kPa a 20 kPa.

Etapa (γ):

La dosificación de los uno o más óxidos de alquileo y del dióxido de carbono se puede llevar a cabo de forma simultánea o secuencial, siendo posible que la cantidad total del dióxido de carbono se añada toda de una vez o mediante su dosificación durante el período de reacción. Preferentemente, se dosifica el dióxido de carbono. La dosificación de los uno o más óxidos de alquileo se lleva a cabo de forma simultánea o de forma secuencial a la dosificación del dióxido de carbono. Si se emplean varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polioletercarbonatos, la dosificación de los mismos se puede llevar a cabo de forma simultánea o secuencial a través de operaciones de dosificación separadas (adiciones) en cada caso, o a través de una o más operaciones de dosificación, dosificándose al menos dos óxidos de alquileo como una mezcla. Mediante la naturaleza de la dosificación de los óxidos de alquileo y del dióxido de carbono, es posible sintetizar polioletercarbonatos estadísticos, alternantes, de tipo bloque o de tipo gradiente. La concentración en la mezcla de reacción de óxidos de alquileo libres durante la reacción es preferentemente de > 0 a un 40 % en peso, de forma particularmente preferente > 0 - 25 % en peso, de la forma más preferente > 0 - 15 % en peso (en cada caso basándose en el peso de la mezcla de reacción).

Preferentemente, se emplea un exceso de dióxido de carbono, basándose en la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporada en el polioletercarbonato, ya que un exceso de dióxido de carbono es ventajoso debido a la

lentitud con que reacciona el dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono se puede determinar mediante la presión global en unas condiciones de reacción particulares. Se ha probado que el intervalo de 100 a 12000 kPa, preferentemente de 5000 a 11000 kPa, de forma particularmente preferente de 7000 a 10000 kPa es ventajoso como presión global (absoluta) para la copolimerización en la preparación de los polioletercarbonatos. Además se ha descubierto para el procedimiento de acuerdo con la presente invención que la copolimerización para la preparación de los polioletercarbonatos se lleva a cabo de forma ventajosa de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de forma particularmente preferente de 70 a 140 °C y de forma muy particularmente preferente de 110 a 120 °C. Si se emplean temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción se detiene. A temperaturas por encima de 150 °C la cantidad de productos secundarios no deseables se incrementa en gran medida. Además se debe asegurar que, en la selección de la presión y la temperatura, el CO₂ pase tan pronto como sea posible del estado gaseoso al estado líquido y/o líquido supercrítico. Sin embargo, el CO₂ también se puede añadir al reactor en forma de un sólido y a continuación puede pasar al estado líquido y/o líquido supercrítico en las condiciones de reacción seleccionadas.

Los reactores particularmente preferentes son: reactor de tubo y reactor de bucle y tanque agitado. Se pueden preparar los polioletercarbonatos en un tanque agitado, siendo posible que el tanque agitado se enfríe a través de la camisa del reactor, superficies refrigerantes internas y/o superficies refrigerantes en una circulación bombeada, dependiendo de la forma de realización y del modo de operación. Por razones de seguridad, el contenido de epóxido libre en la mezcla de reacción del tanque agitado no debería exceder un 15 % en peso (véase, por ejemplo, el documento WO-A 2004/081082; página 3; línea 14). Por lo tanto hay que prestar atención en particular a la velocidad de dosificación del epóxido, tanto en el procedimiento semicontinuo, en el que el producto se retira solamente después del final de la reacción, como en el procedimiento continuo, en el que el producto se retira de forma continua. Esta se ajusta de modo que a pesar de la acción inhibitoria del dióxido de carbono, el epóxido reaccione de forma suficientemente rápida. Es posible alimentar el dióxido de carbono de forma continua o discontinua. Esto depende de si el epóxido se consume con la suficiente rapidez y si el producto contiene opcionalmente bloques de poliéter libres de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como la presión) puede variarse igualmente durante la adición del epóxido. Es posible incrementar o disminuir gradualmente o mantener constante la presión de CO₂ durante la adición del epóxido.

Una forma de realización adicional posible en el tanque agitado para la copolimerización (etapa γ) se caracteriza porque los uno o más compuestos iniciadores con funcionalidad H se dosifican de forma continua en el reactor durante la reacción, en la que el aditivo A) empleado y la sal metálica B) opcionalmente empleada se pueden alimentar al procedimiento junto con el iniciador o ya se han introducido inicialmente por completo al principio de la reacción. La cantidad de compuestos iniciadores con funcionalidad H que se dosifican de forma continua en el reactor durante la reacción es preferentemente de al menos 20 equivalentes % en moles, de forma particularmente preferente de 70 a 95 equivalentes % en moles (en cada caso basándose en la cantidad total de compuestos iniciadores con funcionalidad H) (procedimiento CAOS, del inglés "continuous addition of starter", adición continua de iniciador). Sin embargo, no es necesario añadir el iniciador en porciones. También se puede haber introducido inicialmente por completo al principio de la reacción.

La mezcla catalizador activado/iniciador se puede copolimerizar (adicionalmente) con epóxido y dióxido de carbono en el tanque agitado, pero también en otro recipiente de reacción (reactor de tubo o reactor de bucle).

En el caso de un reactor de tubo, el catalizador activado y el iniciador y el epóxido y el dióxido de carbono se bombean de forma continua a través de un tubo. Las proporciones molares de los reactantes varían de acuerdo con el polímero deseado. En una forma de realización preferente, se dosifica el dióxido de carbono en su forma supercrítica, es decir, en una forma casi líquida, para hacer posible una mejor miscibilidad de los componentes. De forma ventajosa, se instalan elementos de mezcla para la mejor mezcla minuciosa los reactantes, tal como se comercializa, por ejemplo, por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos mezclador-intercambiador de calor que simultáneamente ... el ... De hecho, en términos de un aparato a menudo no es posible mejorar las condiciones de flujo turbulento con una buena mezcla minuciosa y la disipación de calor.

Se pueden usar incluso reactores de bucle para la preparación de polioletercarbonatos. Estos incluyen, en general, reactores. Estos son reactores de tubo con un reciclado de sustancias, tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de inyección, que también se puede operar de forma continua, o un bucle de reactores de tubo. En particular, el uso de un reactor de bucle es ventajoso porque puede realizar una mezcla continua, de modo que la concentración del epóxido debería ser baja. Para realizar una conversión completa, a menudo se instala corriente abajo un tubo ("tubo de residencia").

Los polioletercarbonatos obtenidos de acuerdo con la invención tienen una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de forma particularmente preferente de 1 a 6 y de forma muy particularmente preferente de 2 a 4. El peso molecular es preferentemente de 400 a 20000 g/mol y de forma particularmente preferente de 500 a 10000 g/mol.

