

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 654**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2013 PCT/EP2013/067578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14033070**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013 E 13756070 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2888308**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polietercarbonatopolio**

30 Prioridad:

27.08.2012 EP 12181905

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

26.10.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS ERNST;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
WOHAK, MATTHIAS;
HOFMANN, JÖRG;
SUBHANI, MUHAMMAD AFZAL;
LEITNER, WALTER;
PECKERMANN, ILJA y
WOLF, AUREL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 587 654 T3

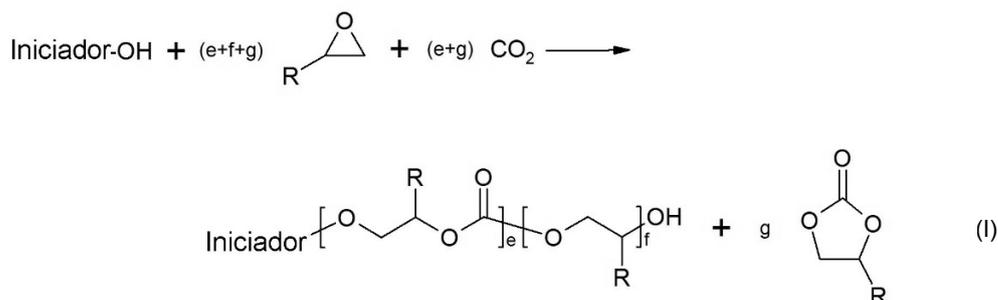
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en presencia de una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

La preparación de polietercarbonatopoliol mediante reacción catalítica de óxidos (epóxidos) de alquileo y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciadores") ha sido objeto de investigación intensiva 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). Esta reacción se muestra esquemáticamente en el esquema (I), en el que R representa un radical orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, pudiendo comprender también cada uno de los mismos heteroátomos tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y en el que e, f y g representan un número entero, y en el que el producto mostrado en el presente documento en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliol debe entenderse simplemente de modo que, en principio, pueden encontrarse de nuevo bloques que tienen la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliol resultante, pero la secuencia, número y longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador puede variar y no están limitados al polietercarbonatopoliol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa debido a que esta reacción representa la conversión de un gas invernadero tal como CO₂ en un polímero. El carbonato cíclico (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno) mostrado en el esquema (I) se forma como producto adicional, en realidad como producto secundario.



El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento de preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema catalítico que comprende un catalizador DMC y un cocatalizador tal como sulfato de cinc. La polimerización se inicia poniendo en contacto una porción del óxido de alquileo una vez con el sistema catalítico. Solo después se dosifican la cantidad residual de óxido de alquileo y el dióxido de carbono simultáneamente. La cantidad del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo, con respecto al compuesto iniciador con funcionalidad H, indicada en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los ejemplos 1 a 7 es alta y tiene la desventaja de que esto representa un determinado riesgo de seguridad para aplicaciones a gran escala debido a la naturaleza muy exotérmica de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileo.

El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol alifáticos de peso molecular alto (peso molecular promedio en peso superior a 30.000 g/mol) en el que se usa un catalizador del grupo que consiste en carboxilato de cinc y compuesto de cianuro multimetálico, catalizador que es anhídrico, y se pone en contacto en primer lugar con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono antes de añadir el óxido de alquileo. Presiones finales de CO₂ de hasta 15000 kPa son condiciones muy exigentes para el reactor y en términos de seguridad. Incluso a una presión extremadamente alta de 15000 kPa, solo se incorporó de aproximadamente el 33 % en peso de CO₂ a un máximo del 42 % en peso de CO₂. Los ejemplos presentados describen el uso de un disolvente (tolueno), que debe separarse de nuevo térmicamente después de la reacción, lo que produce un desembolso aumentado en términos de tiempo y coste. Además, los polímeros, con una falta de homogeneidad o una polidispersidad de 2,7 o superior, tienen una distribución de masas molares muy amplia.

El documento WO-A 2008/092767 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopoliol caracterizado porque se disponen inicialmente una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor y porque se dosifican una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H al reactor en continuo durante la reacción. Es procedimiento, en consecuencia, tiene la desventaja de que deben disponerse una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor inicialmente.

El documento US 2011/230580 A1 describe un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxido de propileno y dióxido de carbono a un dialcohol como sustancia iniciadora en presencia de un catalizador de DMC.

5 Fue objetivo de la presente invención, por lo tanto, proporcionar un procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles en el que no tenga que disponerse ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor inicialmente, proporcionando el procedimiento un producto que dé como resultado un contenido alto de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliole resultante y al mismo tiempo se logre una selectividad ventajosa (es decir, una relación baja de carbonato cíclico con respecto al carbonato unido al polímero lineal).

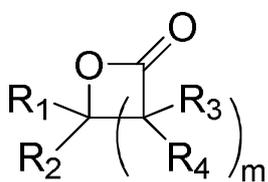
10 Sorprendentemente se ha hallado que el objetivo según la invención se logra mediante un procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles a partir de una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o más óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador DMC caracterizado porque

- (α) un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y se selecciona de uno o más compuesto(s) del grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos se dispone inicialmente en un reactor, dado el caso junto con catalizador DMC,
- 15 (β) se añade dado el caso una cantidad parcial de óxido de alquileo a la mezcla de la etapa (α) a temperaturas de 90 a 150 °C, interrumpiéndose después la adición de compuesto de óxido de alquileo, y
- (γ) una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H se dosifican al reactor en continuo durante la reacción.

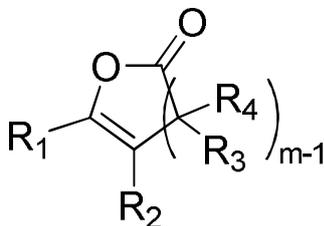
20 En el procedimiento según la invención, se dispone en el reactor en primer lugar un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H. Después se añade al reactor la cantidad de catalizador DMC, que está preferentemente no activado, requerida para la poliadición. La secuencia de la adición no es esencial. También es posible introducir en primer lugar el catalizador DMC y después el agente de suspensión en el reactor. Como alternativa, el catalizador DMC puede suspenderse en primer lugar en el agente de suspensión inerte y después la suspensión puede introducirse en el reactor. Como resultado del agente de suspensión, está disponible una superficie de intercambio de calor suficiente con la pared del reactor o con elementos de refrigeración equipados en el reactor, de modo que el calor de reacción que se libera puede disiparse muy bien. Además, el agente de suspensión proporciona capacidad calorífica en el caso de una avería de la refrigeración, de modo que la temperatura en ese caso puede mantenerse por debajo de la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción.

30 Los agentes de suspensión usados según la invención no contienen grupos con funcionalidad H y se seleccionan del grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos. Una mezcla de dos o más de los agentes de suspensión mencionados también puede usarse como agente de suspensión.

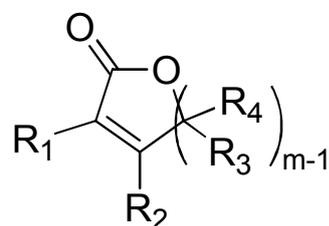
35 **Las lactonas alifáticas o aromáticas** dentro del ámbito de la invención son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo, preferentemente compuestos de fórmula (II), (III) o (IV)



(II)



(III)



(IV)

en las que

R1, R2, R3 y R4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical alquilo C1 a C22 lineal o ramificado que contiene dado el caso heteroátomos, un radical alqueno C1 a C22 lineal o ramificado, monoinsaturado o poliinsaturado, que contiene dado el caso heteroátomos o un radical arilo C6 a C18 dado el caso monoinsaturado o poliinsaturado que contiene dado el caso heteroátomos, o pueden ser miembros de un anillo o sistema policíclico de 4 a

7 miembros que contiene dado el caso heteroátomos y/o grupos éter,
 pudiendo estar también los compuestos de fórmula (II) sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi,
 m es un número entero superior o igual a 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4,
 y R3 y R4 en unidades de repetición (m > 1) pueden ser diferentes,

5 Los compuestos preferentes de fórmulas (II), (III) o (IV) son

lactonas cíclicas de 4 miembros, tales como β-propiolactona, β-butirolactona, β-isovalerolactona, β-caprolactona, β-isocapro lactona, β-metil-β-valerolactona,

lactonas cíclicas de 5 miembros, tales como γ-butirolactona, γ-valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilidendihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona,

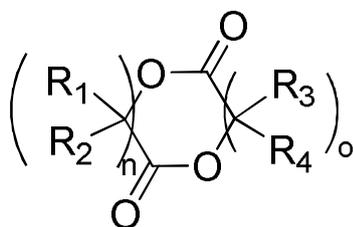
10 lactonas cíclicas de 6 miembros, tales como δ-valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidro cumarina, 1H-isocromen-1-ona, 8H-pirano[3,4-b]piridin-8-ona, 1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona, 7,8-dihidro-5H-pirano[4,3-b]piridin-5-ona, 4-metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridin-1-ona, 6-hidroxi-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxi-3,4-dihidro-2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxi-1H,3H-benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxi-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona

15 lactonas cíclicas de 7 miembros, tales como ε-caprolactona, 1,5-dioxepan-2-ona, 5-metiloxepan-2-ona, oxepano-2,7-diona, tiepan-2-ona, 5-clorooxepan-2-ona, (4S)-4-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 7-butiloxepan-2-ona, 5-(4-aminobutil)oxepan-2-ona, 5-feniloxepan-2-ona, 7-hexiloxepan-2-ona, (5S,7S)-5-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 4-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona,

lactonas cíclicas de más miembros, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

20 Se da preferencia particular a ε-caprolactona y dihidro cumarina.

Las lactidas, dentro del ámbito de la invención, son compuestos cíclicos que contienen dos o más enlaces éster en el anillo, preferentemente compuestos de fórmula (V)



(V)

en la que R1, R2, R3 y R4 tienen el significado dado anteriormente,

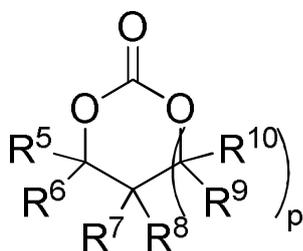
25 y n y o, independientemente uno de otro, son un número entero superior o igual a 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4,

y R1 y R2 en unidades de repetición (n > 1) y R3 y R4 en unidades de repetición (o > 1) pueden ser en cada caso diferentes.

