

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 517**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2014 PCT/EP2014/072389**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015 WO15059068**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2014 E 14786870 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 3060596**

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

30 Prioridad:

**23.10.2013 EP 13189805**

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

**23.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFMANN, JÖRG;  
PIRKL, HANS-GEORG;  
LAEMMERHOLD, KAI;  
NEFZGER, HARTMUT;  
WOHAK, MATTHIAS;  
BRAUN, STEFANIE;  
GÜRTLER, CHRISTOPH;  
WOLF, AUREL y  
LANGANKE, JENS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 643 517 T3**

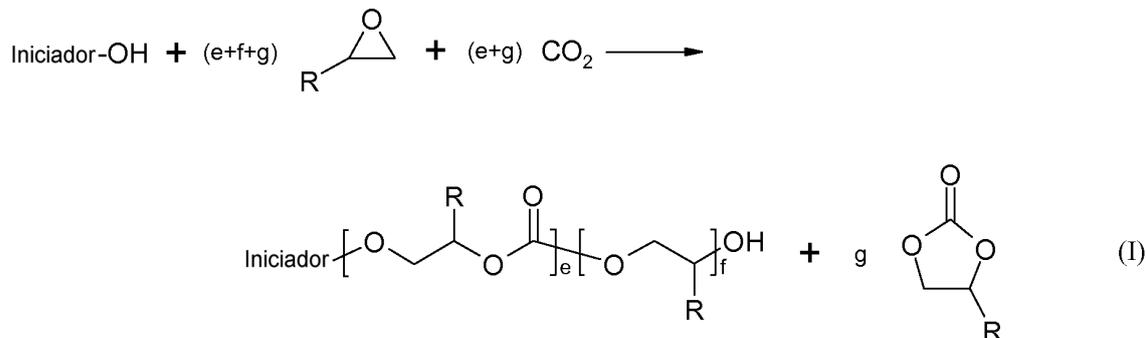
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) con óxidos de alquileo en presencia de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

La preparación de polioletercarbonatos mediante la conversión catalítica de óxidos de alquileo (epoxis) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras ("iniciador") con funcionalidad H se investiga desde hace más de 40 años de manera intensa (por ejemplo, Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción está representada esquemáticamente en el esquema (I), representando R un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como, por ejemplo, O, S, Si, etc., y representando e, f y g un número entero, y debiendo entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (I) del polioletercarbonato únicamente de tal modo que pueden reencontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polioletercarbonato obtenido, aunque puede variar el orden, número y longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador y no está limitado al polioletercarbonato mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es muy ventajoso desde el punto de vista ecológico, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero como CO<sub>2</sub> con respecto a un polímero. Como producto adicional, en realidad producto secundario, se origina el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo para R = CH<sub>3</sub> carbonato de propileno).



El documento EP-A 0 222 453 desvela un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono con el uso de un sistema de catalizador a partir del catalizador de DMC y un cocatalizador como sulfato de zinc. A este respecto se inicia la polimerización poniéndose en contacto una vez una parte del óxido de alquileo con el sistema de catalizador. Solo después se añaden por dosificación simultáneamente las cantidades restantes de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad indicada en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los ejemplos 1 a 7 del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo con respecto a la unión iniciadora con funcionalidad H es alta y tiene la desventaja de que esto para aplicaciones a gran escala, debido a la alta exotermia de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileo, representa un cierto riesgo de seguridad.

El documento WO-A 2003/029325 desvela un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos alifáticos de alto peso molecular (peso molecular medio en peso mayor que 30000 g/mol), en el que se usa un catalizador del grupo compuesto por carboxilato de zinc y compuesto de cianuro multimetálico, que es anhidro y que en primer lugar se pone en contacto con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de que se añada el óxido de alquileo. Las presiones finales de CO<sub>2</sub> de hasta 150 bar plantean exigencias muy altas al reactor así como a la seguridad. Incluso por la presión extremadamente alta de 150 bar se incorporaron solo aproximadamente el 33 % en peso de CO<sub>2</sub> hasta como máximo el 42 % en peso CO<sub>2</sub>. Los ejemplos expuestos describen el uso de un disolvente (tolueno), que tiene que separarse tras la reacción de nuevo térmicamente, lo que conduce a un esfuerzo de tiempo y costes aumentado. Además, los polímeros con una inconsistencia o polidispersidad de 2,7 o más presentan una distribución de masa molar muy amplia.

El documento WO-A 2008/092767 desvela un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos, una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se añaden por dosificación durante la reacción continuamente al reactor. Este procedimiento tiene, por tanto, la desventaja de que una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H tienen que disponerse en el reactor.

El documento EP-A 2548906 desvela en la reivindicación 1 y los ejemplos 1-11 la preparación de carbonatos de poliéter a partir de compuestos iniciadores con funcionalidad H y epóxidos en presencia de catalizadores de DMC a base de zinc y cobalto con el fin de reducir el rendimiento de productos secundarios cíclicos".

La solicitud WO-A 2008/058913 describe en la reivindicación 1 y los ejemplos 1-4 la preparación de carbonatos de

poliéter partiendo de un poliol iniciador con funcionalidad H mediante la adición de dióxido de carbono y epóxidos en presencia de catalizadores de DMC. La reducción de la proporción de productos secundarios cíclicos se consigue mediante el uso de polioles iniciadores. Al poliol iniciador no se añaden compuestos que contienen los grupos P-O.