Generalmente, se pueden emplear para el procedimiento de acuerdo con la invención óxidos de alquileno que tienen 2 - 24 átomos de carbono. Los óxidos de alquileno que tienen 2 - 24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados entre el grupo constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno,

5 óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono o poliepoxiadas en forma de mono, di y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol, tales como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo y alquiloxisilanos con epóxido funcional, tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiletildietoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, se usan como óxidos de alquileo óxido de etileno y/o óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

15 Se pueden emplear compuestos con átomos de H que son activos para la alcoxilación como sustancia iniciadora con funcionalidad H adecuada. Los grupos que tienen átomos de H activo y son activos para la alcoxilación son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH, y -CO₂H, son preferentes -OH y -NH₂ y es particularmente preferente -OH. La sustancia iniciadora con funcionalidad H empleada es, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados entre el grupo constituido por alcoholes monofuncionales, alcoholes polifuncionales, aminas polifuncionales, tioles polifuncionales, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polioléteres, poliolésteres, poliolesteréteres, poliolestercarbonatos, poliolkarbonatos, polietileniminas, poliéter-aminas (por ejemplo, las denominadas Jeffamine[®] de Huntsman, tales como por ejemplo D-230, D-400, D-2000, T-403, T-3000, T-5000 o los productos correspondientes de BASF, tales como por ejemplo Polyetheramin D230, D400, D200, T403, T5000), politetrahydrofuranos (por ejemplo, PolyTHF[®] de BASF, tales como por ejemplo PolyTHF[®] 250, 650S, 1000, 1000S, 1400, 1800, 2000), politetrahydrofuranoaminas (el producto de BASF Polytetrahydrofuranoamin 1700), polioléteres, poliolkacrilatos, aceite de ricino, los mono o diglicéridos del ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono, di y/o triglicéridos de ácidos grasos químicamente modificados y ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que contienen una media de al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, los ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que contienen una media de al menos 2 grupos OH por molécula son productos los comerciales tales como Lupranol Balance[®] (BASF AG), los tipos de Merginol[®] (Hobum Oleochemicals GmbH), los tipos de Sovermol[®] (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los tipos de Soyol[®] TM (USSC Co.).

30 Los compuestos iniciadores monofuncionales que se pueden emplear son alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Los alcoholes monofuncionales que se pueden usar son: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina y 4-hidroxipiridina. Las aminas monofuncionales posibles son: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina y morfolina. Los tioles monofuncionales que se pueden usar son: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buteno-1-tiol y tiofenol. Los ácidos carboxílicos monofuncionales que se pueden mencionar son: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos, tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico y ácido acrílico.

45 Los alcoholes polifuncionales que son adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes difuncionales (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 (tales como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,8-decanodiol, 1,10-decanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como, por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trifuncionales (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrafuncionales (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, o grasas y aceites funcionalizados con hidroxilo, en particular aceite de ricino) y todos los productos de la modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con diversas cantidades de ε-caprolactona.

55 En particular, los polioléteres se comportan de una forma ventajosa en la activación. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se pueden seleccionar entre la clase de sustancias de los polioléteres, en particular los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 100 a 4000 g/mol. Son preferentes los polioléteres que se preparan a partir de unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con un contenido de un 35 a un 100 % de unidades de óxido de propileno, de forma particularmente preferente con un contenido de un 50 a un 100 % de unidades de óxido de propileno. Estos pueden ser copolímeros estadísticos, copolímeros de gradiente o copolímeros en bloque o alternantes de óxido de etileno y óxido de propileno. Polioléteres adecuados preparados a partir de unidades de repetición de óxido de propileno y/u óxido de etileno son, por ejemplo, Desmophen[®], Acclaim[®], Arcol[®], Baycoll[®], Bayfill[®], Bayflex[®], Baygal[®], PET[®] y polioléteres de Bayer MaterialScience AG (tales como por ejemplo Desmophen[®] 3600Z, Desmophen[®] 1900U, Acclaim[®] Polyol 2200, Acclaim[®] Polyol 4000I, Arcol[®] Polyol 1004, Arcol[®] Polyol 1010, Arcol[®] Polyol 1030, Arcol[®] Polyol 1070, Baycoll[®] BD 1110, Bayfill[®] VPPU 0789, Baygal[®] K55, PET[®] 1004, Polyether[®] S180). Otros homo-poli(óxidos de etileno) adecuados son, por ejemplo, Pluriol[®] E marca

comercial de BASF SE, homo-poli(óxidos de propileno) adecuados son, por ejemplo, Pluriol[®] P marca comercial de BASF SE, copolímeros mixtos adecuados de óxido de etileno y óxido de propileno son, por ejemplo, Pluronic[®] PE o Pluriol[®] RPE marcas comerciales de BASF SE.

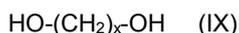
5 Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también se puede seleccionar entre la clase de sustancias de los poliolésteres, en particular los que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 200 a 4500 g/mol. Se emplean como poliolésteres los poliésteres al menos difuncionales. Los poliolésteres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

Además se pueden emplear policarbonatodiolos como sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en particular las que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 4500 g/mol, preferentemente de 500 a 2500, que se preparan, por ejemplo, por reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliolésteres o polioléteres. Ejemplos de policarbonatos son los que se encuentran por ejemplo en el documento EP-A 1359177. Por ejemplo, se pueden usar como policarbonatodiolos los tipos de Desmophen[®] C de Bayer MaterialScience AG, tales como por ejemplo Desmophen[®] C 1100 o Desmophen[®] C 2200.

En una forma de realización adicional de la invención se pueden emplear poliolestercarbonatos como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular, se emplean poliolestercarbonatos que se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la presente invención descrito en el presente documento. Estos poliolestercarbonatos empleados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan con antelación para este propósito en una etapa de reacción separada.

En general, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H tienen una funcionalidad (es decir, un número de H por molécula que son activos para la polimerización) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se emplean bien de forma individual o bien en forma de una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son los alcoholes de fórmula general (IX)



35 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 (IV) son etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol y 1,12-dodecanodiol. Otras sustancias iniciadoras con funcionalidad H preferentes son neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, productos de reacción de los alcoholes de acuerdo con la fórmula (IX) con ϵ -caprolactona, por ejemplo los productos de reacción de trimetilolpropano con ϵ -caprolactona, los productos de reacción de glicerol con ϵ -caprolactona y los productos de reacción de pentaeritritol con ϵ -caprolactona. Sustancias iniciadoras con funcionalidad H que además se emplean preferentemente son agua, dietilenglicol, dipropilenglicol, aceite de ricino, sorbitol y polioléteres preparados a partir de unidades de repetición de poli(óxido de alquileno).