Los compuestos preferentes de fórmula (V) son glicólido (1,4-dioxano-2,5-diona), L-lactida (L-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), D-lactida, DL-lactida, mesolactida y 3-metil-1,4-dioxano-2,5-diona, 3-hexil-6-metil-1,4-dioxano-2,5-diona, 3,6-di(but-3-en-1-il)-1,4-dioxano-2,5-diona (que incluyen en cada caso formas ópticamente activas). Se da preferencia particular a L-lactida.

30

Como carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato se usan preferentemente compuestos de fórmula (VI)



(VI)

en la que

R5, R6, R7, R8, R9 y R10, independientemente una de otra, representan hidrógeno, un radical alquilo C1 a C22 lineal o ramificado que contiene dado el caso heteroátomos, un radical alqueno C1 a C22 lineal o ramificado, monoinsaturado o poliinsaturado que contiene dado el caso heteroátomos o un radical arilo C6 a C18 dado el caso monoinsaturado o poliinsaturado que contiene dado el caso heteroátomos, o pueden ser miembros de un anillo o sistema policíclico de 4 a 7 miembros saturado o insaturado que contiene dado el caso heteroátomos,

p es un número entero superior o igual a 1, preferentemente 1, 2 o 3,

y R9 y R10 en unidades de repetición (p > 1) pueden ser diferentes,

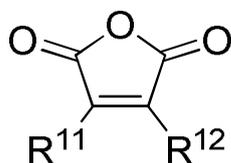
y en el que los compuestos de fórmula (VI) también pueden estar sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

Los compuestos preferentes de fórmula (VI) son carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, (5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, carbonato de 1,3-butanodiol, carbonato de 2-metil-1,3-propanodiol, carbonato de 2,4-pentanodiol, carbonato de 2-metil-butano-1,3-diol, monoaliletercarbonato de TMP, dialiletercarbonato de pentaeritritol, 5-(2-hidroxi)etil-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etil]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona y 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona. Se da preferencia particular a carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

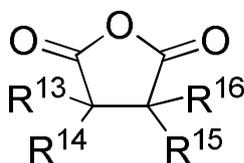
Los carbonatos cíclicos que tienen menos de tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato no se incorporan o se incorporan únicamente en una cantidad pequeña en la cadena polimérica en las condiciones del procedimiento según la invención para la copolimerización de epóxidos y CO₂.

Los carbonatos cíclicos que tienen menos de tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato pueden usarse, no obstante, conjuntamente con agentes de suspensión que consisten en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos. Los carbonatos cíclicos preferentes que tienen menos de tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato son carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 2,3-butanodiol, carbonato de 2,3-pentanodiol, carbonato de 2-metil-1,2-propanodiol, carbonato de 2,3-dimetil-2,3-butanodiol.

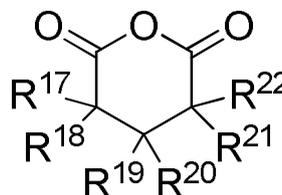
Como **anhídridos cíclicos** se usan preferentemente compuestos de fórmula (VII), (VIII) o (IX)



(VII)



(VIII)



(IX)

en las que

R11 y R12 representan hidrógeno, halógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados que contienen dado el caso heteroátomos, sustituyentes alqueno C1-C22 lineales o ramificados, monoinsaturados o poliinsaturados, que contienen dado el caso heteroátomos, o sustituyentes arilo C6-C18 dado el caso monosustituidos o polisustituidos que

contienen dado el caso heteroátomos, o R11 y R12 pueden ser miembros de un anillo o sistema policíclico de 4 a 7 miembros saturado o insaturado que dado el caso contienen heteroátomos, preferentemente R11 y R12 forman conjuntamente un anillo de benceno,

5 R13, R14, R15 y R16 representan hidrógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados que contienen dado el caso heteroátomos, sustituyentes alqueno C1-C22 lineales o ramificados, monoinsaturados o poliinsaturados, que contienen dado el caso heteroátomos, o sustituyentes arilo C6-C18 monosustituidos o polisustituidos que contienen dado el caso heteroátomos, o pueden ser miembros de un anillo o sistema policíclico de 4 a 7 miembros saturado o insaturado que dado el caso contienen heteroátomos,

10 R17, R18, R19, R20, R21 y R22 representan hidrógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados que contienen dado el caso heteroátomos, sustituyentes alqueno C1-C22 lineales o ramificados, monoinsaturados o poliinsaturados, que contienen dado el caso heteroátomos, o sustituyentes arilo C6-C18 dado el caso monosustituidos o polisustituidos que contienen dado el caso heteroátomos, o pueden ser miembros de un anillo o sistema policíclico de 4 a 7 miembros saturado o insaturado que dado el caso contienen heteroátomos,

15 pudiendo estar los compuestos de fórmulas (VII) y (VIII) y (IX) también sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

20 Los compuestos preferentes de fórmula (VII), (VIII) o (IX) son anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido difénico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido norbornenodioico y productos de cloración de los mismos, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido diglicólico, anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenilsuccínico, octadecenilsuccínico, anhídrido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido itacónico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido alilnorbornenodioico, 3-metilfurano-2,5-diona, 3-metildihidrofurano-2,5-diona, dihidro-2H-pirano-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-pirano-2,4,6(3H,5H)-triona, 3-etildihidrofurano-2,5-diona, 3-metoxidihidrofurano-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofurano-2,5-diona, N-(2,5-dioxotetrahidrofuran-3-il)formamida y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofurano-2,5-diona. Se da particular preferencia a
25 anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

Del modo más preferente se usa como agente de suspensión ϵ -caprolactona, dihidroumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico y mezclas de dos o más de estos agentes de suspensión.

30 Como se ha mencionado ya, también pueden usarse para activar el catalizador DMC una mezcla de uno o más de los agentes de suspensión mencionados anteriormente según la invención que no contienen grupos con funcionalidad H. Se da preferencia al uso de una mezcla de un agente de suspensión seleccionado de un primer grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas o carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato con un agente de suspensión seleccionado de un
35 segundo grupo que consiste en anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos. Se da preferencia particular al uso de una mezcla de un agente de suspensión seleccionado de un primer grupo que consiste en ϵ -caprolactona, dihidroumarina, carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol con un segundo agente de suspensión seleccionado de un segundo grupo que contiene anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

Etapa (α):

40 Preferentemente, en la etapa (α), se dispone inicialmente en el reactor al menos uno de los agentes de suspensión según la invención que no contiene grupos con funcionalidad H, dado el caso junto con catalizador DMC y no se dispone inicialmente en el reactor ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H. Como alternativa, en la etapa (α), también pueden disponerse inicialmente en el reactor al menos uno de los agentes de suspensión según la invención que no contiene grupos con funcionalidad H y, además, una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H y dado el caso catalizador DMC.

45 El catalizador DMC se usa preferentemente en una cantidad tal que el contenido de catalizador DMC en el producto de reacción resultante sea de 10 a 10.000 ppm, de modo particularmente preferente de 20 a 5000 ppm y del modo más preferente de 50 a 500 ppm.

50 En una realización preferente, se introduce gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte/dióxido de carbono o dióxido de carbono en la mezcla resultante de agente de suspensión y catalizador DMC a una temperatura de 90 a 150 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 140 °C, y al mismo tiempo se aplica una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, de modo particularmente preferente de 5 kPa a 20 kPa.

En una realización preferente alternativa, la mezcla resultante de agente de suspensión y catalizador DMC se somete el

menos una vez, preferentemente tres veces, a de 150 kPa a 1000 kPa (absolutos), de modo particularmente preferente de 300 kPa a 600 kPa (absolutos), de un gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte/dióxido de carbono o dióxido de carbono a una temperatura de 90 a 150 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 140 °C, y en cada caso la presión en exceso se reduce después a aproximadamente 100 kPa (absolutos).

- 5 El catalizador DMC puede añadirse en forma sólida o en forma de una suspensión en un agente de suspensión o en una mezcla de al menos dos agentes de suspensión.