5 Las solicitudes de patente europeas con los números de solicitud EP12181907.2 y EP12181905.6 desvelan procedimientos para la preparación de polioletercarbonatos mediante la adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, caracterizado porque los agentes de suspensión que no contienen grupos con funcionalidad H se disponen en un reactor y una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H se añaden por dosificación durante la reacción continuamente al reactor. El documento EP12181907.2 desvela además que a este respecto  
10 puede mezclarse la sustancia iniciadora (por ejemplo, glicerina) añadida por dosificación continuamente con cantidades pequeñas de ácido fosfórico (por ejemplo, 90 ppm de  $H_3PO_4$  al 85 %).

Por tanto, era el objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos, consiguiéndose una selectividad favorable (es decir, baja relación con carbonato cíclico con respecto a carbonato unido a polímero lineal).

15 Sorprendentemente se encontró que el objetivo de acuerdo con la invención se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos a partir de una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H, uno o varios óxido/s de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, caracterizado porque

20 (α) dado el caso una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H se dispone en un reactor en cada caso dado el caso junto con un catalizador de DMC,

(β) dado el caso a la mezcla de la etapa (α) se añade una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C, e interrumpiéndose entonces la adición del compuesto de óxido de alquileo, y

25 (γ) una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H que contiene/n al menos 1000 ppm, preferentemente 1000 ppm a 10000 ppm de componente K se añaden por dosificación durante la reacción continuamente al reactor, estando seleccionado el componente K de al menos un compuesto que contiene un enlace de fósforo-óxido, o un compuesto del fósforo que puede formar mediante reacción con compuestos con funcionalidad OH uno o varios enlace/s de P-O.

#### Con respecto a la etapa (α):

30 La cantidad parcial de la sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H usada dado el caso en la etapa (α) puede contener componente K, por ejemplo en una cantidad de al menos 100 ppm, preferentemente de 100 a 10000 ppm.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede disponerse en primer lugar una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en el reactor. A continuación se proporciona la cantidad, necesaria para la poliadición, de catalizador de DMC, que preferentemente no está activado, al reactor. El orden de la adición, a este respecto, no es decisivo. Puede llenarse también primero el catalizador de DMC y a continuación el agente de suspensión al reactor. Como alternativa puede suspenderse también primero el catalizador de DMC en el agente de suspensión inerte y a continuación llenarse la suspensión en el reactor. Mediante el agente de suspensión se pone a disposición una superficie de intercambio de calor suficiente con la pared de reactor o elementos de enfriamiento instalados en el reactor, de modo que el calor de reacción liberado puede evacuarse muy bien. Además, el agente de suspensión en caso de un fallo de enfriamiento pone a disposición capacidad térmica, de modo que la temperatura en este caso puede mantenerse por debajo de la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción.

Los agentes de suspensión usados de acuerdo con la invención no contienen grupos con funcionalidad H. Como agentes de suspensión son adecuados todos los disolventes polares apróticos, débilmente polares apróticos y no polares apróticos, que no contienen respectivamente grupos con funcionalidad H. Como agentes de suspensión puede usarse también una mezcla de dos o varios de estos agentes de suspensión. A modo de ejemplo se mencionan en este punto los siguientes disolventes polares apróticos: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación también denominado carbonato de propileno cíclico o cPC), 1,3-dioxolan-2-ona (a continuación también denominado carbonato de etileno cíclico o cEC), acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, sulfóxido de dimetilo, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Al grupo de los disolventes no polares y débilmente polares apróticos pertenecen, por ejemplo, éteres como por ejemplo dioxano, éter de dietilo, éter de metil-terc-butilo y tetrahidrofurano, ésteres como por ejemplo éster etílico del ácido acético y éster butílico del ácido acético, hidrocarburos, como por ejemplo pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo tolueno, xilol, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, como por ejemplo cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Preferentemente como agentes de suspensión se usan 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xilol, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno así como mezclas de dos o varios de estos agentes de suspensión, es especialmente preferente 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.

Como agentes de suspensión usados de acuerdo con la invención son igualmente adecuados lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos.

5 Las lactonas alifáticas o aromáticas en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo, preferentemente  
 10 lactonas de anillo de 4 miembros, tales como  $\beta$ -propiolactona,  $\beta$ -butirolactona,  $\beta$ -isovalerolactona,  $\beta$ -caprolactona,  $\beta$ -isocaprolactona,  $\beta$ -metil- $\beta$ -valerolactona,  
 lactonas de anillo de 5 miembros, tales como  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona, 5-metilfurano-2(3H)-ona, 5-  
 15 metilidenedihidrofurano-2(3H)-ona, 5-hidroxifurano-2(5H)-ona, 2-benzofurano-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofurano-  
 1(3H)-ona,  
 lactonas de anillo de 6 miembros, tales como  $\delta$ -valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidroumarina, 1H-isocromen-1-  
 ona, 8H-pirano[3,4-b]piridinae-8-ona, 1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona, 7,8-dihidro-5H-pirano[4,3-b]piridinae-5-ona, 4-  
 metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridinae-1-ona, 6-hidroxil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxil-3,4-dihidro-  
 2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxil-1H,3H-  
 15 benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxil-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-on y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona,  
 lactonas de anillo de 7 miembros, tales como  $\epsilon$ -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-  
 20 metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona,  
 lactonas de anillo de miembros superiores, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

Es especialmente preferente  $\epsilon$ -caprolactona y dihidroumarina.

Son lactidas en el sentido de la invención compuestos cíclicos que contienen dos o más enlaces éster en el anillo, preferentemente glicólido (1,4-dioxan-2,5-diona), L-lactida (L-3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona), D-lactida, DL-lactida,  
 25 mesolactida y 3-metil-1,4-dioxan-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 (en cada caso incluyendo formas ópticamente activas). Es especialmente preferente L-lactida.

Carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato son preferentemente carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol (5,5-dimetil-1,3-dioxan-  
 2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butandiol, carbonato de 1,3-butandiol,  
 30 carbonato de 2-metil-1,3-propandiol, carbonato de 2,4-pentandiol, carbonato de 2-metil-butan-1,3-diol, carbonato de  
 TMP-monoaliléter, carbonato de pentaeritridialiléter, 5-(2-hidroxietil)-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. Son  
 especialmente preferentes carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

Son anhídridos cíclicos preferentemente anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del  
 35 ácido ftálico, anhídrido del ácido 1,2-ciclohexandicarbónico, anhídrido del ácido difénico, anhídrido del ácido  
 tetrahidroftálico, anhídrido del ácido metiltetrahidroftálico, anhídrido del diácido norbornenílico y sus productos de  
 cloración, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido glutárico, anhídrido del ácido de diglicol, anhídrido del  
 ácido 1,8-naftálico, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido dodecenilsuccínico, anhídrido del ácido  
 40 tetradecenilsuccínico, anhídrido del ácido hexadecenilsuccínico, anhídrido del ácido octadecenilsuccínico, anhídrido  
 del ácido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido del ácido tetracloroftálico, anhídrido del ácido tetrabromoftálico, anhídrido del  
 ácido itacónico, anhídrido del ácido dimetilmaleico, anhídrido del diácido alilnorbornenílico, 3-metilfurano-2,5-diona,  
 3-metildihidrofuranoo-2,5-diona, dihidro-2H-piran-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-piran-2,4,6(3H,5H)-triona,  
 3-etildihidrofuranoo-2,5-diona, 3-metoxidihidrofuranoo-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofuranoo-2,5-diona, N-(2,5-  
 45 dioxotetrahidrofuranoo-3-il)formamida y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofuranoo-2,5-diona. Son especialmente preferentes  
 anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico y anhídrido del ácido ftálico.

Como agente de suspensión puede usarse también una mezcla de dos o varios de los agentes de suspensión  
 mencionados. Lo más preferentemente se usa en la etapa ( $\alpha$ ) como agente de suspensión al menos un compuesto  
 seleccionado del grupo compuesto por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona,  
 50 acetónitrilo, nitrometano, sulfoxido de dimetilo, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona,  
 dioxano, éter de dietilo, metil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, éster etílico del ácido acético, butiléster del ácido  
 acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xilol, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno,  
 tetracloruro de carbono,  $\epsilon$ -caprolactona, dihidroumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-  
 dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico y anhídrido del ácido ftálico.

En una forma de realización de la invención se dispone en la etapa ( $\alpha$ ) un agente de suspensión, que no contiene  
 55 grupos con funcionalidad H, en el reactor dado el caso junto con catalizador de DMC, y a este respecto no se  
 dispone ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor. Como alternativa pueden disponerse  
 también en la etapa ( $\alpha$ ) 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 así como dado el caso el catalizador de DMC en  
 el reactor.

El catalizador de DMC se usa preferentemente en una cantidad de modo que el contenido de catalizador de DMC en el producto de reacción resultante asciende a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente a de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente a de 50 a 500 ppm.

5 En una forma de realización preferente se introduce en la mezcla (i) resultante a partir de una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de DMC a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se aplica una presión (absoluta) reducida de 10 mbar a 800 mbar, de manera especialmente preferente de 50 mbar a 200 mbar.

10 En una forma de realización preferente alternativa se somete la mezcla (i) resultante a partir de una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de DMC a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C al menos una vez, preferentemente tres veces con de 1,5 bar a 10 bar (absoluto), de manera especialmente preferente de 3 bar a 6 bar (absoluto) de un gas inerte (por ejemplo, argón o nitrógeno), de una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y en cada caso se reduce a continuación la sobrepresión a aproximadamente 1 bar (absoluto).

15 El catalizador de DMC puede añadirse en forma sólida o como suspensión en un agente de suspensión o en una mezcla a partir de al menos dos agentes de suspensión.

En una forma de realización preferente adicional, en la etapa ( $\alpha$ )

( $\alpha$ -I) se dispone una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o agente de suspensión y

20 ( $\alpha$ -II) la temperatura de la cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o del agente de suspensión se lleva a de 50 a 200 °C, preferentemente a de 80 a 160 °C, de manera especialmente preferente a de 100 a 140 °C y/o la presión en el reactor se disminuye a menos de 500 mbar, preferentemente a de 5 mbar a 100 mbar, conduciéndose dado el caso una corriente de gas inerte (por ejemplo, de argón o nitrógeno), una corriente de gas inerte-dióxido de carbono o una corriente de dióxido de carbono por el reactor,

25 añadiéndose el catalizador de cianuro de metal doble a la cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o agente de suspensión en la etapa ( $\alpha$ -I) o inmediatamente a continuación en la etapa ( $\alpha$ -II), y no conteniendo el agente de suspensión grupos con funcionalidad H.