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H particularmente preferentes son uno o más compuestos seleccionados entre el grupo 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, polioléteres di y trifuncionales, en los que el polioléter se prepara a partir de una sustancia iniciadora con dos o tres H funcionales y óxido de propileno o una sustancia iniciadora con dos o tres H funcionales, óxido de propileno y óxido de etileno. Los polioléteres tienen preferentemente un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3, y en particular un peso molecular Mn en el intervalo de 62 a 3000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

50 La preparación de poliolestercarbonatos se lleva a cabo mediante la adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileno a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En el contexto de la presente invención, "con funcionalidad H" se entiende que significa el número de átomos de H por molécula del compuesto iniciador que son activos para la alcoxilación.

En principio se conocen catalizadores de DMC para su uso en la homopolimerización de epóxidos 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 de DMC, que se describen 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 elevada en la homopolimerización de epóxidos y hacen posible la preparación de polioléteres con concentraciones de catalizador

muy bajas (25 ppm o menos), de modo que en general no es necesario separar el catalizador del producto final. Los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando orgánico complejante (por ejemplo, terc-butanol), también contienen un poliéter con un peso molecular promedio en número mayor de 500 g/mol, son un ejemplo típico.

Los catalizadores de DMC de acuerdo con la presente invención se obtienen del siguiente modo

(i) en la primera etapa una solución acuosa de una sal metálica se hace reaccionar con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o más ligandos orgánicos complejantes, por ejemplo de un éter o un alcohol,

(ii) en el que en la segunda etapa el sólido se separa mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración) de la suspensión obtenida en (i),

(iii) en el que, si fuera apropiado, en una tercera etapa el sólido aislado se lava con una solución acuosa de un ligando orgánico complejante (por ejemplo mediante una nueva suspensión y un nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación),

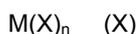
(iv) en el que el sólido obtenido, si fuera apropiado después de pulverizarlo, se seca posteriormente a temperaturas en general de 20 -120 °C y a presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

y en el que en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa), se añaden uno o más ligandos orgánicos complejantes, preferentemente en exceso (basándose en el compuesto de cianuro bimetálico), y se añaden opcionalmente componentes complejantes adicionales.

Los compuestos de cianuro bimetálico contenidos en los catalizadores de DMC de acuerdo con la presente invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

Por ejemplo, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, basándose en la sal de cianuro metálico, tal como, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade a la suspensión formada dimetoxietano (glime) o terc-butanol (preferentemente en exceso, basándose en el hexacianocobaltato de cinc).

Las sales metálicas que son adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro bimetálico tienen preferentemente la fórmula general (X)



en la que

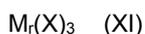
M se selecciona entre los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , M es preferentemente Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

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

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

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

o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (XI)



en la que

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

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

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

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

o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (XII)



en la que

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

X son uno o más (es decir diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado entre el grupo de haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato,

isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
 s es 2 si X = sulfato, carbonato u oxalato y
 s es 4 si X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (XIII)



en la que

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

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

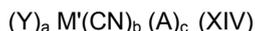
10 t es 3 si X = sulfato, carbonato u oxalato y

t es 6 si 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 hierro (III), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). También se pueden emplear mezclas de diversas sales metálicas.

15

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



20 en la que

M' se selecciona entre uno o más cationes metálicos del grupo constituido por Fe (II), Fe (III), Co (II), Co (III), Cr (II), Cr (III), Mn (II), Mn (III), Ir (III), Ni (II), Rh (III), Ru (II), V(IV) y V(V), preferentemente M' es uno o más cationes metálicos del grupo constituido por Co (II), Co (III), Fe (II), Fe (III), Cr (III), Ir (III) y Ni (II),

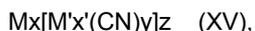
25 Y se selecciona entre uno o más cationes metálicos del grupo constituido por metales alcalinos (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metales alcalinotérreos (es decir Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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

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

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

35 Los compuestos de cianuro bimetálico preferentes que contienen los catalizadores de DMC de acuerdo con la presente invención son compuestos de fórmula general (XV)



en la que M es como se ha definido en la fórmula (III) a (VI) y

M' es como se ha definido en la fórmula (VII), y

40 x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de modo que el compuesto de cianuro bimetálico sea eléctricamente neutro.

Preferentemente

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

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

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

Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados son hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados son los obtenibles, por ejemplo, por el documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). Se usa de forma particularmente preferente hexacianocobaltato (III) de cinc.

50 Los ligandos orgánicos complejantes añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se desvelan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase en particular la columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo, se emplean como ligandos orgánicos complejantes los compuestos orgánicos solubles en agua con

heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Los ligandos orgánicos complejantes preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y las mezclas de los mismos. Los ligandos orgánicos complejantes particularmente preferentes son los ésteres alifáticos (tales 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-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifático o cicloalifático como grupos hidroxilo alifático (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos orgánicos complejantes que son los más preferentes se seleccionan entre uno o más compuestos del grupo constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

Se emplean opcionalmente en la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención uno o más componentes complejantes de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitan de polialquilenglicol, polialquilenglicol glicidil éteres, poli(acrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo, poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinil metil éter, polivinil etil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de glicidil éteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polifuncionales, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas de las mismos, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o compuestos iónicos con actividad superficial o interfacial.

Preferentemente, en la primera etapa de la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la presente invención, las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc), empleada en un exceso estequiométrico (al menos un 50 % en moles), basándose en la sal de cianuro metálico, es decir al menos una proporción molar de sal metálica con respecto a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00 y la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar en presencia de los ligandos orgánicos complejantes (por ejemplo, terc-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, el exceso de la sal metálica y el ligando orgánico complejante.

En este contexto, el ligando orgánico complejante puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Se ha probado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y la sal de cianuro metálico y el ligando orgánico complejante con una agitación vigorosa. La suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación opcionalmente con un componente complejante adicional. En este contexto, el componente complejante se emplea preferentemente en una mezcla con agua y ligando orgánico complejante. Un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se lleva a cabo empleando una boquilla de mezcla, de forma particularmente preferente empleando un dispersor a chorro como se describe en el documento WO-A 01/39883.

