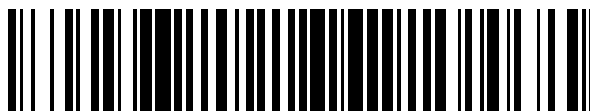


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 908**

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/EP2013/067580**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014** **WO14033071**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2013** **E 13756378 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2888309**

54 Título: **Procedimiento de producción de polietercarbonatopolioles**

30 Prioridad:

27.08.2012 EP 12181907

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.02.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MÜLLER, THOMAS ERNST;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
HOFMANN, JÖRG;
WOHAK, MATTHIAS;
BRAUN, STEFANIE;
WOLF, AUREL y
PECKERMANN, ILJA

74 Agente/Representante:

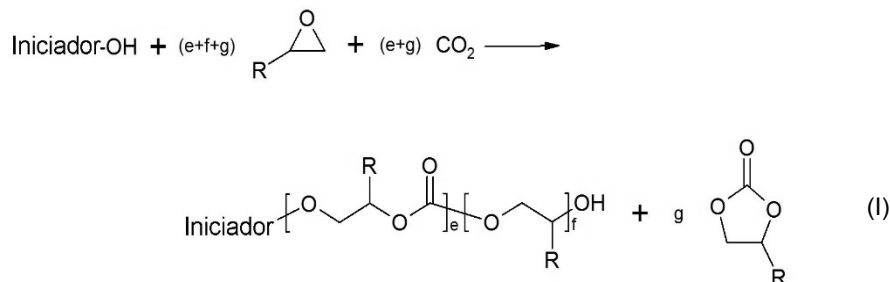
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 602 908 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).

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

La preparación de polietercarbonatopolioles mediante reacción catalítica de óxidos (epóxidos) de alquileo y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciadores") ha sido investigada intensivamente 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 en forma de diagrama en el esquema (I), en la 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 la que e, f y g representan un número entero, y en la que el producto mostrado en el presente documento en el esquema (I) para el polietercarbonatopolíol debe entenderse meramente de modo que, en principio, pueden encontrarse bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopolíol obtenido, pero la secuencia, número y longitud de los bloques y la funcionalidad OH del iniciador puede variar y no está limitado al polietercarbonatopolíol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajoso, ya 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, concretamente como subproducto.



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 de catalizador DMC y un cocatalizador tal como sulfato de cinc. En este procedimiento, la polimerización se inicia poniendo en contacto una parte del óxido de alquileo con el sistema catalítico una vez. Solo después de ello se dosifican la cantidad remanente de óxido de alquileo y el dióxido de carbono simultáneamente. La cantidad del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo indicada en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los ejemplos 1 a 7 es alta con respecto al compuesto iniciador con funcionalidad H y tiene la desventaja de que esto representa un determinado riesgo de seguridad para aplicaciones a gran escala industrial debido a la alta exotermia de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileo.

El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles alifáticos de peso molecular alto (peso molecular promedio en peso superior a 30.000 g/mol) en el que se usa un catalizador anhidro del grupo que consiste en carboxilato de cinc y compuesto de cianuro multimetalico que se pone en contacto en primer lugar con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono antes de añadir el óxido de alqueno. Presiones finales de CO₂ de hasta 15000 kPa imponen requerimientos muy elevados para el reactor y en seguridad. Incluso por medio de la 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 por medio de calor después de la reacción, lo que produce un desembolso aumentado en tiempo y coste. Además, los polímeros, con una falta de homogeneidad o polidispersidad de 2.7 o superior, tienen una distribución de peso molecular ancha.

El documento WO-A 2008/092767 divulga un procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles 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 introducirse inicialmente una o más sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor.

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

El objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar un procedimiento de preparación de

polietercarbonatopolioles en el que no tenga que introducirse ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor inicialmente, el procedimiento proporcione un producto que dé como resultado un contenido alto de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliole resultante y en el que al mismo tiempo se logre una selectividad favorable (es decir, una relación baja de carbonato cíclico con respecto al carbonato unido al polímero lineal).

- 5 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) con funcionalidad H, uno o más óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador caracterizado porque

(α) se dispone al reactor un agente de suspensión que no comprende grupos con funcionalidad H, opcionalmente junto con un catalizador DMC,

- 10 (β) se añade opcionalmente 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.

- 15 En el procedimiento según la invención, se dispone en el reactor en primer lugar, inicialmente, un agente de suspensión que no comprende grupos con funcionalidad H. Después se dispone en el reactor la cantidad de catalizador DMC, que está preferentemente no activado, requerida para la poliadición. La secuencia de la adición no es esencial en este contexto. También es posible introducir en el reactor en primer lugar el catalizador DMC y después el agente de suspensión. Como alternativa, también es posible suspender el catalizador DMC en primer lugar en el agente de suspensión inerte y después introducir la suspensión en el reactor. El agente de suspensión
20 facilita un área de intercambio de calor adecuada con la pared del reactor o elementos de refrigeración instalados en el reactor, de modo que el calor de reacción liberado pueda eliminarse muy fácilmente. Además, en ausencia de refrigeración el agente de suspensión proporciona una capacidad térmica, de modo que en este caso la temperatura puede mantenerse por debajo de la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción.

- 25 Los agentes de suspensión usados según la invención no comprenden grupos con funcionalidad H. Los agentes de suspensión adecuados son todos los disolventes polares apróticos, débilmente polares apróticos y no polares apróticos, que en cada caso no comprenden grupos con funcionalidad H. Como agente de suspensión también puede usarse una mezcla de dos o más de estos agentes de suspensión. Los disolventes apróticos polares siguientes pueden mencionarse a modo de ejemplo en este punto: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolana (en adelante en el presente documento también denominado carbonato de propileno cíclico o CPc), 1,3-dioxolan-2-ona (en adelante en el presente documento también denominado carbonato de etileno cíclico o CEC), acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y *N*-metilpirrolidona. El grupo de disolventes apróticos no polares y débilmente polares incluye, por ejemplo, éteres, tales como, por ejemplo, dioxano, dietiléter, metil-*tert*-butiléter y tetrahydrofurano, ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de etilo y acetato de butilo, hidrocarburos, tales como, por ejemplo, pentano, *n*-hexano, benceno y derivados de benceno
35 alquilados (por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno), e hidrocarburos clorados, tales como, por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Se usan preferente 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolana, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno y mezclas de dos o más de estos agentes de suspensión como agente de suspensión, y son particularmente preferentes 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona o una mezcla de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona.