Con respecto a la etapa ( $\beta$ ):

30 La etapa ( $\beta$ ) sirve para la activación del catalizador de DMC. Esta etapa puede llevarse a cabo dado el caso en atmósfera de gas inerte, en una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o en una atmósfera de dióxido de carbono. Como activación en el sentido de esta invención se denomina en la etapa, en la que se añade una cantidad parcial óxido de alquileno a temperaturas de 90 a 150 °C a la suspensión de catalizador de DMC y entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileno, observándose debido a una reacción química exotérmica posterior una generación de calor, que puede conducir a un pico de temperatura ("*hotspot*"), así como debido a la

35 conversión de óxido de alquileno y dado el caso CO<sub>2</sub> una caída de presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC hasta la aparición de la generación de calor. Dado el caso puede añadirse la cantidad parcial del óxido de alquileno en varias etapas individuales, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC y después interrumpirse en cada caso la adición del óxido de alquileno. En este caso, la etapa

40 de procedimiento de la activación comprende el periodo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO<sub>2</sub>, al catalizador de DMC hasta la aparición de la generación de calor tras la adición de la última cantidad parcial de óxido de alquileno. En general puede estar dispuesto antes de la etapa de activación una etapa para el secado del catalizador de DMC y dado el caso del compuesto iniciador con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, dado el caso con la conducción de un gas inerte a

45 través de la mezcla de reacción.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno (y dado el caso del dióxido de carbono) puede efectuarse en principio de diferente manera. El comienzo de la dosificación puede efectuarse hacia fuera del vacío o a una presión previa seleccionada antes. La presión previa se ajusta preferentemente mediante la conducción de un gas inerte (tal como por ejemplo nitrógeno o argón) o de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 5 mbar a 100

50 bar, preferentemente a de 10 mbar a 50 bar y preferentemente a de 20 mbar a 50 bar.

En una forma de realización preferente, la cantidad usada durante la activación en la etapa ( $\beta$ ) de uno o varios óxidos de alquileno asciende a del 0,1 al 25,0 % en peso, preferentemente a del 1,0 al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente a del 2,0 al 16,0 % en peso (referido a la cantidad usada en la etapa ( $\alpha$ ) de agente de suspensión). El óxido de alquileno puede añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales.

55 Preferentemente se interrumpe tras la adición de una cantidad parcial del óxido de alquileno la adición del óxido de alquileno hasta la aparición de la generación de calor y justo después se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquileno. Es preferente también una activación en dos pasos (etapa  $\beta$ ),

( $\beta$ 1) efectuándose en un primer paso de activación la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileno en atmósfera de gas inerte y

( $\beta$ 2) efectuándose en un segundo paso de activación la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileno en atmósfera de dióxido de carbono.

5 Con respecto a la etapa ( $\gamma$ ):

La dosificación de una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H que contiene/n al menos 1000 ppm de componente K, de uno o varios óxido/s de alquileno y dado el caso también del dióxido de carbono puede efectuarse simultáneamente o secuencialmente (en porciones), por ejemplo puede añadirse toda la cantidad de dióxido de carbono, la cantidad de sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o la cantidad dosificada en la etapa ( $\gamma$ ) de óxidos de alquileno de una vez o continuamente. El término "continuamente" usado en este caso puede definirse como un modo de la adición de un reactante de tal modo que una concentración del reactante efectiva para la copolimerización se mantiene, es decir, por ejemplo puede la dosificación con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Es posible durante la adición del óxido de alquileno y/o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H aumentar o disminuir la presión de CO<sub>2</sub> paulatinamente o por etapas o dejarla igual. Preferentemente se mantiene constante la presión total durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxido/s de alquileno y/o de la una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H se efectúa simultáneamente o secuencialmente con respecto a la dosificación de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileno con velocidad de dosificación constante o aumentar o disminuir paulatinamente o por etapas la velocidad de dosificación o añadir el óxido de alquileno en porciones. Preferentemente se añade el óxido de alquileno con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileno para la síntesis de los polioletercarbonatos, pueden dosificarse los óxidos de alquileno de manera individual o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileno o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede efectuarse simultáneamente o secuencialmente a través de en cada caso dosificaciones (adiciones) separadas o a través de una o varias dosificaciones, pudiendo dosificarse los óxidos de alquileno o las sustancias iniciadoras con funcionalidad H de manera individual o como mezcla. A través del tipo y/u orden de la dosificación de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, de los óxidos de alquileno y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polioletercarbonatos estáticos, alternantes, a modo de bloques o a modo de gradiente.

En una forma de realización preferente se termina en la etapa ( $\gamma$ ) la dosificación de la una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H temporalmente antes de la adición del óxido de alquileno. Preferentemente se usa un excedente de dióxido de carbono, referido a la cantidad calculada de dióxido de carbono integrado, en el polioletercarbonato, dado que debido a la inercia de reacción de dióxido de carbono es ventajoso un excedente de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse a través de la presión total en las condiciones de reacción respectivas. Como presión total (absoluta) se ha revelado como ventajoso el intervalo de 0,01 a 120 bar, preferentemente de 0,1 a 110 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 100 bar para la copolimerización para la preparación de los polioletercarbonatos. Es posible suministrar el dióxido de carbono continuamente o de manera discontinua. Esto depende de la rapidez con que se consumen los óxidos de alquileno y de si el producto debe contener dado el caso bloques de poliéter libres de CO<sub>2</sub>. La cantidad del dióxido de carbono (indicado como presión) puede variar también durante la adición de los óxidos de alquileno. El CO<sub>2</sub> puede proporcionarse también como combustible sólido al reactor y transformarse entonces en las condiciones de reacción seleccionadas en el estado gaseoso, disuelto, líquido y/o supercrítico.