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

En una variante de una forma de realización preferente, en una tercera etapa del procedimiento el sólido que se ha aislado se lava posteriormente con una solución acuosa del ligando orgánico complejante (por ejemplo, mediante una nueva suspensión y un nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación). De esta manera, se pueden retirar del catalizador de acuerdo con la invención, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tales como cloruro potásico. Preferentemente, la cantidad de ligando orgánico complejante en la solución acuosa de lavado está entre un 40 y un 80 % en peso, basándose en la solución total.

En la tercera etapa se añade opcionalmente el componente complejante adicional a la solución acuosa de lavado preferentemente en un intervalo entre un 0,5 y un 5 % en peso, basándose en la solución total.

Además, es ventajoso que se lave más de una vez el sólido aislado. Preferentemente, el lavado se lleva a cabo en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa de un alcohol insaturado (por ejemplo, mediante una nueva suspensión y un nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación), para de esta manera retirar del catalizador de acuerdo con la invención, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tales como cloruro potásico. De forma particularmente preferente, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado está entre un 40 y un 80 % en peso, basándose en la solución total de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado adicionales (iii-2), bien se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente de una a tres veces en la operación de lavado, o bien preferentemente, una ... será ... Es preferente, sin embargo, usar una solución no acuosa para las operaciones de lavado adicionales, por ejemplo una mezcla o solución de alcohol insaturado, de ligando orgánico complejante y de componentes complejantes adicionales (preferentemente en un intervalo entre un 0,5 y un 5 % en peso, basándose en la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2)), empleada como solución de lavado, y el sólido se lava con esta una o varias veces, preferentemente de una a tres veces. Componentes.

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

- 5 En el documento WO-A 01/80994 se describe un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención a partir de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta del filtro y secado.

10 Los polioletercarbonatos que se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de productos secundarios y se pueden procesar sin problemas, en particular por reacción con di y/o poliisocianatos, para obtener poliuretanos, en particular espumas flexibles de poliuretano. Para los usos del poliuretano se emplean preferentemente los polioletercarbonatos que se basan en un compuesto iniciador con funcionalidad H que tienen una funcionalidad de al menos 2. Los polioletercarbonatos que se obtienen mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar además en usos tales como formulaciones de agentes
15 detergentes y de limpieza, líquidos para perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes y productos químicos de procedimiento para la fabricación de papel o la producción textil o formulaciones cosméticas. Los expertos en la materia conocen que, dependiendo del campo particular de uso, los polioletercarbonatos usados deben ajustarse a determinadas propiedades de sustancia, tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, polidispersión, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

20 El peso molecular promedio en masa y en número de los polímeros formados se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se procedió de acuerdo con la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, parte 1 - tetrahidrofurano como el eluyente". Para la calibración se usaron muestras de poliestireno de peso molecular conocido.

25 El índice de OH (índice de hidroxilo) se determinó de acuerdo con la norma DIN 53240-2, usándose, sin embargo, piridina como disolvente en lugar de THF/cloruro de metileno. La titulación se llevó a cabo con KOH 0,5 molar en etanol (detección de punto final por medio de potenciometría). Se usó como sustancia de ensayo aceite de ricino con un índice de OH especificado mediante certificado. La unidad indicada en "mg/g" se refiere a mg[KOH]/g[polioletercarbonato].

30 Para indicar la cantidad de sal metálica empleada, también se indica la proporción de la cantidad de sustancia de sal metálica empleada con respecto a la cantidad de sustancia de cobalto empleada, que tiene su origen en el catalizador de DMC. Se usa un contenido en peso de Co de un 11,0 % en peso para calcular la cantidad de sustancia de cobalto que tiene su origen en el catalizador de DMC. Esto se determinó por medio de análisis de fluorescencia de rayos X. Sobre esta base, el empleo de 141 mg de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) contiene una cantidad de sustancia de cobalto de 0,26 mmol.

35 El contenido de CO₂ incorporado en el polioletercarbonato resultante y la proporción de carbonato de propileno con respecto al polioletercarbonato se determinaron por medio de RMN ¹H (Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulso zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroforno deuterado. Las resonancias relevantes en la RMN ¹H (basadas en TMS = 0 ppm) son las que siguen:

40 carbonato cíclico (que se formó como un producto secundario) resonancia a 4,5 ppm, carbonato, resultante del dióxido de carbono incorporado en el polioletercarbonato (resonancias de 5,1 a 4,8 ppm), OP sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polioléter (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias de 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado como la molécula iniciadora con una resonancia de 1,6 a 1,52 ppm.

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

45 A(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para el carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)
A(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1 - 4,8 ppm para el polioletercarbonato y un átomo de H para el carbonato cíclico.
A(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para el OP libre sin reaccionar
A(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2 - 1,0 ppm para el polioléter
A(1,6-1,52) = área de la resonancia de 1,6 a 1,52 ppm para el 1,8-octanodiol (iniciador).

50 Teniendo en cuenta las intensidades relativas, el carbonato unido a polímero ("carbonato lineal" CL) en la mezcla de reacción se convirtió en % en moles de acuerdo con la siguiente fórmula (XVI)

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

El contenido en peso (en % en peso) de carbonato unido a polímero (CL') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (XVII)

$$CL' = \frac{[A(5,1-4,8) - A(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (XVII)$$

calculándose el valor de N ("denominador" N) de acuerdo con formula (XVIII):

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

El factor 102 resulta de la suma de los pesos moleculares del CO₂ (peso molecular 44 g/mol) y del óxido de propileno (peso molecular 58 g/mol), el factor 58 resulta del peso molecular del óxido de propileno y el factor 146 resulta del peso molecular del iniciador empleado, 1,8-octanodiol.

10 El contenido en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (XIX),

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

calculándose el valor de N de acuerdo con la fórmula (XI).

15 Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición basándose en el contenido de polímero (que consta de polioléter que se forma a partir del iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en ausencia de CO₂, y del polioletercarbonato, formado a partir del iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron mediante cálculo los constituyentes que no pertenecen al polímero de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico y cualquier óxido de propileno presente sin reaccionar).
 20 El contenido en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polioletercarbonato se convirtieron en contenido en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F = 44/(44 + 58)$. El contenido de CO₂ en el polioletercarbonato indicado ("CO₂ incorporado"; véanse los siguientes ejemplos y la Tabla 1) está normalizado con respecto al contenido de la molécula de polioletercarbonato que se formó durante la copolimerización y, cuando sea apropiado, las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir, aquí no se tuvo en cuenta el contenido de la molécula de polioletercarbonato que resulta a partir del iniciador (1,8-octanodiol) y a partir de la reacción del iniciador
 25 con el epóxido que se añade en ausencia de CO₂).