40 Etapas (α):

Preferentemente, en la etapa (α) se dispone en el reactor inicialmente un agente de suspensión que no comprende grupos con funcionalidad H, opcionalmente junto con catalizador DMC, y sustancia iniciadora sin funcionalidad H. Como alternativa, en la etapa (α) también es posible introducir inicialmente en el reactor un agente de suspensión que no comprenda grupos con funcionalidad H y adicionalmente una cantidad parcial de la(s) sustancia(s)
45 iniciadora(s) con funcionalidad H y opcionalmente catalizadores DMC.

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 5.000 ppm y del modo más preferente de 50 a 500 ppm.

- 50 En una realización preferente, se hace pasar gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte/dióxido de carbono o dióxido de carbono por 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.

- 55 En una realización alternativa preferente, se carga la mezcla resultante de agente de suspensión y catalizador a una temperatura de 90 °C a 150 °C, de modo particularmente preferente de 100 a 140 °C, al menos una vez, preferentemente tres veces, con 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 y cada vez la presión aumentada se reduce subsiguientemente a aproximadamente 100 kPa

(absolutos).

El catalizador DMC puede añadirse en forma sólida o como 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)

- 5 (α -I) el agente de suspensión o una mezcla de al menos dos agentes de suspensión se dispone inicialmente y
- (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 opcionalmente a través del reactor una corriente de gas inerte (por ejemplo de argón o nitrógeno), una
- 10 corriente de gas inerte/dióxido de carbono o una corriente de dióxido de carbono,

añadiéndose el catalizador de cianuro bimetálico al agente de suspensión o a la mezcla de la menos dos agentes de suspensión en la etapa (α -I) o inmediatamente después en la etapa (α -II), y no comprendiendo el agente de suspensión grupos con funcionalidad H.

Etapas (β):

- 15 La etapa (β) sirve para la activación del catalizador DMC. Esta etapa puede llevarse a cabo opcionalmente en atmósfera de gas inerte, en atmósfera de una mezcla de gas inerte/dióxido de carbono o en atmósfera de dióxido de carbono. Una etapa en la que una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno se añade a la suspensión de catalizador DMC a temperaturas de 90 a 150 °C y después se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileno, en la que debido a una reacción química exotérmica subsiguiente se observa una evolución de calor que
- 20 puede producir un máximo de temperatura ("punto caliente") y debido a la reacción de óxido de alquileno y opcionalmente CO₂ se observa una caída de presión en el reactor, se denomina activación en el contexto de la invención. La etapa de activación del procedimiento es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno, opcionalmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición de la evolución de calor. La cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno puede añadirse opcionalmente al
- 25 catalizador DMC en varias etapas individuales, opcionalmente en presencia de CO₂, después la adición del compuesto de óxido de alquileno puede interrumpirse en cada momento. En este caso, la etapa de activación del procedimiento incluye el periodo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno, opcionalmente 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 alquileno. En general, la etapa de
- 30 activación puede estar precedida por una etapa de secado del catalizador DMC y, cuando sea apropiado, el compuesto iniciador con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, opcionalmente mientras se hace pasar un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

- La dosificación de uno o más óxidos de alquileno (y, cuando sea apropiado, del dióxido de carbono) puede llevarse a cabo, en principio, de diversos modos. El comienzo de la dosificación puede tener lugar al vacío o a una presión
- 35 previa seleccionada previamente. La presión previa se establece preferentemente haciendo pasar 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 preferentemente de 2 kPa a 5000 kPa.

- En una realización preferente, la cantidad de uno o más óxidos de alquileno 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
- 40 al 16,0 % en peso (basado en la cantidad de agente de suspensión usado en la etapa (α)). El óxido de alquileno puede añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales. Preferentemente, después de la adición de una cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno, la adición del compuesto de óxido de alquileno se interrumpe hasta que tenga lugar la evolución de calor y solo después se añade la siguiente cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno. También es preferente una activación en dos etapas (etapa β), en la que

- 45 (β 1) en una primera etapa de activación se lleva a cabo la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileno en atmósfera de gas inerte y
- (β 2) en una segunda etapa de activación se lleva a cabo la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileno en atmósfera de dióxido de carbono.

Etapas (γ):

- 50 La dosificación de una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, de uno o más óxido(s) de alquileno y, cuando sea apropiado, también del dióxido de carbono puede llevarse a cabo 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 todo de una vez o
- 55 en continuo. La expresión "en continuo" usada en el presente documento puede definirse como el modo de adición de un reactante de tal manera que se mantenga una concentración del reactante que es eficaz para la

copolimerización, es decir, por ejemplo, la dosificación puede llevarse a cabo con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Es posible aumentar o disminuir, gradualmente o por etapas, o dejar constante la presión de CO₂ durante la adición del óxido de alquileno y/o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Preferentemente, la presión total se mantiene constante durante la reacción añadiendo dióxido de carbono. La dosificación de uno o más óxido(s) de alquileno y/o de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H se lleva a cabo simultánea o secuencialmente a la dosificación de dióxido de carbono. 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 usan varios óxidos de alquileno para la síntesis de los polietercarbonatopolioles, los óxidos de alquileno pueden dosificarse individualmente o como una mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileno o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede llevarse a cabo simultánea o secuencialmente mediante dosificaciones (adiciones) separadas o mediante una o más dosificaciones, siendo posible dosificar los óxidos de alquileno o las sustancias iniciadoras con funcionalidad H individualmente o como una mezcla. Mediante la naturaleza y/o la secuencia de la dosificación 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 (y) se finaliza en un momento anterior a 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, debido a la lentitud del dióxido de carbono para reaccionar, un exceso de dióxido de carbono es ventajoso. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse por medio de la presión total en las condiciones de reacción particulares. Se ha comprobado que el intervalo de 1 kPa a 12.000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 11.000 kPa, de modo particularmente preferente de 100 a 10.000 kPa, es ventajoso como presión total (absoluta) para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Es posible alimentar el dióxido de carbono en continuo o de forma discontinua. Esto depende de con qué rapidez se consumen los óxidos de alquileno y de si el producto debe contener opcionalmente bloques de poliéter exentos de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar, asimismo, 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 (y) se añade la cantidad total de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadoras con funcionalidad H. Esta adición puede llevarse a cabo con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Se ha hallado, además, para el procedimiento según la invención, que la polimerización (etapa (y)) para la preparación de los polietercarbonatopolioles es ventajoso llevarla a cabo a 50 a 150 °C, preferentemente a 60 a 145 °C, de modo particularmente preferente a 70 a 140 °C y de modo muy particularmente preferente a 90 a 130 °C. Si la temperatura se establece por debajo de 50 °C, la reacción, en general, se vuelve muy lenta. A temperaturas superiores a 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta considerablemente.