En otra realización preferente, en la etapa (α)

- (α -I) el agente de suspensión o una mezcla de al menos dos agentes de suspensión se dispone inicialmente en el reactor y
- 10 (α -II) la temperatura del agente de suspensión o de la mezcla de al menos dos agentes de suspensión se lleva a de 50 a 200 °C, preferentemente de 80 a 160 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 140 °C, y/o la presión del reactor se reduce a menos de 50 kPa, preferentemente de 0,5 kPa a 10 kPa, haciéndose pasar dado el caso a través del reactor una corriente de gas inerte, (por ejemplo argón o nitrógeno), una corriente de gas inerte/dióxido de carbono o una corriente de dióxido de carbono,
- 15 en la que el catalizador de cianuro bimetálico se añade al agente de suspensión o a la mezcla de al menos dos agentes de suspensión en la etapa (α -I) o inmediatamente después en la etapa (α -II), y

en la que el agente de suspensión no contiene grupos con funcionalidad H.

Etapa (β):

- 20 La etapa (β) sirve para activar el catalizador DMC. Esta etapa puede llevarse a cabo dado el caso en atmósfera de gas inerte, en atmósfera de una mezcla de gas inerte/dióxido de carbono o en atmósfera de dióxido de carbono. La activación, dentro del ámbito de la presente invención, denota una etapa en la que se añade una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo a la suspensión de catalizador DMC a temperaturas de 90 a 150 °C y después se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo, observándose la evolución del calor como resultado de una reacción química exotérmica subsiguiente, que puede conducir a un máximo de temperatura ("punto caliente") y una caída de presión en el reactor como resultado de la reacción de óxido de alquileo y dado el caso CO₂. La etapa de activación del procedimiento es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición de la evolución de calor. La cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo puede añadirse dado el caso al catalizador DMC en una pluralidad de etapas individuales, dado el caso en presencia de CO₂, y después la adición del compuesto de óxido de alquileo puede interrumpirse en cada caso. En este caso, la etapa de activación del procedimiento abarca el periodo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición de la evolución de calor después de la adición de la última cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo. En general, la etapa de activación puede estar precedida por una etapa de secado del catalizador DMC y dado el caso el compuesto iniciador con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida,
- 35 dado el caso mientras se hace pasar un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

- La adición dosificada de uno o más óxidos de alquileo (y dado el caso del dióxido de carbono) puede tener lugar, en principio, de diversos modos. El comienzo de la adición dosificada puede tener lugar al vacío o a una presión preliminar elegida previamente. La presión preliminar se establece preferentemente introduciendo un gas inerte (tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón) o dióxido de carbono, siendo la presión (absoluta) de 0,5 kPa a 10000 kPa, preferentemente de 1 kPa a 5000 kPa y más preferentemente de 2 kPa a 5000 kPa.
- 40

- En una realización preferente, la cantidad de uno o más óxidos de alquileo usados en la activación en la etapa (β) es del 0,1 al 25,0 % en peso, preferentemente del 1,0 al 20,0 % en peso, de modo particularmente preferente del 2,0 al 16,0 % en peso (basado en la cantidad de agente de suspensión usado en la etapa (α)). El óxido de alquileo puede añadirse en una etapa o en porciones en una pluralidad de cantidades parciales. Después de la adición de una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo, la adición del compuesto de óxido de alquileo se interrumpe preferentemente hasta que tenga lugar la evolución de calor, y solo después se añade la siguiente cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileo. También es preferente una activación en dos etapas (etapa β), en la que
- 45

- (β 1) en una primera etapa de activación tiene lugar la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileo en atmósfera de gas inerte y
- 50 (β 2) en una segunda etapa de activación tiene lugar la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de

alquileno en atmósfera de dióxido de carbono.

Etapas (γ):

La adición dosificada de una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, de uno o más óxido(s) de alquileno y dado el caso también del dióxido de carbono puede tener lugar simultánea o secuencialmente (en porciones); por ejemplo, la cantidad total de dióxido de carbono, la cantidad de sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o la cantidad de óxidos de alquileno dosificados en la etapa (γ) puede añadirse en un único lote o en continuo. La expresión "en continuo" usada en el presente documento, como una forma de añadir un reactante, puede definirse de modo que una concentración del reactante que es eficaz para la copolimerización se mantiene, es decir, por ejemplo, la adición dosificada puede tener lugar con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Durante la adición del óxido de alquileno y/o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, la presión de CO₂ puede aumentarse o reducirse gradualmente o por etapas o dejarse igual. Preferentemente, la presión total se mantiene constante durante la reacción mediante la adición dosificada de dióxido de carbono adicional. La adición dosificada de uno o más óxido(s) de alquileno y/o de las, una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H tiene lugar simultánea o secuencialmente a la adición de dióxido de carbono dosificada. Es posible dosificar el óxido de alquileno con una velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación gradualmente o por etapas o añadir el óxido de alquileno en porciones. El óxido de alquileno se añade preferentemente a la mezcla de reacción con una velocidad de dosificación constante. Si se usa una pluralidad de óxidos de alquileno para la síntesis de los polietercarbonatopolioles, los óxidos de alquileno pueden dosificarse individualmente o en forma de una mezcla. La adición dosificada de los óxidos de alquileno o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede tener lugar simultánea o secuencialmente mediante adiciones dosificadas separadas (adiciones) o mediante una o más adiciones dosificadas, siendo posible que los óxidos de alquileno o las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se añadan individualmente o en forma de una mezcla. Mediante la naturaleza y/o secuencia de la adición dosificada de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, de los óxidos de alquileno y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopolioles aleatorios, alternados, de tipo bloque o de tipo gradiente.

En una realización preferente, la adición dosificada de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en la etapa (γ) se finaliza, en términos temporales, antes de la adición del óxido de alquileno.

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono, basado en la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporada al polietercarbonatopoliole, ya que un exceso de dióxido de carbono es ventajoso, debido a la lentitud del dióxido de carbono para reaccionar. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse por medio de la presión total en las condiciones de reacción en cuestión. Se ha observado que el intervalo de 1 kPa a 12000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 11000 kPa, de modo particularmente preferente de 100 a 10000 kPa, es ventajoso como presión total (absoluta) para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Es posible suministrar el dióxido de carbono en continuo o de forma discontinua. Esto depende de a qué velocidad se consumen los óxidos de alquileno y de si el producto debe contener dado el caso bloques de poliéter exentos de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como presión) también puede variar durante la adición de los óxidos de alquileno. El CO₂ también puede añadirse al reactor en forma de sólido y después transformarse al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o supercrítico en las condiciones de reacción elegidas.

Una realización preferente del procedimiento según la invención se caracteriza, entre otras cosas, porque en la etapa (γ) se añade la cantidad total de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadoras con funcionalidad H. La adición puede tener lugar con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Para el procedimiento según la invención también se ha demostrado que es ventajoso que la copolimerización (etapa (γ)) para la preparación de los polietercarbonatopolioles se lleve a cabo de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de modo particularmente preferente de 70 a 140 °C y del modo más particularmente preferente de 90 a 130 °C. Si se establecen temperaturas inferiores a 50 °C, la reacción, generalmente, es muy lenta. A temperaturas superiores a 150 °C, la cantidad de productos secundarios no deseados aumenta considerablemente.

La adición dosificada del óxido de alquileno, del compuesto iniciador con funcionalidad H y del catalizador DMC puede tener lugar a través de sitios de dosificación separados o comunes. En una realización preferente, el óxido de alquileno y el compuesto iniciador con funcionalidad H se alimentan a la mezcla de reacción en continuo a través de sitios de dosificación separados. Esta adición de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H puede tener lugar en forma de una adición dosificada en continuo al reactor o en porciones.

Las etapas (α), (β) y (γ) pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o, de forma separada, en reactores diferentes. Los tipos de reactor particularmente preferentes son: reactores tubulares, recipientes con agitación, reactores de bucle.

Pueden prepararse polietercarbonatopoliolios en un recipiente con agitación, estando el recipiente con agitación enfriado, según el diseño y el modo de operación, mediante una camisa de reactor, superficies de refrigeración interiores y/o superficies de refrigeración ubicadas en un circuito de bomba. Se debe prestar particular atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileno tanto en operación en modo semicontinuo, en la que el producto no se retira hasta el final de la reacción, como en operación en continuo, en la que el producto se retira continuamente. Debe ajustarse de modo que los óxidos de alquileno reaccionen completamente de forma suficientemente rápida a pesar de la acción de inhibición del dióxido de carbono. La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa β) es preferentemente de > 0 al 100 % en peso, de modo particularmente preferente de > 0 al 50 % en peso, del modo más preferente de > 0 al 20 % en peso (en cada caso basado en el peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la etapa de reacción (etapa γ) es preferentemente de > 0 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente de > 0 al 25 % en peso, del modo más preferente de > 0 al 15 % en peso (en cada caso basado en el peso de la mezcla de reacción).

En una realización preferente, la mezcla de catalizador DMC activado/agente de suspensión obtenida según las etapas (α) y (β) se hace reaccionar adicionalmente con uno o más óxido(s) de alquileno, una o más sustancia(s) iniciadora(s) y dióxido de carbono en el mismo reactor. En otra realización preferente, la mezcla de catalizador DMC activado/agente de suspensión obtenida según las etapas (α) y (β) se hace reaccionar adicionalmente con óxidos de alquileno, una o más sustancia(s) iniciadora(s) y dióxido de carbono en un recipiente de reacción diferente (por ejemplo, un recipiente con agitación, un reactor tubular o un reactor de bucle).

Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular, la mezcla de catalizador activado/agente de suspensión obtenida según las etapas (α) y (β), una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o más óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono se bombean en continuo a través de un tubo. Las relaciones molares de los reactantes varían según el polímero deseado. En una realización preferente, se dosifica dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica, con el fin de permitir la miscibilidad óptima de los componentes. Ventajosamente, están equipados elementos de mezclado para un mejor mezclado de los reactantes, como los que se comercializan, por ejemplo, por Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o mezcladores/elementos de intercambio de calor, que simultáneamente mejoran el mezclado y la disipación de calor.

Pueden usarse asimismo reactores de bucle para la preparación de polietercarbonatopoliolios. En general, estos incluyen reactores con reciclado de material, tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de chorro, que también puede operarse en continuo, o un reactor tubular con una configuración de bucle que tenga dispositivos adecuados para recircular la mezcla de reacción o un bucle de una pluralidad de reactores tubulares conectados en serie. El uso de un reactor de bucle es particularmente ventajoso debido a que puede llevarse a cabo un retomezclado a este respecto de modo que la concentración de los óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción pueda mantenerse dentro del intervalo óptimo, preferentemente en el intervalo de > 0 al 40 % en peso, de modo particularmente preferente de > 0 al 25 % en peso, del modo más preferente de > 0 al 15 % en peso (en cada caso basado en el peso de la mezcla de reacción).

Los polietercarbonatopoliolios se preparan preferentemente en un procedimiento en continuo, que incluye tanto la copolimerización en continuo como la adición en continuo de las, una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H.

Por lo tanto, es objetivo de la invención también un procedimiento en el que, en la etapa (γ), una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o más óxido(s) de alquileno y catalizador DMC se dosifican al reactor en continuo en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") y en el que la mezcla de reacción resultante (que contiene el producto de reacción) se retira del reactor en continuo. Preferentemente, en la etapa (γ), se añade el catalizador DMC en continuo en suspensión en compuesto iniciador con funcionalidad H.

Por ejemplo, para el procedimiento de preparación en continuo de los polietercarbonatopoliolios según las etapas (α) y (β), se prepara una mezcla de catalizador DMC/agente de suspensión y después, según la etapa (γ),

(γ 1) se dosifica en cada caso una cantidad parcial de una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o más óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono para iniciar la copolimerización, y

(γ 2) cuando la copolimerización progresa, se dosifica en continuo la cantidad residual de catalizador DMC, una o más sustancia(s) iniciadora(s) y óxido(s) de alquileno en presencia de dióxido de carbono, retirándose al mismo tiempo la mezcla de reacción que se forma en continuo del reactor.

En la etapa (γ), el catalizador DMC se añade preferentemente en suspensión en compuesto iniciador con funcionalidad H, eligiéndose la cantidad preferentemente de modo que el contenido de catalizador DMC en el producto de reacción resultante sea de 10 a 10.000 ppm, de modo particularmente preferente de 20 a 5000 ppm y del modo más preferente de

50 a 500 ppm.

Preferentemente, las etapas (α) y (β) se llevan a cabo en un primer reactor y la mezcla de reacción resultante se transfiere después a un segundo reactor para la copolimerización según la etapa (γ). También es posible, no obstante, llevar a cabo las etapas (α), (β) y (γ) en un reactor.

- 5 Se ha encontrado también que el procedimiento de la presente invención puede usarse para preparar grandes cantidades de producto polietercarbonatopoliol, usándose un catalizador DMC activado según las etapas (α) y (β) en un agente de suspensión al comienzo y, durante la copolimerización (γ), se añade catalizador DMC sin activación previa.

Una característica particularmente ventajosa de la realización preferente de la presente invención es, por lo tanto, la capacidad para usar catalizadores DMC "nuevos" sin activación para la cantidad parcial de catalizador DMC que se añade en continuo en la etapa (γ). La activación de catalizadores DMC que se lleva a cabo de modo análogo a la etapa (β) no solo implica una vigilancia adicional por parte del operario, como consecuencia de lo cual aumentan los costes de fabricación, sino que también requiere un recipiente de reacción presurizado, como consecuencia de lo cual los costes de capital cuando se construye una planta de producción correspondiente también aumentan. Catalizador "nuevo" se define en el presente documento como catalizador DMC no activado en forma sólida o en forma de una suspensión en una sustancia iniciadora o agente de suspensión. La capacidad del presente procedimiento para usar catalizador DMC nuevo no activado en la etapa (γ) permite realizar ahorros significativos en la producción comercial de polietercarbonatopoliol y es una realización preferente de la presente invención.

El término "en continuo" usado en el presente documento, como un medio de adición de un catalizador o reactante relevante, puede definirse de modo que se mantenga una concentración eficaz sustancialmente continua del catalizador DMC o del reactante. El suministro de catalizador puede tener lugar en un modo verdaderamente continuo o en incrementos espaciados de forma relativamente estrecha. Asimismo, una adición en continuo de iniciador puede ser verdaderamente en continuo o tener lugar de forma gradual. No sería apartarse del presente procedimiento añadir un catalizador DMC o un reactante en forma gradual de modo que la concentración de las sustancias añadidas caiga sustancialmente a cero durante un corto periodo antes de la siguiente adición gradual. Es preferente, por lo tanto, que la concentración de catalizador DMC se mantenga sustancialmente a la misma concentración durante la mayor parte del transcurso de la reacción en continuo y que la sustancia iniciadora esté presente durante la mayor parte del procedimiento de copolimerización. Una adición gradual de catalizador DMC y/o reactante que no afecte sustancialmente a la naturaleza del producto es, de todos modos, "en continuo" en el sentido en que se usa el término en el presente documento. Es concebible, por ejemplo, preparar un bucle de reciclado en el que se retroalimenta una porción de la mezcla de reacción a un punto previo del procedimiento, con lo que se igualan las discontinuidades producidas mediante las adiciones graduales.

Etapas (δ)

La mezcla de reacción retirada en continuo en la etapa (γ) que generalmente tiene un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo, puede transferirse dado el caso en la etapa (δ) a un reactor posterior en el que el contenido del óxido de alquileo libre se reduce a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción en una reacción posterior. Un reactor tubular, un reactor de bucle o un recipiente con agitación, por ejemplo, puede usarse como reactor posterior.

La presión en el reactor posterior está preferentemente a la misma presión que en el aparato de reacción en el que la etapa de reacción (γ) se lleva a cabo. La presión en el reactor posterior puede seleccionarse también, no obstante, para que sea más alta o más baja. En otra realización preferente, todo el dióxido de carbono, o parte del mismo, se deja salir después de la etapa de reacción (γ), y el reactor posterior se opera a presión normal o a una ligera sobrepresión. La temperatura en el reactor posterior es preferentemente de 50 a 150 °C y de modo particularmente preferente de 80 a 140 °C.

Los polietercarbonatopoliol obtenidos según la invención tienen, por ejemplo, una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de modo particularmente preferente de 1 a 6 y del modo más preferente de 2 a 4. El peso molecular es preferentemente de 400 a 10.000 g/mol y de modo particularmente preferente de 500 a 6000 g/mol.

En general, se pueden usar **óxidos (epóxidos) de alquileo** que tengan 2 a 24 átomos de carbono para el procedimiento según la invención. Óxidos de alquileo que tienen de 2 a 24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de

butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poli-epoxidadas como mono-, di- y tri-glicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epíclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo, así como alquinoxisilanos epóxido-funcionales tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Como óxidos de alquileo se usan preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Pueden usarse como **sustancia iniciadora con funcionalidad H** ("iniciador") compuestos que tienen átomos de H activos para la alcoxilación y que tienen una masa molar de 18 a 4500 g/mol, preferentemente de 62 a 500 g/mol y de modo particularmente preferente de 62 a 182 g/mol. La capacidad de uso de un iniciador que tiene una masa molar baja es una ventaja significativa sobre el uso de iniciadores oligoméricas que se han preparado mediante oxialcoxilación previa. En particular, se logra una economía que posibilita la omisión de un proceso de oxialcoxilación separado.

Grupos activos que tienen átomos de H activos y que son activos para la alcoxilación son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H; -OH y -NH₂ son preferentes y -OH es particularmente preferente. Se usa como sustancia iniciadora con funcionalidad H, por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono- o poli-hidroxicos, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliester-eter-polioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o di-glicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o tri-glicéridos de ácidos grasos químicamente modificados y ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. Los ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula son, por ejemplo, productos comerciales tales como Lupranol Balance® (BASF AG), tipos de Merginol® (Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol® (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos de Soyol®TM (USSC Co.).

Como sustancias iniciadoras monofuncionales pueden usarse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Pueden usarse como alcoholes monofuncionales: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenil, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Son adecuados como aminas monofuncionales: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Pueden usarse como tioles monofuncionales: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Pueden mencionarse como ácidos carboxílicos monofuncionales: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Alcoholes polihidroxicos adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes dihidroxílicos (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, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como, por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutileglicol y polibutileglicoles); alcoholes trihidroxílicos (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxílicos (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxi-funcionalizados, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de los alcoholes mencionados anteriormente con cantidades diferentes de ε-caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden seleccionarse de la clase de sustancias de los polieterpolioles que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 18 a 4.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Se da preferencia a polieterpolioles que están compuestos por unidades repetidas de óxido de etileno y óxido de propileno, que tienen preferentemente un contenido del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, que tienen de modo particularmente preferente un contenido del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. Estos pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros alternados o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden seleccionarse de la clase de sustancias de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se usan poliésteres al menos difuncionales. Los poliesterpolioles consisten preferentemente en unidades alternadas de ácido y alcohol. Se usan como componentes ácido, por ejemplo, ácido

succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y anhídridos mencionados. Se usan como componentes alcohol, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan polieterepolioles divalentes o polivalentes como componente alcohol, se obtienen poliestereterpolioles que pueden usarse también como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles.

También pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H policarbonatodiolos, que se preparan, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales de poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos se encuentran, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177.

En otra realización de la invención, pueden usarse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H polietercarbonatopolioles. En particular, se usan polietercarbonatopolioles que se pueden obtener mediante el procedimiento según la invención descrito en el presente documento. Estos polietercarbonatopolioles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan de antemano para este fin en una etapa de reacción aparte.

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

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H son de modo particularmente preferente uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y polieterpolioles que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de los polietercarbonatopolioles se lleva a cabo mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Dentro del ámbito de la invención, "con funcionalidad H" se entiende que es el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula de la sustancia iniciadora.

Los catalizadores DMC para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo son conocidos, en principio, de la técnica anterior (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3.829.505, US-A 3.941.849 y US-A 5.158.922). Los catalizadores DMC que se 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 y permiten la preparación de polietercarbonatopolioles a unas concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que la separación del catalizador del producto acabado, en general, no es ya necesaria. Un ejemplo típico es el de los catalizadores DMC muy activos descritos en el documento EP-A 700.949, que, además de un compuesto de cianuro bimetalico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también contienen un poliéter que tiene un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Los catalizadores DMC según la invención se obtienen preferentemente

- (i) en la primera etapa, haciendo reaccionar una solución acuosa de una sal con una solución acuosa de una sal de cianuro metálica en presencia de uno o más ligandos complejos orgánicos, por ejemplo un éter o alcohol,
- (ii) separando en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenido de (i) mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),
- (iii) dado el caso, en una tercera etapa, lavando el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y después aislando de nuevo por filtración o centrifugación),
- (iv) secando después el sólido resultante, dado el caso después de pulverización, a temperaturas de, en general, 20 a 120°C y a presiones, en general, de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

y añadiendo en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetalico (segunda etapa), uno o más ligandos complejos inorgánicos, preferentemente en exceso (basado en el compuesto de cianuro bimetalico), y dado el caso otros componentes formadores de complejos.

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

Por ejemplo, se mezcla una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso, basado en la sal de cianuro bimetálico tal como, por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y después se añade a la suspensión resultante dimetoxietano (glicol) o terc-butanol (preferentemente en exceso, basado en el hexacianocobaltato de cinc).

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



en la que

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

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

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

- 15 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 de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ,

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

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

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

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



en la que

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

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

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)

- 35 $M(X)_t \quad (XIII)$

en la que

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

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

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

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

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

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



10 en la que

M' se selecciona de uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) y V(V), siendo M' preferentemente uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II);

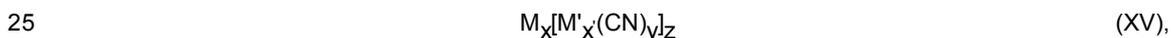
15 Y se selecciona de uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en metales alcalinos (es decir, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺) y metales alcalinotérreos (es decir, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺);

A se selecciona de uno o más aniones del grupo que consiste en haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilado, azida, oxalato o nitrato, y

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

20 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.

Los compuestos de cianuro bimetálico preferentes que contienen los catalizadores DMC según la invención son compuestos de la fórmula general (XV)



en la que M es tal como se define en las fórmulas (X) a (XIII) y

M' es tal como se define en la fórmula (XIV), y

x, x', y y z son números enteros y se eligen de modo que se proporcione electroneutralidad al compuesto de cianuro bimetálico.

30 Preferentemente,

$$x = 3, x' = 1, y = 6 \text{ y } z = 2,$$

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

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

35 Ejemplos de compuestos de cianuro bimetálico adecuados a) 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 pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento US-A 5.158.922 (columna 8, líneas 29-66). De modo particularmente preferente se usa el hexacianocobaltato (III) de cinc.

40 Los ligandos de complejos orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores DMC se divulgan, por ejemplo, en los documentos US-A 5.158.922 (véase, en particular, la columna 6, líneas 9 a 65), US-A 3.404.109, US-A 3.829.505, US-A 3.941.849, EP-A 700.949, EP-A 761.708, JP-A 4.145.123, US-A 5.470.813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086. Por ejemplo, como ligandos de complejos orgánicos se usan compuestos orgánicos hidrosolubles con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que son capaces de formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Ligandos de complejos orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos de complejos orgánicos particularmente preferentes son

éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos hidrosolubles (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol) y compuestos que contienen grupos éter tanto alifáticos como cicloalifáticos y grupos hidroxilo alifáticos (tales como, por ejemplo, etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-monometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol). Los ligandos de complejos orgánicos más preferentes se seleccionan de uno o más compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetanometanol.

En la preparación de los catalizadores DMC según la invención, se usan dado el caso uno o más componente(s) formador(es) de complejos de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol-sorbitán, polialquilenglicol-glicidiléteres, 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), polivinilmetiléter, polivinililéter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidiléteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos, ácidos gálico o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados o compuestos tensioactivos/con actividad en interfase iónicos.

En la preparación de los catalizadores DMC según la invención, en la primera etapa se hacen reaccionar preferentemente las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles), basado en la sal de cianuro metálico (es decir, al menos una relación molar de la sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) en presencia de un ligando de complejos orgánicos (por ejemplo, terc-butanol) de modo que se forme una suspensión que contenga el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando de complejos orgánicos.

En este contexto, el ligando de complejos orgánicos puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade inmediatamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico. Se ha hallado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejos orgánicos con agitación vigorosa. La suspensión formada en la primera etapa se trata después, dado el caso, con otro componente formador de complejos. El componente formador de complejos se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejos orgánicos. Un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) se lleva a cabo usando una boquilla de mezclado, de modo particularmente preferente usando un dispensador de chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

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

En una variante de realización preferente, el sólido aislado se lava después, en una tercera etapa del procedimiento, con una solución acuosa de un ligando complejo orgánico (por ejemplo, resuspendiendo y después aislando de nuevo por filtración o centrifugación). De este modo, por ejemplo, pueden eliminarse productos secundarios hidrosolubles, por ejemplo, tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferentemente, la cantidad de ligando de complejos orgánicos en la solución acuosa de lavado es del 40 al 80 % en peso, basado en la totalidad de la solución.

Dado el caso, se añade más componente formador de complejos, preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, basado en la totalidad de la solución, a la solución acuosa de lavado en la tercera etapa.

Es ventajoso, adicionalmente, lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente el sólido se lava en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo, resuspendiendo y después aislando de nuevo por filtración o centrifugación) para eliminar de este modo, por ejemplo, productos secundarios hidrosolubles, tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. De modo particularmente preferente, la cantidad de alcohol insaturado en la solución acuosa de lavado es del 40 al 80 % en peso, basado en la totalidad de la solución de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado posteriores (iii-2), o bien se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente de una a tres veces, o bien, preferentemente, se usa como solución de lavado una solución no acuosa, tal como, por ejemplo, una mezcla o solución de alcohol insaturado y otro componente formador de complejos (preferentemente en el intervalo del 0,5 al 5 % en peso, basado en la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2), y el sólido se lava con la misma una o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

El sólido aislado y dado el caso lavado después, dado el caso después de pulverización, se seca a temperaturas de, en general, 20 a 100 °C y a presiones, en general, de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

Un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores DMC según la invención a partir de la suspensión

por filtración, lavando la torta de filtro y secándola, se describe en el documento WO-A 01/80994.

Los polietercarbonatopoliolios que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención tienen un contenido bajo de productos secundarios y pueden procesarse sin dificultad, en particular mediante reacción con di- y/o poliisocianatos dando poliuretanos, en particular espumas flexibles de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano, se usan preferentemente polietercarbonatopoliolios basados en una sustancia iniciadora con funcionalidad H que tiene una funcionalidad de al menos 2. Los polietercarbonatopoliolios que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención pueden usarse posteriormente en aplicaciones tales como formulaciones de agente de lavado y de limpieza, fluidos de perforaciones, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o textiles, o formulaciones cosméticas. Es conocido por el experto en la técnica que, en función del sector de aplicación en cuestión, los polietercarbonatopoliolios que se van a usar deben satisfacer propiedades de material particulares tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

La invención se explicará con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes, sin estar limitada a los mismos.

15 Compuesto iniciador con funcionalidad H ("iniciador") usado: dipropilenglicol

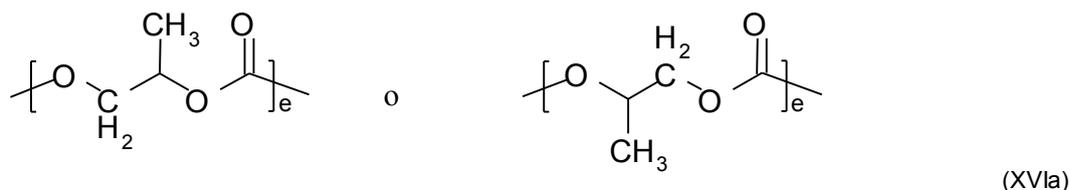
El catalizador DMC se preparó según el ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994.