Preparación de un polioletercarbonato en ausencia de aditivos. (Ejemplo de Comparación 1)

Se introdujeron inicialmente 141 mg de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994) y 51 g de 1,8-octanodiol (iniciador) seco en un reactor a presión de 1 l con un dispositivo de dispensación de gas. El reactor se calentó hasta 130 °C y se inertizó mediante la carga repetida con nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y la posterior bajada a aproximadamente 100 kPa. Esta operación se realizó 30 3 veces. Se dosificaron 25 g de óxido de propileno (OP) en el reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂, es decir, a cero kPa de CO₂. El comienzo de la reacción se manifestó mediante un pico de temperatura ("punto caliente") y mediante una caída de la presión respecto a la presión de partida (aproximadamente 100 kPa) **[activación 1]**. Después de la primera caída de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP **[activación 2]** y a continuación 19 g de OP **[activación 3]**, y como resultado se produjo a su vez un pico de temperatura y una caída en la presión en cada caso. Después de cargarse el reactor con 5000 kPa de CO₂ **[presión 1]**, se dispensaron rápidamente 50 g de OP **[activación 4]**, y como resultado se produjo un pico de temperatura después de un tiempo de espera de 33 minutos **[tiempo 1]**. A partir de este punto en el tiempo del pico de temperatura, la presión global del reactor tendió a disminuir. La presión **[presión 2]** en el reactor se reguló de modo que la presión se mantuviera constante en la presión 1 mencionada anteriormente mediante la dosificación regular de CO₂. Después de que tuviera lugar la activación, el óxido de propileno restante (435 g) se bombeó de forma continua en el reactor a aproximadamente 1,8 g/min, mientras se disminuyó la temperatura a 105 °C **[temperatura 1]** en etapas de 5 °C cada cinco minutos. Cuando finalizó la adición de OP, se continuó la agitación (1500 rpm) durante un período adicional de 60 minutos a 105 °C a la presión 1 mencionada anteriormente. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por 45 las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,9 % en peso;

Selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato = 0,21;

50 El índice de OH del polioletercarbonato fue 67,2 mg/g;

La polidispersión fue 1,45.

Preparación de un polioletercarbonato con adición continua de 31 g de 2,4,6-tri-terc-butilfenol (Ejemplo de Comparación 2)

5 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo de Comparación 1, pero la [presión 2] fue 6000 kPa. Después de llevar a cabo la activación, se dispensó de forma continua una mezcla de 435 g de OP y 31 g de 2,4,6-tri-terc-butilfenol, es decir, 461 g en total. La [temperatura 1] fue 110 °C. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 20,4 % en peso.

10 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato permaneció sin cambios en 0,21 (es decir como en el Ejemplo de Comparación 1). El índice de OH del polioletercarbonato fue 69,1 mg/g; La polidispersión fue peor (1,65 en lugar de 1,45).

15 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de un catalizador de DMC y un aditivo orgánico (aditivo A) y opcionalmente una sal metálica B (**instrucciones generales de preparación**): se introdujeron inicialmente 141 mg de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994), cuando fue apropiado un aditivo A (de la naturaleza y cantidad indicadas en la Tabla 1) [**adición de aditivo A1**], cuando fue apropiado una sal metálica B (de la naturaleza y cantidad indicadas en la Tabla 1) [**adición de sal metálica B1**] y 51 g de 1,8-octanodiol seco (iniciador) en un reactor de presión de 1 l con un dispositivo de dispensación de gas. El reactor se calentó hasta 130 °C y se inertizó mediante la carga repetida con nitrógeno a aproximadamente 500 kPa y la posterior relajación a aproximadamente 100 kPa. Esta operación se realizó tres veces [**secado**]. Se dosificaron 25 g de óxido de propileno (OP) en el reactor a 130 °C y en ausencia de CO₂, es decir, a cero kPa de CO₂. Aquí se añadió en primer lugar, cuando fue apropiado, el aditivo A en forma de una solución en los 25 g de OP [**adición de aditivo A2**]. El comienzo de la reacción se manifestó mediante un pico de temperatura ("punto caliente") y mediante una caída de la presión a valores cercanos a la presión inicial (aproximadamente 100 kPa) [**activación 1**]. Después de la primera caída de presión, se dosificaron rápidamente 20 g de OP [**activación 2**], que contenían el aditivo A cuando fue apropiado [**adición de aditivo A3**], y a continuación 19 g de OP [**activación 3**], que contenían el aditivo A cuando fue apropiado [**adición de aditivo A4**], y como resultado se produjo a su vez un pico de temperatura y una caída en la presión en cada caso. Después de cargarse el reactor con 5000 kPa de CO₂, se dispensaron rápidamente 50 g de OP [**activación 4**], y como resultado se produjo un pico de temperatura después de un tiempo de espera [**tiempo 1**]. A partir de este punto en el tiempo del pico de temperatura, la presión global del reactor tendió a disminuir. La presión en el reactor se reguló de modo que la presión se mantuviera constante a la presión 1 mencionada anteriormente mediante la dosificación regular de CO₂. Después de llevarse a cabo la activación, el óxido de propileno restante (435 g) se bombeó de forma continua en el reactor a aproximadamente 1,8 g/min, mientras la temperatura se disminuyó a 105 °C en etapas de 5 °C cada cinco minutos. Cuando finalizó la adición de OP, se continuó la agitación (1500 rpm) durante un periodo adicional de 60 minutos a 105 °C a la presión 1 mencionada anteriormente.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 61 mg de 4-nitrofenol (Ejemplo 3)

40 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 4-nitrofenol, como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 6 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,3 % en peso;

45 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,15;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 61,3 mg/g;

La polidispersión fue 1,40.

50 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 61 mg de 4-nitrofenol, añadido en forma de una solución en óxido de propileno. (Ejemplo 4)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, disolviéndose 4-nitrofenol, como aditivo A, en la cantidad de óxido de propileno usada para las activaciones 1, 2 y 3 y añadiéndose por lo tanto esta solución en las etapas de activación [adición de aditivo A2, A3, A4].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 7 minutos.

55 El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 18,3 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,19;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 65,5 mg/g;
La polidispersión fue 1,22.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 81 mg de 2,4-dinitrofenol. (Ejemplo 5)

5 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 2,4-dinitrofenol, como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 14 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

10 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 18,0 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,16;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 59,3 mg/g;

La polidispersión fue 1,17.

15 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 74 mg de 4-terc-butil-(piro)catecol. (Ejemplo 6)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 4-terc-butil-(piro)-catecol, como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 17 minutos.