La dosificación del óxido de alquileno, del compuesto iniciador con funcionalidad H y del catalizador DMC puede llevarse a cabo a través de puntos 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 puntos de dosificación separados. Esta adición de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H puede llevarse a cabo en forma de una dosificación en continuo al reactor o en porciones.

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

Pueden prepararse polietercarbonatopolioles en un tanque con agitación, estando el tanque con agitación enfriado mediante la camisa del reactor, superficies de refrigeración interiores y/o superficies de refrigeración en una circulación bombeada, en función de la realización y del modo de operación. Se debe prestar atención, en particular, a la velocidad de dosificación del óxido de alquileno tanto en uso en modo semicontinuo, en el que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en uso en continuo, en el que el producto se retira en continuo. Debe ajustarse de modo que, a pesar de la acción de inhibición del dióxido de carbono, los óxidos de alquileno reaccionen completamente de forma suficientemente rápida. 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 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 resultante según las etapas (α) y (β) se hace reaccionar posteriormente con uno o más óxido(s) de alquileo, una o más sustancia(s) iniciadora(s) y dióxido de carbono en el mismo reactor. En otra realización preferente, la mezcla de catalizador DMC

5 activado/agente de suspensión resultante según las etapas (α) y (β) se hace reaccionar posteriormente con óxidos de alquileo, una o más sustancia(s) iniciadora(s) y dióxido de carbono en un recipiente de reacción diferente (por ejemplo, un tanque con agitación, un reactor tubular o un reactor de bucle).

En el procedimiento de reacción 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 alquileo y dióxido de carbono se bombean en continuo a través de un tubo. Las relaciones molares de los

10 asociados de reacción varían según el polímero deseado. En una realización preferente, se dosifica dióxido de carbono a este respecto en su forma líquida o supercrítica, con el fin de obtener una miscibilidad óptima de los componentes. Para un mezclado más completo de los asociados de reacción, se instalan de forma ventajosa elementos de mezclado tales como los que se comercializan, por ejemplo, por Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o

15 mezcladores-elementos de intercambio de calor que simultáneamente mejoran el mezclado y la eliminación de calor.

Pueden usarse asimismo reactores de bucle para la preparación de polietercarbonatopolioles. Estos incluyen, en general, reactores con reciclado de sustancias, tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de chorro, que también puede operarse en continuo, o un reactor tubular configurado en bucle con dispositivos adecuados para hacer circular la mezcla de reacción o un bucle de una varios reactores tubulares conectados en serie. El uso de un reactor

20 de bucle es ventajoso, en particular, debido a que puede realizarse un retromezclado a este respecto de modo que la concentración de óxidos de alquileo 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 preferentemente 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).

Preferentemente, los policarbonatopolioles se preparan en un procedimiento en continuo que comprende tanto una copolimerización en continuo como una adición en continuo de la(s), una o más, sustancia(s) iniciadora(s) con

25 funcionalidad H.

Por lo tanto es también objeto de la invención 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 alquileo 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 comprende el producto de reacción) se retira del reactor en continuo. Preferentemente, en la etapa (γ), se añade el

30 catalizador DMC en continuo como una suspensión en el compuesto iniciador con funcionalidad H.

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

($\gamma 1$) 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 alquileo y dióxido de carbono para la iniciación de la copolimerización, y

($\gamma 2$) durante el progreso de la copolimerización, se dosifica en cada caso la cantidad remanente de catalizador DMC, una o más sustancia(s) iniciadora(s) y óxido(s) de alquileo en continuo en presencia de dióxido de carbono, retirándose la mezcla de reacción resultante al mismo tiempo en continuo del reactor.

En la etapa (γ) el catalizador DMC se añade preferentemente como una suspensión en el 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 5.000 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). No obstante, también es posible llevar a cabo las etapas (α), (β) y (γ) en un reactor.

Se ha encontrado también que el procedimiento de la presente invención puede usarse para la preparación de grandes cantidades de producto polietercarbonatopolíol, usándose un catalizador DMC activado en un agente de suspensión según las etapas (α) y (β) inicialmente y, añadiéndose durante la copolimerización (γ) 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 incluye una atención adicional por parte del operario, como consecuencia de lo cual aumentan los

55 costes de producción, también requiere un tanque de reacción a presión, como consecuencia de lo cual los costes de capital durante la construcción de una unidad de producción apropiada 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) proporciona posibles ahorros significativos en la preparación comercial de polietercarbonatopolioles y es una realización preferente de la presente invención.

- 5 El término "en continuo" tal como se usa en el presente documento puede definirse como un modo de adición de un catalizador o reactante relevante de modo que se mantenga una concentración activa eficaz esencialmente continua del catalizador DMC o del reactante. La adición del catalizador puede llevarse a cabo en un modo verdaderamente continuo o gradualmente de modo espaciado de forma relativamente estrecha. Asimismo, una adición en continuo de iniciador puede llevarse a cabo verdaderamente en continuo o en forma gradual. No sería una desviación del presente procedimiento añadir un catalizador DMC o un reactante en forma gradual de modo que la concentración de los materiales añadidos caiga esencialmente a cero durante algún tiempo antes de la siguiente adición gradual. No obstante, es preferente que la concentración de catalizador DMC se mantenga esencialmente 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 influya sustancialmente sobre la naturaleza del producto es, de todos modos, "en continuo" en el sentido en que se usa el término en el presente documento. Es factible, por ejemplo, proporcionar un bucle de reciclado en el que se retroalimenta una parte de la mezcla de reacción a un punto previo del procedimiento, como resultado de lo cual se suavizan discontinuidades efectuadas mediante las adiciones graduales.

Etapas (δ)

- 20 Opcionalmente, en una etapa (δ) la mezcla de reacción retirada en continuo en la etapa (γ), que en general comprende un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileno, puede transferirse a un reactor posterior en el que el contenido del óxido de alquileno libre se reduce en la mezcla de reacción a menos del 0,05 % en peso por medio de la ruta de una reacción posterior. Pueden servir como reactor posterior, por ejemplo, un reactor tubular, un reactor de bucle o un tanque con agitación.
- 25 Preferentemente, la presión en este reactor posterior está a la misma presión que en el aparato de reacción en el que la etapa de reacción (γ) se lleva a cabo. No obstante, la presión elegida en el reactor posterior puede seleccionarse para que sea también más alta o más baja. En otra realización preferente, después de la etapa de reacción (γ) todo el dióxido de carbono, o parte del mismo, se deja salir 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 polietercarbonatopolioles 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 de modo muy 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 6.000 g/mol.