Una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está entre otros caracterizado porque en la etapa ( $\gamma$ ) se añade la cantidad total de la una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H. Esta adición puede efectuarse con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha demostrado, además, que la copolimerización (etapa ( $\gamma$ )) para la preparación de los polioletercarbonatos se lleva a cabo de manera ventajosa a de 50 a 150 °C, preferentemente a de 60 a 145 °C, de manera especialmente preferente a de 70 a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 a 130 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción será en general muy lenta. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta de manera intensa la cantidad de productos secundarios indeseados.

La dosificación del óxido de alquileno, del compuesto iniciador con funcionalidad H y del catalizador de DMC puede efectuarse a través de puntos de dosificación separados o conjuntos. En una forma de realización preferente se suministra el óxido de alquileno y el compuesto iniciador con funcionalidad H a través de puntos de dosificación separados continuamente a la mezcla de reacción. Esta adición de la una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H puede efectuarse como adición por dosificación continua al reactor o en porciones.

Las etapas ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) y ( $\gamma$ ) pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o en cada caso por separado en diferentes reactores. Son tipos de reactor especialmente preferentes: reactores tubulares, recipientes de agitación, reactores de circulación en bucles.

Los polioletercarbonatos pueden prepararse en un recipiente de agitación, enfriándose el recipiente de agitación en función de la forma de realización y modo de operación a través de la carcasa de reactor, superficies de enfriamiento que se encuentran en el interior y/o en un circuito de bombeo. Tanto en la aplicación semicontinua, en la que el producto se extrae justo tras el final de la reacción, como en la aplicación continua, en la que se extrae el producto continuamente, debe tenerse en cuenta especialmente la velocidad de dosificación del óxido de alquileno. Debe ajustarse de tal modo que a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono los óxidos de alquileno se descargan suficientemente rápido. La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa  $\beta$ ) asciende preferentemente a  $> 0$  al 100 % en peso, de manera especialmente preferente a  $> 0$  al 50 % en peso, lo más preferentemente a  $> 0$  al 20 % en peso (en cada caso referido al peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción durante la reacción (etapa  $\gamma$ ) asciende preferentemente a  $> 0$  al 40 % en peso, de manera especialmente preferente a  $> 0$  al 25 % en peso, lo más preferentemente a  $> 0$  al 15 % en peso (en cada caso referido al peso de la mezcla de reacción).

En una forma de realización preferente, la mezcla que contiene catalizador de DMC activado que resulta de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) se hace reaccionar en el mismo reactor de manera adicional con uno o varios óxido/s de alquileno, una o varias sustancia/s iniciadora/s y dióxido de carbono. En una forma de realización preferente adicional se hace reaccionar la mezcla que contiene catalizador de DMC activado que resulta de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un recipiente de agitación, reactor tubular o reactor con circulación en bucles) de manera adicional con óxidos de alquileno, una o varias sustancia/s iniciadora/s y dióxido de carbono.

Durante el control de reacción en un reactor tubular se bombean la mezcla que contiene catalizador de DMC activado que resulta de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ), una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H, uno o varios óxido/s de alquileno y dióxido de carbono continuamente por un tubo. Las relaciones molares de los agentes de reacción varían en función del polímero deseado. En una forma de realización preferente se añade por dosificación en este sentido dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica para posibilitar una capacidad de mezcla óptima de los componentes. De manera ventajosa se incorporan elementos de mezcla para una mejor mezcla de los agentes de reacción, como se comercializan por ejemplo por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos de intercambio de calor mezcladores, que mejoran al mismo tiempo la mezcla y evacuación de calor.

Los reactores con circulación en bucles pueden usarse igualmente para la preparación de polioletercarbonatos. En ello se incluyen en general reactores con recirculación de materia, tal como por ejemplo un reactor con circulación en bucles y chorro, que puede operarse también continuamente, o un reactor tubular diseñado en forma de bucles con dispositivos adecuados para la recirculación de la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados unos detrás de otros. El uso de un reactor con circulación en bucles es en particular, por tanto, ventajoso, porque aquí puede realizarse un remezclado, de modo que la concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción puede mantenerse en un intervalo óptimo, preferentemente en el intervalo  $> 0$  al 40 % en peso, de manera especialmente preferente  $> 0$  al 25 % en peso, lo más preferentemente  $> 0$  al 15 % en peso (en cada caso referido al peso de la mezcla de reacción).

Preferentemente se preparan los polioletercarbonatos en un procedimiento continuo que comprende tanto una copolimerización continua como una adición continua de la una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H.

Por tanto, es objeto de la invención también un procedimiento en el que en la etapa ( $\gamma$ ) una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H que contiene/n al menos 1000 ppm de componente K, uno o varios óxido/s de alquileno así como catalizador de DMC en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") se dosifican continuamente en el reactor y en el que la mezcla de reacción resultante (que contiene el producto de reacción) se retira continuamente del reactor. Preferentemente a este respecto en la etapa ( $\gamma$ ), de manera suspendida en compuesto iniciador con funcionalidad H, se añade continuamente.

Por ejemplo se prepara para el procedimiento continuo para la preparación de los polioletercarbonatos de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) una mezcla que contiene catalizadores de DMC activados, después de acuerdo con la etapa ( $\gamma$ )

( $\gamma_1$ ) se añaden por dosificación en cada caso una cantidad parcial de una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H, uno o varios óxido/s de alquileno y dióxido de carbono para el inicio de la copolimerización, y ( $\gamma_2$ ) durante la continuación de la copolimerización se añaden por dosificación continuamente en cada caso la cantidad remanente de catalizador de DMC, una o varias sustancia/s iniciadora/s y óxido/s de alquileno en presencia de dióxido de carbono, retirándose al mismo tiempo la mezcla de reacción resultante continuamente del reactor.