20 El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,8 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,18;

25 El índice de OH del polioletercarbonato fue 65,1 mg/g;

La polidispersión fue 1,38.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 88 mg de fenotiazina (Ejemplo 7)

30 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente fenotiazina, como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] se acortó de 33 minutos a 6 minutos. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

35 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 18,6 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,15;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 57,8 mg/g;

La polidispersión fue 1,30.

40 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 88 mg de fenotiazina, añadido en forma de una solución en óxido de propileno. (Ejemplo 8)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, añadiéndose fenotiazina, como aditivo A, en la cantidad de óxido de propileno usada para la activación 1 [adición de aditivo A2].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 7 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

45 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 17,8 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,19;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 64,9;

50 La polidispersión fue 1,19.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 81 mg de fenoxazina. (Ejemplo 9)

55 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente fenoxazina, como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 21 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 20,8 % en

peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,17;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 56,7 mg/g;

5 La polidispersión fue 1,40.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 68 mg de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo. (Ejemplo 10)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO), como aditivo A, junto con el catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

10 El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 15 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,0 % en peso;

15 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,16;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 61,8 mg/g;

La polidispersión fue 1,23.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 65 mg de trans-β-nitroestireno. (Ejemplo 11)

20 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente trans-β-nitroestireno, como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 19 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

25 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,5 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,15;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 62,6 mg/g;

La polidispersión fue 1,42.

30 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 52 mg de 2,2'-ditiobis(benzotiazol). (Ejemplo 12)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 2,2'-ditiobis(benzotiazol), como aditivo A, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 9 minutos.

35 El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,0 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,18

40 El índice de OH del polioletercarbonato fue 64,6 mg/g;

La polidispersión fue 1,17.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 52 mg de α-metilestireno. (Ejemplo de Comparación 13)

45 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente α-metilestireno, como aditivo A, junto con el catalizador y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 30 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 17,2 % en peso;

50 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,22;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 70,5 mg/g;

La polidispersión fue 1,47.

Discusión de los resultados de los Ejemplos 1 - 13 (Tabla 1)

55 Como se puede observar a partir de los resultados del Ejemplo de Comparación 2, no se ha descubierto ninguna mejora significativa en el contexto de la presente invención mediante el uso de 2,4,6-tri-terc-butilfenol impedido

estéricamente en una cantidad considerablemente mayor de al menos un exceso molar 10 veces superior. Si se añaden los aditivos orgánicos mencionados en los Ejemplos 3-12, el tiempo hasta el punto caliente en presencia de dióxido de carbono [activación 4] se acorta de forma significativa algunas veces, de modo que se debe invertir menos tiempo en llevar a cabo la reacción. Todos los aditivos orgánicos de los Ejemplos 3-12 mejoran la selectividad (disminuye el valor cíclico/lineal) y conducen a polioletercarbonatos con una baja polidispersión. De forma ventajosa, también se consigue una mayor incorporación de dióxido de carbono al polímero con el aditivo fenoxazina (Ejemplo 9). Otras sustancias orgánicas, tales como, por ejemplo, α -metilestireno (Ejemplo de Comparación 13) no son adecuadas para la consecución del objetivo de acuerdo con la invención.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 405 mg de estearato de calcio (Ejemplo de Comparación 14)

10 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente estearato de calcio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de sal metálica B1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO_2 [activación 4] fue 15 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

15 CO_2 incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO_2 : 20,2 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,10;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 64,3 mg/g;

20 La polidispersión fue 1,37.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 390 mg de estearato de aluminio (Ejemplo de Comparación 15)

25 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente estearato de aluminio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de sal metálica B1].

El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO_2 [activación 4] fue 19 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

30 CO_2 incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO_2 : 23,1 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,15;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 63,3 mg/g;

La polidispersión fue 1,86.

35 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 88 mg de fenotiazina y 405 mg de estearato de calcio (Ejemplo 16)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente fenotiazina, como aditivo A, y estearato de calcio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1]. El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO_2 [activación 4] fue 7 minutos. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

40 CO_2 incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO_2 : 20,1 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,09;

El índice de OH del polioletercarbonato fue 65,5 mg/g;

45 La polidispersión fue 1,27.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 81 mg de 2,4-dinitrofenol y 405 mg de estearato de calcio (Ejemplo 17)

50 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 2,4-dinitrofenol, como aditivo A, y estearato de calcio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1]. El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO_2 [activación 4] fue 7 minutos.

El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

55 CO_2 incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO_2 : 20,4 % en peso;

La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto

al polioletercarbonato fue 0,09;
 El índice de OH del polioletercarbonato fue 63,2 mg/g;
 La polidispersión fue 1,24.

5 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 61 mg de 4-nitrofenol y 405 mg de estearato de calcio (Ejemplo 18)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 4-nitrofenol, como aditivo A, y estearato de calcio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1].

10 El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 7 minutos.
 El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

15 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 20,4 % en peso;
 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,09;
 El índice de OH del polioletercarbonato fue 63,7 mg/g;
 La polidispersión fue 1,23.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 88 mg de fenotiazina y 390 mg de estearato de aluminio (Ejemplo 19)

20 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente fenotiazina, como aditivo A, y estearato de aluminio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1]. El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 10 minutos. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

25 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 21,7 % en peso;
 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,16;
 El índice de OH del polioletercarbonato fue 66,9 mg/g;
 La polidispersión fue 1,40.

30 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 81 mg de 2,4-dinitrofenol y 390 mg de estearato de aluminio (Ejemplo 20)

La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 2,4-dinitrofenol, como aditivo A, y estearato de aluminio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1]. El tiempo

35 hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 12 minutos. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

40 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 23,4 % en peso;
 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,16;
 El índice de OH del polioletercarbonato fue 66,5 mg/g;
 La polidispersión fue 1,66.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 61 mg de 4-nitrofenol y 390 mg de estearato de aluminio (Ejemplo 21)

45 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente 4-nitrofenol, como aditivo A, y estearato de aluminio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1]. El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 12 minutos. El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

50 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 24,1 % en peso;
 La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,13;
 El índice de OH del polioletercarbonato fue 61,5 mg/g;
 55 La polidispersión fue 1,61.

Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 81 mg de fenoxazina y 405 mg de estearato de calcio (Ejemplo 22)

- 5 La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente fenoxazina, como aditivo A, y estearato de calcio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1].
El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 8 minutos.
El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

- 10 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 18,3 % en peso;
La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,13;
El índice de OH del polioletercarbonato fue 62,3 mg/g;
La polidispersión fue 1,24.