- 35 En general, se pueden usar **óxidos (epóxidos) de alquileno** que tengan 2 - 24 átomos de carbono para el procedimiento según la invención. Los óxidos de alquileno que tienen de 2 - 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, epiclorohidrina, glicidol y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo y alquiloxisilanos epóxido-funcionales tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, como óxidos de alquileno se usan óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

- 50 Los compuestos que pueden usarse como **sustancia iniciadora con funcionalidad H** ("iniciador") adecuada son aquellos que tienen átomos de H activos para la alcoxilación y que tienen un peso molecular de 18 a 4.500 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 un peso molecular bajo es una ventaja significativa en comparación con el uso de iniciadores oligoméricas que se preparan por medio de una oxialcoxilación previa. En particular, se logra una rentabilidad que posibilita la omisión de un procedimiento de oxialcoxilación separado.

Grupos 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. La sustancia iniciadora con funcionalidad H usada es, por ejemplo, uno o más compuestos elegidos del grupo que consiste en alcoholes mono- o polifuncionales, aminas polifuncionales, tioles polifuncionales,

aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxíésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliester-eter-polioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF[®] de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliactrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos de ácidos grasos químicamente modificados y ésteres de ácido graso de alquilo C₁-C₂₄ que comprenden en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, los ésteres de alquilo C₁-C₂₄ de ácidos grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance[®] (BASF SE), 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 se pueden usar alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Los alcoholes monofuncionales que pueden usarse son: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenil, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Las aminas monofuncionales posibles son: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfina. Los tioles monofuncionales que pueden usarse son: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Los ácidos carboxílicos monofuncionales que pueden mencionarse son: 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 polifuncionales que son adecuados como sustancias iniciadoras H-funcionales son, por ejemplo, alcoholes difuncionales (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butenodiol, 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 trifuncionales (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina, isocianurato de trishidroxietilo, aceite de ricino); alcoholes tetrafuncionales (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionalizados, en particular aceite de ricino) y todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con varias cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden elegirse 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. Son preferentes polieterpolioles que están contruidos a partir de unidades recurrentes 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 o copolímeros alternados o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H también pueden elegirse de la clase de sustancias de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se usan poliésteres al menos difuncionales. Los poliesterpolioles comprenden preferentemente unidades alternadas de ácido y alcohol. Los componentes ácido que se usan son, 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. Los componentes alcohol que se usan son, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan polieterpolioles difuncionales o polifuncionales como componente alcohol, se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir también como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles.

Adicionalmente se pueden usar como policarbonatodiolos sustancias iniciadoras con funcionalidad H 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 poliestercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. 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 esto en una etapa de reacción aparte.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H tienen, en general, una funcionalidad (es decir, número de átomos de H por molécula que son activos para la polimerización) de 1 a 8, preferentemente 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan bien individualmente o bien como 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 elegidos 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 Mn en el intervalo de 150 a 4.500 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. En el contexto de la invención, "con funcionalidad H" se entiende que significa el número de átomos de H por molécula de la sustancia iniciadora que son activos para la alcoxilación.

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 posibilitan 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. Los catalizadores DMC muy activos descritos en el documento EP-A 700.949, que, además de un compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato (III) de cinc) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol), también contiene un poliéter que tiene un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol, son un ejemplo típico.

Los catalizadores DMC según la invención se obtienen preferentemente mediante un procedimiento en el que

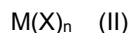
- (i) en la primera etapa se hace reaccionar una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálica en presencia de uno o más ligandos complejantes orgánicos, por ejemplo un éter o un alcohol,
- (ii) en el que en la segunda etapa el sólido se separa mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración) de la suspensión obtenida de (i),
- (iii) en el que, si es apropiado, en la tercera etapa el sólido que se ha aislado se lava con una solución acuosa de un ligando complejante orgánico (por ejemplo, resuspensión y subsiguiente aislamiento de nuevo por filtración o centrifugación),
- (iv) en el que el sólido obtenido, si es apropiado después de pulverización, se seca subsiguientemente 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 en el que en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro bimetálico (segunda etapa), se añaden uno o más ligandos complejantes inorgánicos, preferentemente en exceso (basado en el compuesto de cianuro bimetálico), y opcionalmente otros componentes complejantes.

Los compuestos de cianuro bimetálico 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 (glime) o terc-butanol (preferentemente en exceso, basado en el hexacianocobaltato de cinc).

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



en la que

M se elige 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 haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (III)



en la que

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

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

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

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

- 10 o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (IV)



en la que

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

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

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

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

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (V)

- 20 $M(X)_t \quad (V)$

en la que

M se elige de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+} ;

- 25 X son uno o más (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de 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.

- 30 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 pueden usarse mezclas de diversas sales metálicas.

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



- 35 en la que

M' se elige 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 $Ni(II)$;

- 40 Y se elige de uno o más cationes metálicos del grupo que consiste en metales alcalinos (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metales alcalinotérreos (es decir, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+});

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

a, b y c son números enteros, 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.

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 comprenden los catalizadores DMC según la invención son compuestos de la fórmula general (VII)



en la que M es tal como se define en las fórmulas (II) a (V) y

M' es tal como se define en la fórmula (VI); y

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

Preferentemente

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

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

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

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.

Los ligandos complejantes 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 complejantes orgánicos se usan compuestos orgánicos hidrosolubles que tienen heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro bimetálico. Ligandos complejantes orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos complejantes 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 comprenden tanto grupos éter alifáticos como cicloalifáticos y grupos hidroxilo alifáticos (por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-monometiléter y 3-metil-3-oxetanometanol). Ligandos complejantes orgánicos que son los más preferentes se eligen 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.

Uno o más componente(s) complejantes de las clases de compuestos de 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, poliviniletiléter, 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 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 (en la superficie o en la separación de superficies) iónicos se usan opcionalmente en la preparación de los catalizadores DMC según la invención.

Preferentemente, en la primera etapa de la preparación de los catalizadores DMC según la invención, 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, una relación molar de la sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de al menos 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar en presencia de un ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol) formándose una suspensión que comprende el compuesto de cianuro bimetálico (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando complejante orgánico.