En la etapa ( $\gamma$ ) se añade el catalizador de DMC preferentemente suspendido en el compuesto iniciador con funcionalidad H, estando seleccionada la cantidad preferentemente de tal modo que el contenido de catalizador de DMC en el producto de reacción resultante asciende a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente a de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente a de 50 a 500 ppm.

Preferentemente se llevan a cabo las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) en un primer reactor, y la mezcla de reacción resultante se transfiere entonces a un segundo reactor para la copolimerización de acuerdo con la etapa ( $\gamma$ ). No obstante, también es posible llevar a cabo las etapas ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) y ( $\gamma$ ) en un reactor.

5 También se ha encontrado que el procedimiento de la presente invención puede usarse para la preparación de grandes cantidades del producto de polioletercarbonato, usándose al principio un catalizador de DMC activado de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) en una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H y/o agente de suspensión, y durante la copolimerización ( $\gamma$ ) el catalizador de DMC se añade sin previa activación.

10 Una característica especialmente ventajosa de la forma de realización preferente de la presente invención es, por tanto, la capacidad para el uso de catalizadores de DMC "sin usar" sin activación para la cantidad parcial de catalizador de DMC, que se añade continuamente en la etapa ( $\gamma$ ). Una activación de catalizadores de DMC que se lleva a cabo de manera análoga a la etapa ( $\beta$ ) comprende no solo una atención adicional del operario, por lo que se aumentan los costes de elaboración, sino que exige también un recipiente de presión-reacción, por lo que se aumentan también los costes de capital en la construcción de una instalación de producción correspondiente. En este caso se define catalizador "sin usar" como un catalizador de DMC no activado en forma sólida o en forma de 15 una separación por gravedad en una sustancia iniciadora o agente de suspensión. La capacidad del presente procedimiento para el uso de un catalizador de DMC sin usar, no activado en la etapa ( $\gamma$ ) posibilita ahorros significantes en la preparación comercial de polioletercarbonatos y es una forma de realización preferente de la presente invención.

20 El término "continuamente" usado en este caso puede definirse como modo de la adición de un catalizador o reactante relevante de tal modo que una concentración eficaz esencialmente continua del catalizador de DMC o del reactante se mantiene. El suministro de catalizador puede efectuarse en realidad continuamente o en incrementos relativamente muy poco distanciados. De igual manera, una adición iniciadora continua puede ser realmente continuas o efectuarse en incrementos. No se desviaría del presente procedimiento añadir un catalizador de DMC o 25 reactante de manera incremental de tal modo que la concentración de los materiales añadidos caiga sustancialmente a cero durante algún tiempo antes de la siguiente adición incremental. No obstante, es preferente que la concentración de catalizador de DMC durante la parte principal del desarrollo de la reacción continua se mantenga esencialmente en la misma concentración y que esté presente sustancia iniciadora durante la parte principal del procedimiento de copolimerización. Una adición incremental de catalizador de DMC y/o reactante, que no influye considerablemente en la naturaleza del producto, es en el sentido en que se usa aquí el término, no obstante "continua". Por ejemplo, es factible proporcionar un bucle de reconducción en el que una parte de la mezcla 30 de reacción se reconduzca hacia un punto anterior en el procedimiento, por lo que se suavizan discontinuidades causadas por la adición incremental.

#### Etapa (5)

35 De manera opcional, en una etapa ( $\delta$ ) la mezcla de reacción retirada continuamente en la etapa ( $\gamma$ ), que contiene en general un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso óxido de alquileno, puede transferirse a un reactor secundario, en el que en el transcurso de una reacción secundaria el contenido de óxido de alquileno libre se reduce a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción. Como reactor secundario puede servir, por ejemplo, un reactor tubular, un reactor con circulación en bucles o un recipiente de agitación.

40 Preferentemente, la presión en este reactor secundario se sitúa en la misma presión que en el aparato de reacción en el que se lleva a cabo la etapa de reacción ( $\gamma$ ). La presión en el reactor conectado aguas abajo puede seleccionarse, no obstante, también más alta o más baja. En una forma de realización preferente adicional se evacúa el dióxido de carbono tras la etapa de reacción ( $\gamma$ ) total o parcialmente y el reactor conectado aguas abajo se opera a presión normal o una sobrepresión baja. La temperatura en el reactor conectado aguas abajo se sitúa preferentemente a de 50 a 150 °C y de manera especialmente preferente a de 80 a 140 °C.

45 Los polioletercarbonatos obtenidos de acuerdo con la invención tienen por ejemplo una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente de 400 a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente de 500 a 6000 g/mol.

#### Óxidos de alquileno

50 En general pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención óxidos de alquileno (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileno con 2-24 átomos de carbono se trata, por ejemplo, de uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, 55 óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno,

grasas epoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, éster de C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epiclorohidrina, glicidol, y derivados del glicidol como por ejemplo éter de metilglicidilo, éter de etilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo, éter de alilglicidilo, acrilato de glicidilo así como alquioxisilanos con funcionalidad epóxido como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente se usan como óxidos de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

#### Componente K

Los compuestos adecuados como componente K están caracterizados porque contienen al menos un enlace de fósforo oxígeno. Como componente K son adecuados, por ejemplo, ácido fosfórico así como sales del ácido fosfórico, halogenuros del ácido fosfórico, amidas del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosfórico y sales de los mono- y diésteres del ácido fosfórico.

Por los ésteres mencionados por componente K anterior y posterior se entienden en el sentido de la invención en cada caso los ésteres de alquilo, ésteres de arilo y/o derivados de ésteres de alcarilo.