- 15 Preparación de un polioletercarbonato en presencia de 81 mg de fenoxazina y 390 mg de estearato de aluminio (Ejemplo 23)

- La preparación se llevó a cabo de acuerdo con las instrucciones generales de preparación, introduciéndose inicialmente fenoxazina, como aditivo A, y estearato de aluminio, como sal metálica B, junto con el catalizador de DMC y 1,8-octanodiol (iniciador) en forma de un sólido [adición de aditivo A1 y adición de sal metálica B1].
20 El tiempo hasta el punto caliente en presencia de CO₂ [activación 4] fue 8 minutos.
El polioletercarbonato preparado de esta manera se distingue por las siguientes propiedades:

- 25 CO₂ incorporado [% en peso], basándose en la parte del polímero formada en presencia de CO₂: 19,8 % en peso;
La selectividad indicada como la proporción de carbonato cíclico (producto secundario no deseado) con respecto al polioletercarbonato fue 0,18;
El índice de OH del polioletercarbonato fue 60,3 mg/g;
La polidispersión fue 1,22.

Discusión de los resultados de los Ejemplos 14 - 23 (Tabla 2)

- 30 Los Ejemplos 16 a 23 de la Tabla 2 demuestran el efecto ventajoso del uso simultáneo de un aditivo A) y una sal metálica B). Comparado con el procedimiento sin estos aditivos (Ejemplo de Comparación 1, Tabla 1), se consiguen una selectividad más favorable, un período de activación más corto y al mismo tiempo un mayor contenido de CO₂ incorporado en el polioletercarbonato resultante. La combinación de 4-nitrofenol o 2,4-dinitrofenol con estearato de calcio o estearato de aluminio (Ejemplos 17, 18, 20 y 21) resultó ser particularmente favorable.

Tabla 1: Resultados de la preparación de polietercarbonato

Ejemplo	Aditivo A)	[mmol de aditivo A] / [mmol de Co]	Tiempo 1 [min]	Incorporación de CO ₂ [% en peso]	Selectividad ácido/lineal	Índice de OH [mg de KOH/g]	Poli-dispersión
1 (comp.)	Sin aditivo	0	33	19,9	0,21	67,2	1,45
2 (comp.)	2,4,6-tri-terc-butilfenol (31 g disuelto en 435 g de OP (adición de OP continua))	448,59	60	20,4	0,21	69,1	1,65
3	4-nitrofenol	1,67	6	19,3	0,15	61,3	1,40
4	4-nitrofenol (disuelto en 64 g de OP, adición durante la activación)	1,67	7	18,3	0,19	65,5	1,22
5	2,4-dinitrofenol	1,67	14	18,0	0,16	59,3	1,17
6	4-terc-butil-pirocatecol	1,67	17	19,8	0,18	65,1	1,38
7	fenotiazina	1,67	6	18,6	0,15	57,8	1,30
8	fenotiazina (disuelta en 25 g de OP, adición en una etapa de activación)	1,67	7	17,8	0,19	64,9	1,19
9	fenoxazina	1,67	21	20,8	0,17	56,7	1,40
10	2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxilo	1,67	15	19,0	0,16	61,8	1,23
11	trans-β-nitroestireno	1,67	19	19,5	0,15	62,6	1,42
12	2,2-ditiobis(benzotiazol)	1,67	9	19,0	0,18	64,6	1,17
13 (comp.)	α-metilestireno	1,67	30	17,2	0,22	70,5	1,47
comp. = Ejemplo de Comparación							

Tabla 2: Resultados de la preparación de poliéstercarbonato

Ejemplo	Aditivo A)	Sal metálica B)	[mmol de aditivo A) / [mmol de Co]	[mmol de sal metálica B)] / [mmol de Co]	Tiempo 1 [min]	Incorporación de CO ₂ [% en peso]	Selectividad cíclico/lineal	Índice de OH [mg de KOH/g]	Poli-dispersión
14 (comp.)	sin aditivo A)	estearato de calcio	0	2,54	15	20,2	0,10	64,3	1,37
15 (comp.)	sin aditivo A)	estearato de aluminio	0	1,67	19	23,1	0,15	63,3	1,86
16	fenotiazina	estearato de calcio	1,67	2,54	7	20,1	0,09	65,5	1,27
17	2,4-dinitrofenol	estearato de calcio	1,67	2,54	7	20,4	0,09	63,2	1,24
18	4-nitrofenol	estearato de calcio	1,67	2,54	7	20,4	0,09	63,7	1,23
19	fenotiazina	estearato de aluminio	1,67	1,67	10	21,7	0,16	66,9	1,40
20	2,4-dinitrofenol	estearato de aluminio	1,67	1,67	12	23,4	0,16	66,5	1,66
21	4-nitrofenol	estearato de aluminio	1,67	1,67	12	24,1	0,13	61,5	1,61
22	fenoxazina	estearato de calcio	1,67	2,54	8	18,3	0,13	62,3	1,24
23	fenoxazina	estearato de aluminio	1,67	1,67	8	19,8	0,18	60,9	1,22
comp. = Ejemplo de Comparación									

REIVINDICACIONES

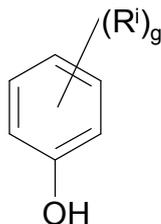
1. Procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos a partir de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro bimetalico y en presencia de al menos un aditivo A), **caracterizado porque**

- 5 (α) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H,
 (β) para la activación se añade una cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible que esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo se lleve a cabo dado el caso en presencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso el pico de temperatura que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de presión en el reactor y siendo también posible que la etapa (β) se lleve a cabo varias veces para la activación,
 (γ) se añaden uno o más óxidos de alquileo y dióxido de carbono a la mezcla resultante de la etapa (β) ("copolimerización"), siendo posible que los óxidos de alquileo empleados para la copolimerización sean idénticos o diferentes a los óxidos de alquileo empleados en la activación,

en el que el aditivo A) se añade en la etapa (α) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o el aditivo A) se añade en la etapa (β) a la cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo añadidos a la mezcla resultante de la etapa (α) y

20 en el que el aditivo A) es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por

- fenoles no impedidos estéricamente de acuerdo con la fórmula (II)

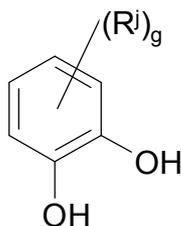


(II)

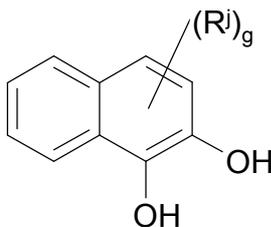
en la que

- 25 $g = 1$ o 2 y
 R^i representa un grupo amino, bromo, cloro, ciano, yodo, metoxi, metilo o nitro;

- catecoles de acuerdo con la fórmula (IIIa) y pirocatecoles de acuerdo con la fórmula (IIIb)



(IIIa)



(IIIb)

en las que

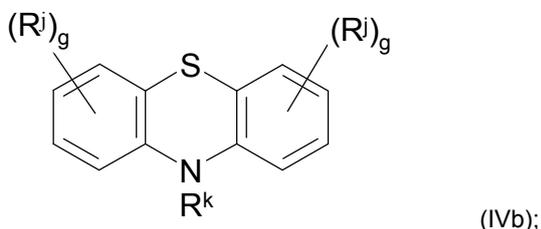
- 30 g tiene el significado mencionado anteriormente y
 R^j representa un grupo acetamido, amino, bromo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, cloro, ciano, etoxi, etilo, flúor, yodo, metoxi, metilo, nitro, iso-propilo o n-propilo;

- fenotiazinas,
- benzotiazoles,
- fenoxazinas,
- 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo y
- nitroestirenos.