En este contexto, el ligando complejante orgánico puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del

compuesto de cianuro bimetálico. Se ha comprobado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y el ligando complejante orgánico con agitación vigorosa. La suspensión formada en la primera etapa se trata después, opcionalmente, con otro componente complejante. En este contexto, el componente complejante se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando complejante orgánico. 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, en una tercera etapa del procedimiento el sólido que se ha aislado se lava subsiguientemente con una solución acuosa del ligando complejante orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y subsiguientemente aislamiento de nuevo por filtración o centrifugación). De este modo, por ejemplo, pueden eliminarse subproductos hidrosolubles tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención. Preferentemente, la cantidad de ligando complejante orgánico en la solución acuosa de lavado es de entre el 40 y el 80 % en peso, basado en la totalidad de la solución.

En la tercera etapa, se añade a la solución acuosa de lavado opcionalmente otro componente complejante, preferentemente en el intervalo de entre el 0,5 y el 5 % en peso, basado en la totalidad de la solución.

Además, es ventajoso lavar el sólido que se ha aislado más de una vez. Preferentemente el lavado se lleva a cabo en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa del alcohol insaturado (por ejemplo, mediante resuspensión y subsiguiente aislamiento de nuevo por filtración o centrifugación) para eliminar, por ejemplo, subproductos hidrosolubles, tales como cloruro de potasio, del catalizador según la invención de este modo. 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 vez 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 complejante (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 vez o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

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

Un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores DMC según la invención de la suspensión por filtración, lavando la torta de filtro y secándola, se describe en el documento WO-A 01/80994.

Los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención tienen un contenido bajo de subproductos y pueden procesarse sin dificultad, en particular mediante reacción con di- y/o poliisocianatos dando poliuretanos, en particular espumas flexibles de poliuretano. Para usos de poliuretano se usan preferentemente polietercarbonatopolioles que están basados en una sustancia iniciadora con funcionalidad H que tiene una funcionalidad de al menos 2. Los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención pueden usarse además en aplicaciones tales como formulaciones de detergente y agente 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 uso particular, los polietercarbonatopolioles que se van a usar deben satisfacer determinadas propiedades de sustancia tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos

Sustancias iniciadoras

PET-1: poli(oxipropileno)poliol trifuncional que tiene un índice OH de 237 mg de KOH/g.

El catalizador DMC usado en todos los ejemplos fue el catalizador DMC preparado según el ejemplo 6 del documento WO 01/80994 A1.

El índice OH (índice de hidroxilo) se determinó según la norma DIN 53240-2.

El peso molecular promedio en número M_n y el peso molecular promedio en peso M_w y el índice de polidispersidad (M_w/M_n) de los productos se determinaron por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). El procedimiento fue según la norma DIN 55672-1: "Gel permeation chromatography, Parte 1 - Tetrahydrofuran as elution solvent" (sistema SECurity GPC de PSS Polymer Service, caudal 1,0 ml/min; columnas: 2×PSS SDV lineal M, 8×300 mm, 5 µm; detector RID). Se usaron a este respecto para la calibración muestras de poliestireno de peso molecular conocido.

La determinación de la viscosidad se llevó a cabo en un reómetro Physica MCR 501 de Anton Paar. Se eligió una configuración de bola-placa con una separación de 1 mm se eligió (sistema de medición DCP25). El polietercarbonatopoliol (0,1 g) se aplicó a la placa del reómetro y se sometió a una velocidad de cizallamiento de 0,01 a 1.000 l/s a 25 °C y la viscosidad se midió cada 10 s durante 10 min. Se indicó la viscosidad promediada a lo largo de todos los puntos de medición.

El contenido de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante y la relación de carbonato de propileno con respecto al polietercarbonatopoliol se determinaron por medio de RMN de ¹H (Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 mediciones). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el RMN de ¹H (basado en TMS = 0 ppm) son las siguientes:

resonancia de carbonato cíclico (que se formó como subproducto) a 4,5 ppm, carbonato, resultante de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias a 5,1 a 4,8 ppm), PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpoliol (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm.

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

A(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)

A(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliol y un átomo de H para carbonato cíclico.

A(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO sin reaccionar libre

A(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2-1,0 ppm para polieterpoliol

Considerando las intensidades relativas, el carbonato unido al polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción se convierte en % en moles según la fórmula (VIII) siguiente:

$$LC = \frac{A(5,1-4,8) - A(4,5)}{A(5,1-4,8) + A(2,4) + 0,33 * A(1,2-1,0)} * 100 \quad (VIII)$$

El contenido en peso (% en peso) de carbonato (LC') unido al polímero en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (IX)

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

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

$$N = [A(5,1-4,8) - A(4,5)] * 102 + A(4,5) * 102 + A(2,4) * 58 + 0,33 * A(1,2-1,0) * 58 \quad (X)$$

El factor 102 resulta de la suma de los pesos molares de CO₂ (peso molecular 44 g/mol) y el del óxido de propileno (peso molecular 58 g/mol), el factor 58 resulta del peso molecular de óxido de propileno.

El contenido en peso (% en peso) de carbonato (CC') unido al polímero en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XI),

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

calculándose el valor de N según la fórmula (X):

Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición basada en el contenido polimérico (que comprende poliéter, que se construyó a partir de óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones exentas de CO₂, y polietercarbonatopoliol, construido a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico y cualquier óxido de propileno sin reaccionar presente) se eliminaron por cálculo. El contenido en

peso de las unidades recurrentes de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en un contenido en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F = 44/(44+58)$. El contenido de CO_2 en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véanse los ejemplos siguientes y la tabla 1) indicado se estandariza a la molécula de polietercarbonatopoliol que se forma durante la copolimerización y las etapas de activación.

- 5 La cantidad de carbonato de propileno cíclico formado se determina mediante la relación entre la cantidad total de carbonato de propileno cíclico presente en la mezcla de reacción y la cantidad de carbonato de propileno introducido inicialmente. La cantidad total de carbonato de propileno cíclico es resultado de la eliminación cuantitativa del carbonato de propileno cíclico de la mezcla de reacción por medio de evaporación de película fina (0,01 kPa, 120 °C). La cantidad de carbonato de propileno formado se determina después mediante retrocálculo con la cantidad de
- 10 carbonato de propileno introducida inicialmente.

Ejemplo 1: Preparación de polietercarbonatopoliol con CPc introducido inicialmente como agente de suspensión y dosificación en continuo de glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

Etapas α :

- 15 Se suspendieron 134 mg de catalizador DMC seco, que no está activado, en 97,04 g de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (también denominado a continuación en el presente documento carbonato de propileno cíclico o CPc) y la suspensión se introdujo después en un reactor a presión de 1 l con un dispositivo de dosificación de gases. La suspensión se calentó después hasta 130 °C y se hizo pasar nitrógeno a 26 - 30 l/h durante 30 min y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida de 7,5 - 10,0 kPa.