Como ésteres del ácido fosfórico son adecuados, por ejemplo, mono-, di- o triésteres de ácido fosfórico, mono-, di-, tri- o tetraésteres de ácido pirofosfórico y mono-, di-, tri-, tetra- o poliésteres de ácido polifosfórico y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C. Como componente K son adecuados, por ejemplo, los siguientes compuestos: éster de trietilo del ácido fosfórico, éster de dietilo del ácido fosfórico, éster de monoetilo del ácido fosfórico, éster de tripropilo del ácido fosfórico, éster de dipropilo del ácido fosfórico, éster de monopropilo del ácido fosfórico, éster de tributilo del ácido fosfórico, éster de dibutilo del ácido fosfórico, éster de monobutilo del ácido fosfórico, éster de triocilo del ácido fosfórico, éster de tris(2-etilhexilo) del ácido fosfórico, éster de tris-(2-butoxietilo) del ácido fosfórico, éster de difenilo del ácido fosfórico, éster de dicresilo del ácido fosfórico, bisfosfato de fructosa-1,6, fosfato de glucosa-1, ácido fosfórico-bis-(dimetilamid)-cloruro, éster del ácido fosfórico-bis-(4-nitrofenilo), éster del ácido fosfórico-ciclopropilmetil-dietilo, éster dibencílico del ácido fosfórico, éster de butenilo del ácido fosfórico de dietil-3, éster de dihexadecilo del ácido fosfórico, ácido fosfórico-diisopropiléster-cloruro, éster de difenilo del ácido fosfórico, ácido fosfórico-difeniles-ter-cloruro, éster de metacrilato del ácido fosfórico-2-hidroxietilo, ácido fosfórico-mono-(4-chlorfeniléster)-dicloruro, ácido fosfórico-mono-(4-nitrofeniléster)-dicloruro, ácido fosfórico-monofeniléster-dicloruro, éster de tridecilo del ácido fosfórico, éster de tricresilo del ácido fosfórico, éster de trimetilo del ácido fosfórico, éster de trifenilo del ácido fosfórico, tripirolidida del ácido fosfórico, fósforosulfocloruro, dicloruro del ácido fosfórico-dimetilamida, éster de dimetilo de dicloruro del ácido fosfórico, fosforilbromuro, fosforilcloruro, fosforilquinolinacloruro sal cálcica y O-fosforiletanolamina, hidrogenofosfatos alcalinos y de amonio, hidrogenofosfatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, fosfatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio.

Por ésteres del ácido fosfórico (ésteres del ácido fosfórico) se entienden también los productos disponibles mediante propoxilación del ácido fosfórico (por ejemplo, disponibles como Exolit® OP 560).

Como componente K son adecuados también ácido fosfórico y ácido fosforoso así como mono- y diésteres del ácido fosfórico así como mono-, di- y triésteres del ácido fosforoso así como en cada caso sus sales, haluros y amidas.

Como ésteres del ácido fosfónico son adecuados, por ejemplo, mono- o diésteres de ácido fosfónico, ácidos alquilsfosfónicos, ácidos arilsfosfónicos, ácidos alcocarbonilalquilsfosfónicos, ácidos cianalquilsfosfónicos y ácidos cianfosfónicos o mono-, di-, tri- o tetraésteres de ácidos alquildifosfónicos y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C.

Como ésteres del ácido fosforoso son adecuados, por ejemplo, mono-, di- o triésteres del ácido fosforoso y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C. Esto incluye por ejemplo ácido fenilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido dodecilsfosfónico, ácido etilhexilsfosfónico, ácido octilsfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido metilfosfónico, ácido octadecilsfosfónico así como sus mono- y dimetilésteres, -etilésteres, -butilésteres, -etilhexilésteres o -fenilésteres, éster de dibutilo del ácido butilfosfónico, éster de dioctilo del ácido fenilfosfónico, éster de trietilo del ácido fosfonofórmico, éster de trimetilo del ácido fosfonoacético, éster de trietilo del ácido fosfonoacético, éster de trimetilo del ácido 2-fosfonopropiónico, éster de trietilo del ácido 2-fosfonopropiónico, éster de tripropilo del ácido 2-fosfonopropiónico, éster de tributilo del ácido 2-fosfonopropiónico, éster de trietilo del ácido 3-fosfonopropiónico, éster de trietilo del ácido 2-fosfonobutírico, éster de trietilo del ácido 4-fosfonocrotónico, ácido fosfónico de (12-fosfonododecilo), ácido fosfonoacético, éster de metilo del ácido fosfonoacético-P,P-bis-(2,2,2-trifluoretilo), éster de trimetilsililo del ácido fosfonoacético-P,P-dietilo, éster de butilo del ácido fosfonoacético-P,P-dimetil-terc., éster de dimetilo del ácido fosfonoacético-P,P sal cálcica, éster de dimetiletilo del ácido fosfonoacético-P,P, ácido 16-fosfonohexadecano, ácido 6-fosfonohexano, N-(fosfonometil)-glicina, sal de N-(fosfonometil)-glicin-monoisopropilamina, ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético, ácido fosfónico de (8-fosfono-octilo), ácido 3-fosfonopropiónico, ácido 11-fosfonoundecano, éster del ácido fosfórico-pinacol, fosfito de triarilo, fosfito de tris-(3-etilo-xetani-3-metilo), fosfito de heptaquis(dipropilenglicol), éster del ácido fosforoso-bis-(diisopropilamid)-2-cianetilo, éster del ácido fosforoso-bis-(diisopropilamid)-metilo, éster de dibutilo del ácido fosforoso, éster del ácido fosforoso-(dietilamid)-dibencilo, éster del ácido fosforoso-(dietilamid)-diterciarbutilo, éster del ácido fosforoso-dietilo, éster del ácido fosforoso-(diisopropilamid)-dialilo, éster del ácido fosforoso-(diisopropilamid)-dibencilo, éster del ácido fosforoso-(diisopropilamid)-di-terc.-butilo, éster del ácido fosforoso-(diisopropilamid)-dimetilo, éster del ácido fosforoso-(dimetilamid)-dibencilo, éster de dimetilo del ácido fosforoso, éster del ácido fosforoso-dimetil-trimetilsililo,