Para llevar a cabo las reacciones de polimerización mediante un procedimiento CAOS semicontinuo, se usó un reactor de Parr presurizado de 300 ml. El reactor presurizado tenía una altura (interior) de 10,16 cm y un diámetro interior de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calentamiento eléctrica (potencia calorífica máxima 510 vatios). La contra-refrigeración consistía en un tubo de inmersión que tenía un diámetro exterior de 6 mm, que se dobló en forma de U y se proyectó dentro del reactor hacia abajo a 5 mm sobre la parte inferior y se hizo fluir a través agua de refrigeración a aproximadamente 10 °C. La corriente de agua se conectaba y se desconectaba mediante una válvula magnética. El reactor se equipó adicionalmente con una tubería de entrada y un sensor de temperatura que tenía un diámetro de 1,6 mm, que se proyectaba al interior del reactor hacia abajo a 3 mm sobre la parte inferior.

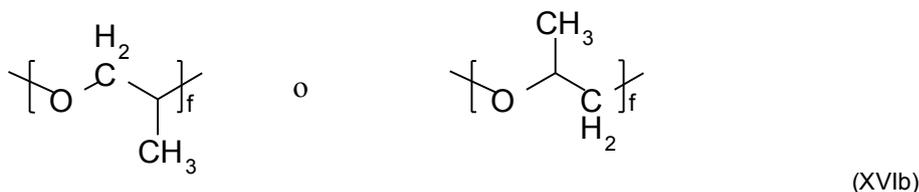
25 La potencia calorífica de la camisa de calentamiento eléctrica fue en promedio de aproximadamente el 20 % de la potencia calorífica máxima durante la activación [etapa (β)]. Como resultado del control, la potencia calorífica fluctuó en ± 5 % de la potencia calorífica máxima. La aparición de evolución aumentada de calor en el reactor, provocada por la rápida reacción de óxido de propileno durante la activación del catalizador [etapa (β)], se observó mediante una potencia calorífica reducida de la camisa de calentamiento, el accionamiento de la contra-refrigeración y dado el caso un aumento de temperatura en el reactor. La aparición de evolución de calor en el reactor, provocada por la reacción continua de óxido de propileno durante la reacción [etapa (γ)], provocó una reducción de la potencia de la camisa de calentamiento a aproximadamente el 8 % de la potencia calorífica máxima. Como resultado del control, la potencia calorífica fluctuó en ± 5 % de la potencia calorífica máxima.

35 El agitador de eje hueco usado en los ejemplos era un agitador de eje hueco en el que el gas se introducía en la mezcla de reacción a través del eje hueco del agitador. El miembro de agitación unido al eje hueco tenía cuatro brazos, un diámetro de 35 mm y una altura de 14 mm. Se dispusieron dos salidas de gases que tenían un diámetro de 3 mm a cada extremo del brazo. La rotación del agitador produjo una presión baja, de modo que se extrajo gas (CO₂ y dado el caso óxido de alquileo) ubicado sobre la mezcla de reacción mediante succión y se introdujo en la mezcla de reacción a través del eje hueco del agitador.

40 La copolimerización de óxido de propileno y CO₂ proporcionó, además del carbonato de propileno cíclico, el polieterestercarbonatopoliol, que contiene por una parte unidades de policarbonato que se muestran en la fórmula (XVIa)



y por otra parte unidades de poliéter que se muestran en la fórmula (XVIb)



y dado el caso grupos éster procedentes de la incorporación del agente de suspensión.

5 La caracterización de la mezcla de reacción se llevó a cabo mediante espectroscopia de RMN de ^1H . La relación de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto al politercarbonatopoliol o poliesterestercarbonatopoliol (selectividad; relación g/e) y la cantidad de monómeros sin reaccionar (óxido de propileno R_{PO} , carbonato de trimetileno R_{TMC} en % en moles, lactida 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,4-diona R_{LA} , ϵ -caprolactona $R_{\epsilon\text{-CL}}$ en % en moles, dihidroumarina R_{DHC} en % en moles) se determinó mediante espectroscopia de RMN de ^1H . Para este fin, se disolvió en cada caso una muestra de la mezcla de reacción obtenida después de la reacción en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de Bruker (AV400, 400 MHz).

10 La mezcla de reacción se diluyó después con diclorometano (20 ml) y la solución se hizo pasar a través de un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 3 horas) discurrió hacia abajo a lo largo de la pared interior de un tubo que tiene un diámetro de 70 mm y una longitud de 200 mm, que se calentó a 120 °C desde el exterior, distribuyéndose la mezcla de reacción en cada caso uniformemente como una película fina en la pared interior del evaporador de película descendente por medio de tres rodillos que tienen un diámetro de 10 mm y se hicieron girar a una velocidad de 250 rpm. Se estableció en el interior una presión de 0,3 kPa por medio de una bomba. La mezcla de reacción liberada de constituyentes fácilmente volátiles (epóxidos sin reaccionar, carbonato cíclico, agentes de suspensión, disolvente) se recogió en un recipiente en el extremo inferior del tubo de calentamiento.

20 La caracterización del polietercarbonatopoliol o poliesterestercarbonatopoliol se llevó a cabo mediante espectroscopia de RMN de ^1H , cromatografía de permeación en gel y determinación del índice OH. La relación molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol o poliesterestercarbonatopoliol (relación e/f) y la cantidad molar de comonómeros incorporados en el polímero se determinaron por medio de espectroscopia RMN de ^1H . Para este fin, se disolvió en cada caso una muestra de la mezcla de reacción purificada en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de Bruker (AV400, 400 MHz).

25 Las resonancias relevantes del espectro de RMN de ^1H (basado en TMS = 0 ppm) que se usaron para la integración son las siguientes:

- I1: 1,10 – 1,17: grupo metilo de las unidades de poliéter, el área de resonancia corresponde a tres átomos de H
- I2: 1,25 – 1,34: grupo metilo de las unidades de policarbonato, el área de resonancia corresponde a tres átomos de H
- I3: 1,45 – 1,48: grupo metilo del carbonato cíclico, el área de resonancia corresponde a tres átomos de H
- 30 I4: 2,95 – 3,00: grupo CH para óxido de propileno sin reaccionar libre, el área de resonancia corresponde a un átomo de H
- I5: 1,82-2,18: grupo CH_2 de carbonato de trimetilo incorporado al polímero, el área de resonancia corresponde a dos átomos de H
- 35 I6: 1,82-1,89: grupo metilo de la lactida 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona incorporada al polímero, el área de resonancia corresponde a seis átomos de H
- I7: 1,82-1,89: grupo CH_2 de ϵ -caprolactona incorporada al polímero, el área de resonancia corresponde a dos átomos de H
- I8: 2,55-2,65: grupo CH_2 de dihidroumarina incorporada al polímero, el área de resonancia corresponde a dos átomos de H
- 40 I9: 2,12-2,18: grupo CH_2 para carbonato de trimetilo sin reaccionar libre, el área de resonancia corresponde a dos átomos de H
- I10: 2,27-2,34: grupo CH_2 para ϵ -caprolactona sin reaccionar libre, el área de resonancia corresponde a dos átomos

de H

I11: 2,77-2,82: grupo CH₂ para dihidroumarina sin reaccionar libre, el área de resonancia corresponde a dos átomos de H

5 Se indican la relación molar de la cantidad del carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato del polietercarbonatopoliol o polieterestercarbonatopoliol (selectividad g/e) y la relación molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter del polietercarbonatopoliol o polieterestercarbonatopoliol (e/f).

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, se calcularon los valores del modo siguiente:

La relación molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato del polietercarbonatopoliol o polieterestercarbonatopoliol (selectividad g/e):

$$10 \quad g/e = I_3 / I_2 \quad (XVII)$$

Relación molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter del polietercarbonatopoliol o polieterestercarbonatopoliol (e/f):

$$e/f = I_2 / I_1 \quad (XVIII)$$

15 Cantidad de unidades de carbonato en las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol o polieterestercarbonatopoliol:

$$A_{\text{carbonato}} = [(I_2/3) / ((I_1/3)+(I_2/3)+(I_5/2))] \times 100 \% \quad (XIX)$$

Cantidad de carbonato de trimetileno abierto en las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol:

$$A_{\text{TMC}} = [(I_5/2) / ((I_1/3)+(I_2/3)+(I_5/2))] \times 100 \% \quad (XX)$$

Cantidad de lactida 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona en las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol:

$$20 \quad A_{\text{LA}} = [(I_6/6) / ((I_1/3)+(I_2/3)+(I_6/6))] \times 100 \% \quad (XXI)$$

Cantidad de ε-caprolactona abierta en las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol:

$$A_{\text{ε-CL}} = [(I_7/2) / ((I_1/3)+(I_2/3)+(I_7/2))] \times 100 \% \quad (XXII)$$

Cantidad de hidroumarina abierta en las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol:

$$A_{\text{DHC}} = [(I_8/2) / ((I_1/3)+(I_2/3)+(I_8/2))] \times 100 \% \quad (XXIII)$$

25 La cantidad molar de óxido de propileno sin reaccionar (R_{PO} en % en moles), basado en la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{\text{PO}} = [(I_4) / ((I_1/3)+(I_2/3-I_4)+(I_3/3)+I_4)] \times 100 \% \quad (XXIV)$$