Etapas β

- 20 Una cantidad de 10 g de óxido de propileno (PO) se añadió después al reactor, todo de una vez, a 130 °C y 1.250 rpm y a una presión previa de 10 kPa, que se estableció con nitrógeno. El comienzo de la reacción se manifestó por un máximo de temperatura ("punto caliente") y por una caída de la presión a la presión inicial. Después de la primera caída de presión, el reactor se cargó con $p_1 = 4900$ kPa de CO_2 y después se añadieron 10 g adicionales de PO, todo de una vez, para la activación. Después de un periodo de espera, tuvo lugar de nuevo un máximo de
- 25 temperatura y la presión total en la reacción mostró una disminución en la presión.

Etapas γ

- Después de que hubiera tenido lugar la activación, se dosificaron simultáneamente al reactor óxido de propileno (514 g) a aproximadamente 2,2 g/min y 18 g del glicerol iniciador de peso molecular bajo (al que se habían añadido 90 ppm de H_3PO_4 al 85 % de fuerza) a 0,1 g/min. Al mismo tiempo la temperatura de reacción se redujo a partir de
- 30 130 °C en intervalos de 5 °C cada cinco minutos a 105 °C. El progreso de la reacción se observó mediante el consumo de CO_2 , manteniéndose la presión en el reactor constante a la presión p_1 establecida anteriormente mediante una adición regulada en continuo. Cuando hubo terminado la adición de PO, la mezcla se agitó subsiguientemente (1.250 rpm) a 105 °C a la presión de reacción hasta que se redujo el consumo de CO_2 . El carbonato de propileno cíclico se separó de la mezcla de reacción por medio de evaporación de película fina (0,01 kPa, 120 °C). El contenido de CO_2 incorporado al polietercarbonatopoliol, la relación de carbonato cíclico con respecto al lineal, el índice de polidispersidad (PDI) y el índice OH se indican en la tabla 1.
- 35

Ejemplo 2: Preparación de polietercarbonatopoliol con CPc introducido inicialmente como agente de suspensión y dosificación en continuo de glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

- 40 Se llevó al cabo la preparación del polietercarbonatopoliol según el ejemplo 1, usándose 30,38 g de PCc como agente de suspensión en la etapa α y estableciéndose la presión p_1 de 4400 kPa. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 3: Preparación de polietercarbonatopoliol con CPc introducido inicialmente como agente de suspensión y dosificación en continuo de glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

- 45 Se llevó al cabo la preparación del polietercarbonatopoliol según el ejemplo 1, usándose 75,9 g de CPc como agente de suspensión en la etapa α y estableciéndose la presión p_1 de 4600 kPa. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 4: Preparación de polietercarbonatopoliol con tolueno introducido inicialmente como agente de suspensión y dosificación en continuo de glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

- Se llevó al cabo la preparación del polietercarbonatopoliol según el ejemplo 1, usándose 30,2 g de tolueno como agente de suspensión en la etapa α y estableciéndose la presión p_1 de 4800 kPa. En este contexto, a diferencia del
- 50 ejemplo 1, la etapa α se llevó a cabo del modo siguiente:

Se suspendieron 134 mg de catalizador DMC seco, que no está activado, en 30,2 g de tolueno y la suspensión se introdujo después en un reactor a presión de 1 l con un dispositivo de dosificación de gases, la suspensión se calentó después hasta 130 °C y el reactor se cargó tres veces con 500 kPa (absolutos) de nitrógeno y la presión aumentada se redujo después a aproximadamente 100 kPa (absolutos) cada vez. Los resultados se indican en la

Tabla 1.

Ejemplo 5 (comparativo): Preparación de polietercarbonatopoliol con polietercarbonatopoliol introducido inicialmente como agente de suspensión y dosificación en continuo de glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

- 5 La preparación del polietercarbonatopoliol se llevó a cabo según el ejemplo 1, introduciéndose como agente de suspensión para el catalizador DMC inicialmente 30,3 g de polietercarbonatopoliol que se preparó de antemano según el ejemplo 1. Los resultados se indican en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (comparativo): Preparación de polietercarbonatopoliol con polieterpolioli introducido inicialmente como agente de suspensión y dosificación en continuo de glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

- 10 La preparación del polietercarbonatopoliol se llevó a cabo según el ejemplo 1, usándose en la etapa α 54,32 g de polieterpolioli-PET-1 en vez de un agente de suspensión. En este contexto, a diferencia del ejemplo 1, la etapa α se llevó a cabo del modo siguiente:

- 15 Se suspendieron 159 mg de catalizador DMC seco, que no está activado, en 54,32 g de PET-1 y la suspensión se introdujo después en un reactor a presión de 1 l con un dispositivo de dosificación de gases, la suspensión se calentó después hasta 130 °C y el reactor se cargó tres veces con 500 kPa (absolutos) de nitrógeno y la presión aumentada se redujo después a aproximadamente 100 kPa (absolutos) cada vez.

A diferencia del ejemplo 1, la etapa γ se llevó a cabo del modo siguiente:

- 20 Después de que hubo tenido lugar la activación, se añadieron 95 g de PO con una velocidad de dosificación de 1,8 g/min. Se dosificaron simultáneamente al reactor 567 g de PO con una velocidad de dosificación de 2,7 g/min y 20 g de glicerol iniciador de bajo peso molecular (al que se añadieron 90 ppm de H_3PO_4 al 85 % de fuerza) con una velocidad de dosificación de 0,1 g/min y el procedimiento posterior fue tal como se indica en el ejemplo 1. Los resultados se indican en la tabla 1.

- 25 Puede observarse a partir de la tabla 1 que durante la preparación de polietercarbonatopoliolos con PCc introducido inicialmente como agente de suspensión en el contexto de la presente invención, se obtienen selectividades significativamente mejores con la incorporación simultáneamente elevada de CO_2 de más del 15 % en peso. Además, el índice de polidispersidad se reduce significativamente cuando se usa PCc como agente de suspensión.