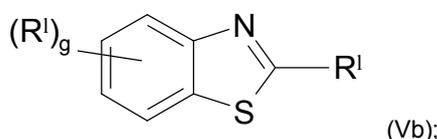
- 5
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la preparación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de DMC y en presencia de al menos un aditivo A) así como en presencia de al menos una sal metálica B), **caracterizado porque** el aditivo A) se añade en la etapa (α) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o el aditivo A) se añade en la etapa (β) a la cantidad parcial de uno o más óxidos de alquileo añadidos a la mezcla resultante de la etapa (α), en donde la sal metálica B) se añade en la etapa (α) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en donde como sal metálica B) se emplea al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por haluros de metales alcalinotérreos, carboxilatos de metales alcalinotérreos o carboxilatos de aluminio.
- 10
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se emplea como aditivo A) 4-dinitrofenol y/o 2,4-dinitrofenol y como sal metálica B) al menos un compuesto seleccionado entre el grupo constituido por acetato de magnesio, acetato de calcio, estearato de magnesio, estearato de calcio y estearato de aluminio.
- 15
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la etapa (α) se disponen la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H y se retira el agua mediante temperatura incrementada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC, el aditivo A) y dado el caso la sal metálica B) a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H antes o después del secado.
- 20
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que para la activación de acuerdo con la etapa (β)
- 25
- (β 1) en una primera etapa de activación se añade una primera cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), siendo posible que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo se lleve a cabo dado el caso en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de la presión en el reactor,
- 30
- (β 2) en una segunda etapa de activación después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se añade una segunda cantidad parcial (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y la copolimerización) de uno o más óxidos de alquileo a la mezcla resultante de la etapa de activación anterior, siendo posible que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo se lleve a cabo dado el caso en presencia de CO₂, pero preferentemente en ausencia de CO₂, y esperándose a continuación en cada caso el pico de temperatura ("punto caliente") que ocurre debido a la reacción química exotérmica posterior y/o una caída de la presión en el reactor.
- 35
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que para la activación
- 40
- (β 3) en una tercera etapa de activación o en etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se repite la etapa (β 2) de una a cinco veces, llevándose a cabo esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en ausencia de CO₂.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que para la activación
- 45
- (β 4) en una etapa de activación adicional o en etapas de activación adicionales, después de alcanzar el pico de temperatura en la etapa de activación anterior, se repite la etapa (β 3) de una a cinco veces, llevándose a cabo esta adición de la cantidad parcial o estas adiciones de las cantidades parciales de óxido de alquileo en presencia de CO₂.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cantidad parcial particular de uno o más óxidos de alquileo que se emplea en las etapas de activación β 1 a β 4 es de un 2,0 a un 15,0 % en peso (basándose en la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleados en la activación y la copolimerización).
- 50
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad empleada de los aditivos A) es de 0,2 a 10,0 [mmol de aditivo A)] / [mmol de Co].
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8, en el que la cantidad empleada del aditivo A) es de 0,8 a 4,0 [mmol de aditivo A)] / [mmol de Co] y la cantidad empleada de la sal metálica B) es de 0,8 a 4,0 [mmol de sal metálica B)] / [mmol de Co].
- 55

11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el en la definición de aditivo A)

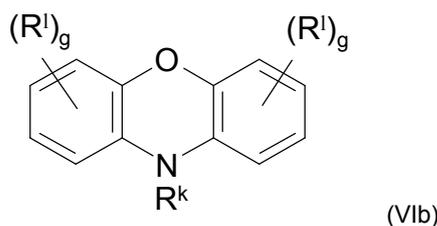
- las fenotiazinas son aquellas de acuerdo con la fórmula (IVb)



5 - los benzotiazoles son aquellos de acuerdo con la fórmula (Vb)



- las fenoxazinas son aquellas de acuerdo con la fórmula (VIb)



10

en donde en las fórmulas mencionadas anteriormente

$g = 0, 1 \text{ o } 2$ y

R^j representa un grupo acetamido, amino, bromo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, cloro, ciano, etoxi, etilo, flúor, yodo, metoxi, metilo, nitro, iso-propilo, n-propilo,

15 R^k representa un H o un grupo alquilo $C_1 - C_{20}$, preferentemente H o un grupo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo,

R^l representa un H, un grupo alquilo $C_1 - C_{20}$ (por ejemplo un grupo metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, hexilo, ciclohexilo), un grupo acetamido, amino, bromo, cloro, ciano, etoxi, etilo,

20 flúor, hidroxilo, yodo, metoxi, nitro, o estando los fragmentos de tiazol y/o de benzotiazol enlazados entre sí a través de puentes disulfuro,
y/o

- el nitroestireno es un α -nitroestireno o β -nitroestireno.

25 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H empleadas se seleccionan entre al menos una del grupo constituido por alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polioléteres, poliésteres, poliolesteréteres, poliolicarbonatos, polioletercarbonatos, polietileniminas, poliéter-aminas, politetrahidrofuranos, polioléteres, poliolicacrilatos, aceite de ricino, el mono- o los diglicéridos del ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos químicamente modificados y ésteres de alquilo $C_1 - C_{24}$ de ácidos grasos que contienen como media al menos 2 grupos OH por molécula.

30 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de cianuro bimetálico empleado contiene al menos un compuesto de cianuro bimetálico seleccionado entre el grupo constituido por hexacianocobaltato (III) de cinc, hexacianoiridato (III) de cinc, hexacianoferrato (III) de cinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II).

35 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el catalizador de cianuro bimetálico empleado contiene de forma adicional al menos un ligando orgánico complejante seleccionado entre el grupo constituido por

éter alifático, 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.

- 5 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, que se lleva a cabo en un reactor de tubo, un tanque agitado o un reactor de bucle.