La cantidad molar de carbonato de trimetilo sin reaccionar (R_{TMC} en % en moles), basado en la suma de la cantidad de carbonato de trimetilo usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$30 \quad R_{\text{TMC}} = [(I_9) / ((I_1/3)+(I_2/3-I_4)+(I_3/3)+(I_5)+(I_9))] \times 100 \% \quad (XXV)$$

La cantidad molar de ε-caprolactona sin reaccionar (R_{ε-CL} en % en moles), basado en la suma de la cantidad de ε-caprolactona usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{\text{ε-CL}} = [(I_{10}) / ((I_1/3)+(I_2/3-I_4)+(I_3/3)+(I_7)+(I_{10}))] \times 100 \% \quad (XXVI)$$

35 La cantidad molar de dihidroumarina sin reaccionar (R_{DHC} en % en moles), basado en la suma de la cantidad de dihidroumarina usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{\text{DHC}} = [(I_{11}) / ((I_1/3)+(I_2/3-I_4)+(I_3/3)+(I_8)+(I_{11}))] \times 100 \% \quad (XXVII)$$

40 El peso molecular promedio en número M_n y el peso molecular promedio en peso M_w de los polietercarbonatopoliolos o polieterestercarbonatopoliolos resultantes se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). Se siguió el procedimiento según la norma DIN 55672-1: "Gel permeation chromatography, Parte 1 - Tetrahydrofuran as elution solvent" (sistema de GPC SECurity de PSS Polymer Service, caudal 1,0 ml/min; columnas: 2 x PSS SDV lineal M,

8 x 300 mm, 5 μ m; detector RID). Se usaron para la calibración muestras de poliestireno de masa molar conocida. La polidispersidad se calculó como la relación M_w/M_n .

5 El índice OH (índice de hidroxilo) se determinó basándose en la norma DIN 53240-2, pero se usó N-metilpirrolidona como disolvente en vez de THF/diclorometano. La valoración se llevó a cabo con solución de KOH etanólica 0,5 molar (reconocimiento del punto final mediante potenciometría). Se usó como sustancia de ensayo aceite de ricino con índice de OH certificado. La indicación de la unidad en "mg_{KOH}/g" se refiere a mg de KOH/g de polietercarbonatopoliol o polieterestercarbonatopoliol.

Ejemplo 1a Activación de catalizador DMC en presencia de carbonato de trimetilo y realización de la copolimerización mediante el procedimiento CAOS semicontinuo a 105 °C

10 Etapa α :

Una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y carbonato de trimetileno (20 g) se dispuso en un reactor presurizado de 300 ml equipado con un agitador con entrada de gases y el reactor presurizado se calentó a 105 °C.

Etapa β :

15 Se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno en el reactor presurizado mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm). Después, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno, dos veces adicionales, mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm).

Etapa γ :

20 Se aplicaron 1500 kPa de CO₂ al reactor presurizado, con lo que la temperatura en el reactor presurizado se redujo ligeramente. La temperatura se ajustó a 105 °C, y la presión en el reactor presurizado se mantuvo a 1500 kPa durante las etapas subsiguientes mediante la adición de más CO₂. Se dosificaron 50 g de óxido de propileno con agitación mediante una bomba de HPLC (0,08 ml/min), continuando con la agitación de la mezcla de reacción (800 rpm). Quince minutos después del comienzo de la adición de óxido de propileno, se dosificaron 4,0 g de dipropilenglicol con agitación mediante una bomba HPLC diferente (0,06 ml/min). Cuando se completó la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 105 °C. La reacción se terminó enfriando el reactor presurizado en un baño de hielo, la presión en exceso se liberó y el producto resultante se analizó.

La mezcla resultante estaba exenta de óxido de propileno y carbonato de trimetileno.

La selectividad g/e fue 0,07.

30 La selectividad e/f fue 0,14. Esto corresponde a una cantidad de unidades de carbonato del 10,8 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol ($A_{\text{carbonato}}$).

El carbonato de trimetileno abierto estaba presente en el 12,1 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol (A_{TMC}).

La masa molar M_n fue de 2953 g/mol con una polidispersidad de 1,5.

El índice OH fue de 51,0 mg_{KOH}/g.

35 Ejemplo 1b Activación de catalizador DMC en presencia de carbonato de trimetilo y carbonato de propileno cíclico y realización de la copolimerización mediante el procedimiento CAOS semicontinuo a 105 °C

Etapa α :

40 Una mezcla de catalizador DMC (16 mg), carbonato de trimetileno (3,0 g) y carbonato de propileno cíclico (17,0 g) se dispuso en un reactor presurizado de 300 ml equipado con un agitador con entrada de gases y el reactor presurizado se calentó a 105 °C.

Etapa β :

Se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm). Después, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno, dos veces adicionales, mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm).

Etapa γ :

5 Se aplicaron 1500 kPa de CO₂ al reactor presurizado, con lo que la temperatura en el reactor presurizado se redujo ligeramente. La temperatura se ajustó a 105 °C, y la presión en el reactor presurizado se mantuvo a 1500 kPa durante las etapas subsiguientes mediante la adición de más CO₂. Se dosificaron 67 g de óxido de propileno con agitación mediante una bomba de HPLC (0,08 ml/min), continuando con la agitación de la mezcla de reacción (800 rpm). Quince minutos después del comienzo de la adición de óxido de propileno, se dosificaron 4,0 g de dipropilenglicol con agitación mediante una bomba HPLC diferente (0,08 ml/min). Cuando se completó la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 105 °C. La reacción se terminó enfriando el reactor presurizado en un baño de hielo, la presión en exceso se liberó y el producto resultante se analizó.

10 La mezcla resultante estaba exenta de óxido de propileno y carbonato de trimetileno.

La selectividad g/e fue 0,03.

La selectividad e/f fue 0,21. Esto corresponde a una cantidad de unidades de carbonato del 11,4 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol ($A_{\text{carbonato}}$).

15 El carbonato de trimetileno abierto estaba presente en el 2,2 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol (A_{TMC}).

La masa molar M_n fue de 4.451 g/mol con una polidispersidad de 1,3.

El índice OH fue de 35,0 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 2 Activación de catalizador DMC en presencia de 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona y realización de la copolimerización mediante el procedimiento CAOS semicontinuo a 105 °C

20 Etapa α :

Una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona (20 g) se dispuso en un reactor presurizado de 300 ml equipado con un agitador con entrada de gases y el reactor presurizado se calentó a 105 °C.

Etapa β :

25 Se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm). Después, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno, dos veces adicionales, mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm).

Etapa γ :

30 Se aplicaron 1500 kPa de CO₂ al reactor presurizado, con lo que la temperatura en el reactor presurizado se redujo ligeramente. La temperatura se ajustó a 105 °C, y la presión en el reactor presurizado se mantuvo a 1500 kPa durante las etapas subsiguientes mediante la adición de más CO₂. Se dosificaron 50 g de óxido de propileno con agitación mediante una bomba de HPLC (0,08 ml/min), continuando con la agitación de la mezcla de reacción (800 rpm). Quince minutos después del comienzo de la adición de óxido de propileno, se dosificaron 4,0 g de dipropilenglicol con agitación mediante una bomba HPLC diferente (0,06 ml/min). Cuando se completó la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 105 °C. La reacción se terminó enfriando el reactor presurizado en un baño de hielo, la presión en exceso se liberó y el producto resultante se analizó.

35 La mezcla resultante estaba exenta de óxido de propileno y 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona.

La selectividad g/e fue 0,05.

La selectividad e/f fue 0,27. Esto corresponde a una cantidad de unidades de carbonato del 18,6 % en moles de las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol ($A_{\text{carbonato}}$).

40 La 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona abierta estaba presente en el 11,3 % en moles de las unidades de repetición del polieterestercarbonatopoliol (A_{LA}).

La masa molar M_n fue de 3.618 g/mol con una polidispersidad de 2,0.

El índice OH fue de 43,5 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 3 Activación de catalizador DMC en presencia de ϵ -caprolactona y realización de la copolimerización mediante el procedimiento CAOS semicontinuo a 130 °C

Etapa α :

- 5 Una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y ϵ -caprolactona (20 g) se dispuso en un reactor presurizado de 300 ml equipado con un agitador con entrada de gases y el reactor presurizado se calentó a 130 °C.

Etapa β :

Se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm). Después, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno, dos veces adicionales, mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm).

- 10 Etapa γ :

Se aplicó una presión de 1500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura en el reactor presurizado se redujo ligeramente. La temperatura se ajustó a 130 °C, y la presión en el reactor presurizado se mantuvo a 1500 kPa durante las etapas subsiguientes mediante la adición de más CO₂. Se dosificaron 50 g de óxido de propileno con agitación mediante una bomba de HPLC (0,08 ml/min), continuando con la agitación de la mezcla de reacción (800 rpm). Quince minutos después del comienzo de la adición de óxido de propileno, se dosificaron 4,0 g de dipropilenglicol con agitación mediante una bomba HPLC diferente (0,06 ml/min). Cuando se completó la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 130 °C. La reacción se terminó enfriando el reactor presurizado en un baño de hielo, la presión en exceso se liberó y el producto resultante se analizó.

La mezcla resultante estaba exenta de óxido de propileno y ϵ -caprolactona.