Tabla 1: Resultados de la preparación de polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Agente de suspensión introducido inicialmente	Carbonato lineal / cíclico	Incorporación de CO_2 [% en peso]	PDI [M_w/M_n]	Índice OH [mg de KOH/g]
1	CPc	0,08	17,47	1,10	53,2
2	CPc	0,04	15,93	1,12	54,3
3	CPc	0,05	16,85	1,11	52,5
4	tolueno	0,14	18,03	1,46	53,3
5*	Producto del ejemplo 1	0,15	18,42	1,21	54,7
6*	PET-1	0,16	15,91	1,29	54,0

* = ejemplo comparativo

30 Ejemplos de preparación en continuo de polietercarbonatopoliolos

Los ejemplos siguientes (ejemplos 7, 8) de preparación en continuo de polietercarbonatopoliolos se llevaron a cabo en una cascada de tres reactores a presión conectados en serie (reactor R1 (300 ml de volumen), reactor R2 (300 ml de volumen) y reactor R3 (1.700 ml de volumen)).

- 35 Para registrar la concentración de óxido de propileno en el reactor R2, se usó en espectrómetro Bruker MATRIX-MF equipado con sondas de fibra óptica de 3,17 mm ATR-IR. Las sondas de fibra óptica ATR-IR (prisma de diamante de 90° de 1 x 2 mm de área de base y 1 mm de altura como elemento ATR, 2 x 45° de reflexión del haz IR, haz IR acoplado mediante fibra conductora de la luz) se instalaron en el reactor de modo que el diamante del extremo de la sonda de fibra óptica de 3,17 mm ATR estuviera inmerso completamente en la mezcla de reacción. Los espectros IR

(media de 100 mediciones) se registraron cada 60 segundos en el intervalo de 4000-650 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . Se realizó un seguimiento de la concentración de óxido de propileno por medio de la banda característica para óxido de propileno de 830 cm^{-1} . Una reducción de la intensidad de la banda a 830 cm^{-1} al 5 % del valor máximo se evaluó como conversión completa del óxido de propileno.

5 Ejemplo 7: Preparación en continuo de polietercarbonatopoliol con glicerol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

Preparación de una suspensión de catalizador DMC y glicerol

Una mezcla de catalizador DMC (1,21 g) y glicerol (171,41 g) se introdujo inicialmente en un reactor a presión de 300 ml (reactor R1) equipado con un agitador de rotor. El reactor se cerró y la dispersión de catalizador DMC y glicerol en el reactor R1 se agitó a 100 rpm a temperatura ambiente (25 °C) durante la noche. La presión del reactor R1 se ajustó a 6000 kPa con argón, que se hizo pasar a la fase gaseosa, y se mantuvo a 6000 kPa añadiendo durante las etapas siguientes.

Etapas α :

Una mezcla de catalizador DMC (0,0291 g) y carbonato de propileno cíclico (100,18 g) se introdujo inicialmente en un reactor a presión de 300 ml (reactor R2) equipado con un agitador de rotor y deflector. El reactor R2 se cerró, la presión del reactor R2 se redujo a 50 kPa y el reactor se calentó hasta 130 °C. Una ligera corriente de Ar se estableció después en la mezcla de reacción en la base del reactor. Regulando la corriente ligera de Ar y eliminando simultáneamente el gas con una bomba, se ajustó la presión del reactor R2 a 5 kPa, y la mezcla se agitó (500 rpm) a 130 °C a presión reducida (5 kPa) y con una ligera corriente de Ar durante 30 min.

Etapas β :

Se dosificaron 10 g de óxido de propileno en el reactor R2 usando un regulador de flujo (200 g/h). Se realizó un seguimiento de la disminución de la concentración del óxido de propileno mediante espectroscopia IR. La mezcla de reacción se agitó (500 rpm) hasta que se completó la conversión del óxido de propileno (aproximadamente 5 min). Se dosificaron subsiguientemente 10 g de óxido de propileno al reactor R2 un tiempo adicional usando la bomba de HPLC (200 g/h) y la mezcla de reacción se agitó (500 rpm) hasta que se hubo completado la conversión del óxido de propileno (aproximadamente 5 min). Se observó un aumento de la evolución de calor en el reactor R2 después de la adición del óxido de propileno.

Etapas γ :

La temperatura de la mezcla en el reactor R2 se redujo después a 105 °C. Se dosificaron en continuo 68 g/h de óxido de propileno al reactor R2 por medio de un regulador de flujo. Al mismo tiempo la suspensión de catalizador DMC y glicerol se hizo pasar en continuo desde el reactor R1 al reactor R2 a una velocidad de 2,9 g/h. Además, se hizo pasar CO_2 en continuo a la fase gaseosa del reactor R2 a una velocidad de flujo de 30 g/h y la presión se aumentó lentamente (a 40 kPa min^{-1}) a 5000 kPa. En el momento en que se logró un rebose del reactor R2 (a un volumen líquido de 175 ml), se abrió una válvula en la salida del reactor R2 y la corriente de salida se retiró por medio de un tanque a presión adicional (reactor R3, equipado con un agitador espiral) y un regulador de presión previa. La presión en los reactores 2 y 3 se reguló a 5000 kPa por medio del regulador de presión previa. La mezcla producto se recogió con presión en el reactor R3 a 105 °C y se agitó a 300 rpm. Después de un tiempo de operación de 17 horas la fase líquida se evacuó del reactor R3 por medio de una válvula. Después de un tiempo de operación adicional de 28,5 horas, el producto de reacción obtenido se eliminó por medio de una válvula del reactor 3 y, antes del análisis, se purificó de constituyentes fácilmente volátiles. Para ello, la mezcla de reacción se diluyó después con cloruro de metileno (20 ml) y la solución se hizo pasar a través de un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 1 h) fluyó hacia abajo a lo largo de la pared interior de un tubo de 70 mm de diámetro y 200 mm de longitud calentado externamente a 120 °C, distribuyéndose la mezcla de reacción en cada caso uniformemente como una película fina sobre la pared interior del evaporador de película descendente por medio de tres rodillos de 10 mm de diámetro que giran a una velocidad de 250 rpm. En el interior del tubo, se estableció por medio de una bomba una presión < 0,1 kPa. La mezcla de reacción que se había purificado de constituyentes fácilmente volátiles (epóxidos sin reaccionar, carbonato cíclico, disolvente) se recogió en un recipiente en el extremo inferior del tubo calentado.

Caracterización del producto procedente del reactor 3 después del evaporador de película descendente:

Relación de carbonato cíclico/lineal: 0,08

El contenido en peso de dióxido de carbono en el polietercarbonatopoliol: 20,21 % en peso.

Peso molecular $M_n = 2.908 \text{ g/mol}$, $M_w = 3.675 \text{ g/mol}$, índice de polidispersidad = 1,26.

Índice OH = 60,5 mg de KOH/g

Viscosidad (25 °C) = 36,0 Pa s.

Ejemplo 8: Preparación en continuo de polietercarbonatopoliol con dipropilenglicol como sustancia iniciadora con funcionalidad H

Preparación de una suspensión de catalizador DMC y dipropilenglicol

- 5 Una mezcla de catalizador DMC (0,5972 g) y dipropilenglicol (200,10 g) se introdujo inicialmente en un reactor a presión de 300 ml (reactor R1) equipado con un agitador de rotor. El reactor se cerró y la dispersión de catalizador DMC y dipropilenglicol en el reactor R1 se agitó a 100 rpm a temperatura ambiente (25 °C) durante la noche. La presión del reactor R1 se ajustó a 6000 kPa con argón, que se hizo pasar a la fase gaseosa, y se mantuvo a 6000 kPa mediante adición durante las etapas siguientes.

Etapas α :

- 10 Una mezcla de catalizador DMC (0,0252 g) y carbonato de propileno cíclico (99,98 g) se introdujo inicialmente en un reactor a presión de 300 ml (reactor R2) equipado con un agitador de rotor y deflector. El reactor R2 se cerró, la presión del reactor R2 se redujo a 50 kPa y el reactor R2 se calentó hasta 130 °C. Una ligera corriente de Ar se estableció después en la mezcla de reacción en la base del reactor. Regulando la corriente ligera de Ar y eliminado simultáneamente el gas con una bomba, se ajustó la presión del reactor a 5 kPa, y la mezcla se agitó (500 rpm) a 130 °C a presión reducida (5 kPa) y con una ligera corriente de Ar durante 30 min.

Etapas β :

- 20 Se dosificaron 10 g de óxido de propileno en el reactor R2 usando un regulador de flujo (200 g/h). Se realizó un seguimiento de la disminución de la concentración del óxido de propileno mediante espectroscopia IR. La mezcla de reacción se agitó (500 rpm) hasta que se completó la conversión del óxido de propileno (aproximadamente 5 min). Se dosificaron subsiguientemente 10 g de óxido de propileno al reactor R2 un tiempo adicional usando la bomba de HPLC (200 g/h) y la mezcla de reacción se agitó (500 rpm) hasta que se hubo completado la conversión del óxido de propileno (aproximadamente 5 min). Se observó un aumento de la evolución de calor en el reactor R2 después de la adición del óxido de propileno.

Etapas γ :

- 25 La temperatura de la mezcla en el reactor R2 se redujo después a 105 °C. Se dosificaron en continuo 70 g/h de óxido de propileno al reactor R2 por medio de un regulador de flujo. Al mismo tiempo la suspensión de catalizador DMC y dipropilenglicol se hizo pasar en continuo desde el reactor R1 al reactor R2 a una velocidad de 6,0 g/h. Además, se hizo pasar CO₂ en continuo por la fase gaseosa del reactor R2 a una velocidad de flujo de 30 g/h y la presión se aumentó lentamente (a 40 kPa min⁻¹) a 5000 kPa. En el momento en que se logró un rebose del reactor R2 (a un volumen líquido de 175 ml), se abrió una válvula en la salida del reactor R2 y la corriente de salida se retiró por medio de un tanque a presión adicional (reactor R3, equipado con un agitador espiral) y un regulador de presión previa. La presión en los reactores 2 y 3 se reguló a 5000 kPa por medio del regulador de presión previa. La mezcla producto se recogió con presión en el reactor R3 a 105 °C y se agitó a 300 rpm. Después de un tiempo de operación de 18 horas la fase líquida se evacuó del reactor R3 por medio de una válvula. Después de un tiempo de operación adicional de 30,5 horas, el producto de reacción obtenido se eliminó por medio de una válvula del reactor 3 y, antes del análisis, se purificó de constituyentes fácilmente volátiles. Para ello, la mezcla de reacción se diluyó después con cloruro de metileno (20 ml) y la solución se hizo pasar a través de un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 1 h) fluyó hacia abajo a lo largo de la pared interior de un tubo de 70 mm de diámetro y 200 mm de longitud calentado externamente a 120 °C, distribuyéndose la mezcla de reacción en cada caso uniformemente como una película fina sobre la pared interior del evaporador de película descendente por medio de tres rodillos de 10 mm de diámetro que giran a una velocidad de 250 rpm. En el interior del tubo, se estableció por medio de una bomba una presión < 0,1 kPa. La mezcla de reacción que se había purificado de constituyentes fácilmente volátiles (epóxidos sin reaccionar, carbonato cíclico, disolvente) se recogió en un recipiente en el extremo inferior del tubo calentado.

- 45 Caracterización del producto procedente del reactor 3 después del evaporador de película descendente:

Relación de carbonato cíclico/lineal: 0,16

El contenido en peso de dióxido de carbono en el polietercarbonatopoliol: 17,30 % en peso.

Peso molecular M_n = 2.846 g/mol, M_w = 3.288 g/mol, índice de polidispersidad = 1,16.

Índice OH = 60,4 mg de KOH/g

- 50 Viscosidad (25 °C) = 4,1 Pa s.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de polietercarbonatopolioles por 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) se dispone en un reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y
 - (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 en el reactor inicialmente un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y se dispone en el reactor inicialmente una
 - 10 sustancia iniciadora sin funcionalidad H.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (α) se dispone en el reactor inicialmente un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H y adicionalmente una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (α) se dispone inicialmente en el reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H junto con catalizador DMC.
 - 15 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que después de la etapa (α),
 - (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, en el que 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.
 - 20 7. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que en la etapa (β),
 - (β1) en una primera etapa de activación se lleva a cabo la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileo en atmósfera de gas inerte y
 - (β2) en una segunda etapa de activación se lleva a cabo 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 en continuo una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H y uno o más óxido(s) de alquileo en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización").
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (γ) se finaliza la dosificación de una o más sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en un momento anterior a la adición del óxido de alquileo.
 - 30 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 del reactor en continuo.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se añade en continuo el catalizador DMC en suspensión en el compuesto iniciador con funcionalidad H.
 - 35 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 u 11, en el que:
 - (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 alquileo, se transfiere a un reactor posterior en el que el contenido de óxido de alquileo libre se reduce en la mezcla de reacción a menos del 0,05 % en peso en el curso de una reacción posterior.
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 elegido del grupo que consiste en 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietileter, metil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetato de butilo, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono.
 - 45 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa (α) se usa como agente de suspensión 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona o una mezcla de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la sustancia iniciadora con funcionalidad H se elige de al menos una 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 M_n en el intervalo de 150 a 4.500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.
- 5