- 20 La selectividad g/e fue 0,11.

La selectividad e/f fue 0,07. Esto corresponde a una cantidad de unidades de carbonato del 5,4 % en moles de las unidades de repetición del poliesterestercarbonatopoliol ($A_{\text{carbonato}}$).

La ϵ -caprolactona abierta estaba presente en el 12,6 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol ($A_{\epsilon\text{-CL}}$).

- 25 La masa molar M_n fue de 2.940 g/mol con una polidispersidad de 1,3.

El índice OH fue de 46,5 mg_{KOH}/g.

Ejemplo 4 Activación de catalizador DMC en presencia de dihidroumarina y realización de la copolimerización mediante el procedimiento CAOS semicontinuo a 130 °C

Etapa α :

- 30 Una mezcla de catalizador DMC (16 mg) y dihidroumarina (20 g) se dispuso en un reactor presurizado de 300 ml equipado con un agitador con entrada de gases y el reactor presurizado se calentó a 130 °C.

Etapa β :

- 35 Se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm). Después, se dosificaron 2,0 g de óxido de propileno, dos veces adicionales, mediante una bomba de HPLC (1 ml/min) y la mezcla de reacción se agitó durante 20 minutos (800 rpm).

Etapa γ :

- 40 Se aplicó una presión de 1500 kPa de CO₂, con lo que la temperatura en el reactor presurizado se redujo ligeramente. La temperatura se ajustó a 130 °C, y la presión en el reactor presurizado se mantuvo a 1500 kPa durante las etapas subsiguientes mediante la adición de más CO₂. Se dosificaron 50 g de óxido de propileno con agitación mediante una bomba de HPLC (0,08 ml/min), continuando con la agitación de la mezcla de reacción (800 rpm). Quince minutos después del comienzo de la adición de óxido de propileno, se dosificaron 4,0 g de dipropilenglicol con agitación mediante una bomba HPLC diferente (0,06 ml/min). Cuando se completó la adición de óxido de propileno, la mezcla de reacción se agitó durante 2 horas adicionales a 130 °C. La reacción se terminó enfriando el reactor presurizado en un baño de hielo, la presión en exceso se liberó y el producto resultante se analizó.

La mezcla resultante estaba exenta de óxido de propileno y dihidroumarina.

La selectividad g/e fue 0,10.

La selectividad e/f fue 0,20. Esto corresponde a una cantidad de unidades de carbonato del 14,9 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol ($A_{\text{carbonato}}$).

- 5 La dihidroumarina abierta estaba presente en el 10,8 % en moles de las unidades de repetición del polietercarbonatopoliol (A_{DHC}).

La masa molar M_n fue de 3.888 g/mol con una polidispersidad de 1,4.

El índice OH fue de 50,8 mg_{KOH}/g.

REVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles mediante la adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro bimetálico, caracterizado porque:
- 5 (α) inicialmente se dispone en un reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y que se selecciona de uno o más compuesto(s) del grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos, y
- 10 (γ) una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H se dosifican al reactor en continuo durante la reacción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (α) se dispone inicialmente en el reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y que se selecciona de uno o más compuesto(s) del grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos, y, por lo tanto, no se dispone en el reactor ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H.
- 15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (α) se dispone en el reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y que se selecciona de uno o más compuesto(s) del grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos y adicionalmente una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (α) se dispone en el reactor, junto con catalizador DMC, un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y que se selecciona de uno o más compuesto(s) del grupo que consiste en lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos que tienen al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos.
- 25
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que a continuación de la etapa (α),
- 30 (β) se añade una cantidad parcial de óxido de alquileo a la mezcla de la etapa (α) a temperaturas de 90 a 150 °C, interrumpiéndose después la adición de compuesto de óxido de alquileo.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la etapa (β) se lleva a cabo en atmósfera de gas inerte, en una atmósfera de una mezcla de gas inerte/dióxido de carbono o en una atmósfera de dióxido de carbono.
7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que en la etapa (β),
- 35 (β1) en una primera etapa de activación tiene lugar la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileo en atmósfera de gas inerte, y
- (β2) en una segunda etapa de activación tiene lugar la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileo en atmósfera de dióxido de carbono.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (γ) se dosifican una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o más óxido(s) de alquileo en continuo en presencia de dióxido de carbono (“copolimerización”).
- 40
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (γ) se finaliza la adición dosificada de una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, en términos de tiempo, antes de la adición del óxido de alquileo.
- 45 10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, en el que en la etapa (γ) se dosifica en continuo catalizador DMC al reactor y la mezcla de reacción resultante se retira en continuo del reactor.

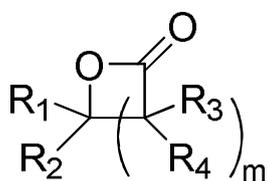
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se añade en continuo el catalizador DMC suspendido en un compuesto iniciador con funcionalidad H.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que:

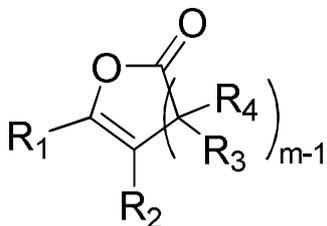
- 5 (δ) la mezcla de reacción retirada en continuo en la etapa (γ) que tiene un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alqueno se transfiere a un reactor posterior en el que, en el transcurso de una reacción posterior, el contenido de óxido de alqueno libre se reduce a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.

10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa (α) se usa como agente de suspensión al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

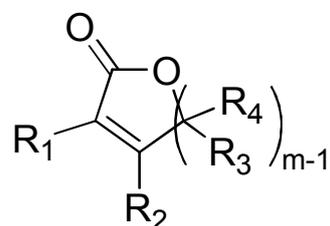
un compuesto de fórmulas (II), (III), (IV) o (V)



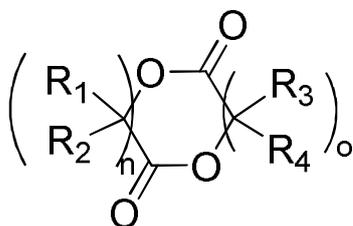
(II)



(III)



(IV)



(V)

en las que

- 15 R₁, R₂, R₃ y R₄, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical alquilo C₁ a C₂₂ lineal o ramificado, un radical alqueno C₁ a C₂₂ lineal o ramificado o un radical arilo C₆ a C₁₈, o pueden ser miembros de un anillo o de un sistema policíclico de 4 a 7 miembros que contiene dado el caso grupos éter,

en el que los compuestos de fórmula (II) también pueden estar sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi,

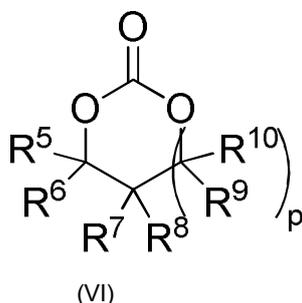
- 20 m es un número entero superior o igual a 1,

y R₃ y R₄ en unidades de repetición (m > 1) pueden ser diferentes en cada caso,

y n y o, independientemente uno de otro, son un número entero superior o igual a 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4,

y R₁ y R₂ en unidades de repetición (n > 1) y R₃ y R₄ en unidades de repetición (o > 1) pueden ser diferentes en cada caso,

- 25 o un compuesto de fórmula (VI)



en la que

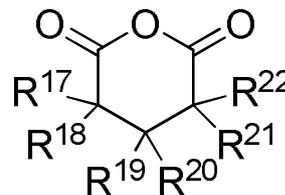
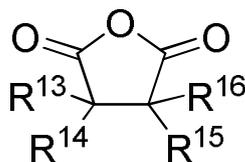
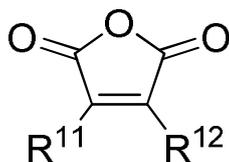
5 R5, R6, R7, R8, R9 y R10, independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical alquilo C1 a C22 lineal o ramificado, un radical alqueno C1 a C22 lineal o ramificado o un radical arilo C6 a C18, o pueden ser miembros de un anillo o de un sistema policíclico de 4 a 7 miembros,

p es un número entero superior o igual a 1, preferentemente 1, 2 o 3,

y R9 y R10 en unidades de repetición ($p > 1$) pueden ser diferentes en cada caso ,

10 y en el que los compuestos de fórmula (VI) también pueden estar sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi,

o un compuesto de fórmulas (VII), (VIII) o (IX)



en las que

15 R11 y R12 representan hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C22, alqueno C1-C22 o arilo C6-C18, o R11 y R12 pueden ser miembros de un anillo o de un sistema policíclico de 4 a 7 miembros, preferentemente R11 y R12 forman conjuntamente un anillo de benceno,

R13, R14, R15 y R16 representan hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno C1-C22 o arilo C6-C18 o pueden ser miembros de un anillo o de un sistema policíclico de 4 a 7 miembros, y

R17, R18, R19, R20, R21 y R22 representan hidrógeno, alquilo C1-C22, alqueno C1-C22 o arilo C6-C18 o pueden ser miembros de un anillo o de un sistema policíclico de 4 a 7 miembros,

20 y en el que los compuestos de fórmulas (VII) y (VIII) y (IX) también pueden estar sustituidos con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

25 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa (α) se usan como agente de suspensión ϵ -caprolactona, dihidroumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico así como mezclas de dos o más de esos agentes de suspensión.

30 15. El procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona de al menos uno del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y poliéterpolioles que tienen un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.