éster del ácido fosforoso-difenilo, dicloruro de éster de metilo del ácido fosforoso, ácido fosforoso-mono-(2-cianetiléster)-diisopropilamid-cloruro, ácido fosforoso-(o-fenilenéster)-cloruro, éster del ácido fosforoso-tributilo, éster de trietilo del ácido fosforoso, éster del ácido fosforoso-triisopropilo, éster del ácido fosforoso-trifenilo, éster del ácido fosforoso-tris-(terc.-butil-dimetilsililo), éster del ácido fosforoso-(tris-1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-propilo), éster del ácido fosforoso-tris-(trimetilsililo), éster del ácido fosforoso-dibencilo. Por ésteres del ácido fosforoso se entienden también los productos que pueden obtenerse mediante propoxilación del ácido fosforoso (por ejemplo, disponibles como Exolit® OP 550).

Como componente K son adecuados también ácido de fosfina, ácido fosfonoso y ácido fosfinoso así como en cada caso sus ésteres. Como ésteres del ácido de fosfina son adecuados, por ejemplo, ésteres de ácido de fosfina, ácidos de alquilfosfina, ácidos de dialquilfosfina o ácidos de arilfosfina y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C. Como ésteres del ácido fosfonoso son adecuados, por ejemplo, mono- y diésteres de ácido fosfonoso o ácido arilfosfonoso y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C. Esto incluye, por ejemplo, ácido de difenilfosfina u óxido de 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantren-10.

Los ésteres adecuados como componente K del ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido de fosfina, ácido fosfonoso o ácido fosfinoso se obtienen por regla general mediante conversión de ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido fosfórico, ácidos alquilfosfónicos, ácidos arilfosfónicos, ácidos fosfónicos de alcóxicarbonilalquilo, ácidos fosfónicos de alcóxicarbonilo, ácidos fosfónicos de cianalquilo, ácido cianfosfónico, ácidos alquildifosfónicos, ácido fosfonoso, ácido fosfórico, ácido de fosfina, ácido fosfinoso o sus derivados de halógeno u óxidos fosfóricos con compuestos hidroxilo con de 1 a 30 átomos de C tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, metoximetanol, etoximetanol, propoximetanol, butoximetanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, fenol, éster de etilo del ácido hidroxiacético, éster de propilo del ácido hidroxiacético, éster de etilo del ácido hidroxipropiónico, éster de propilo del ácido hidroxipropiónico, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2,3-trihidroxipropano, 1,1,1-trimetilolpropano o pentaeritrita.

Los óxidos de fosfina adecuados como componente K contienen uno o varios grupos alquilo, arilo o aralquilo con de 1 a 30 átomos de C, que están unidos al fósforo. Los óxidos de fosfina preferentes tienen la fórmula general  $R_3P=O$  siendo R un grupo alquilo, arilo o aralquilo con de 1 a 20 átomos de C. Son óxidos de fosfina adecuados, por ejemplo, óxido de trimetilfosfina, óxido de tri(n-butil)fosfina, óxido de tri(n-octil)fosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de metildibencilfosfina y sus mezclas.

Además, son adecuados como componente K compuestos des fósforo, que pueden formar mediante reacción con compuestos con funcionalidad OH (tales como por ejemplo agua o alcoholes) uno o varios enlace/s de P-O. Por ejemplo, se consideran como tales compuestos del fósforo fósforo-(V)-sulfuro, tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y trioduro de fósforo.

Pueden usarse también mezclas discrecionales de los compuestos mencionados anteriormente como componente K.

En una forma de realización de la invención, el componente K está seleccionado de al menos un compuesto del grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido de fosfina, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, óxido de fosfina así como sales, ésteres, haluros y amidas del ácido fosfórico, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido de fosfina, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, fósforo-(V)-sulfuro, tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y trioduro de fósforo.

Preferentemente, el componente K está seleccionado de al menos un compuesto del grupo compuesto por

ácido fosfórico,  
éster de mono-, di- o trialquilo del ácido fosfórico,  
éster de mono-, di- o triarilo del ácido fosfórico,  
éster de mono-, di- o triarilo del ácido fosfórico,  
( $NH_4$ )<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,  
ácido fosfónico,  
éster de mono-, o dialquilo del ácido fosfónico,  
éster de mono-, o diarilo del ácido fosfónico,  
éster de mono-, o dialcarilo del ácido fosfónico,  
ácido fosforoso,  
éster de mono-, di- o trialquilo del ácido fosforoso,  
éster de mono-, di- o triarilo del ácido fosforoso,  
éster de mono-, di- o triarilo del ácido fosforoso,  
ácido de fosfina,  
ácido fosfonoso y  
ácido fosfinoso.

De manera especialmente preferente, el componente K es ácido fosfórico.

Sustancia iniciadora H-funcional

Como **sustancia iniciadora H-funcional** ("iniciador") adecuada pueden usarse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación, que presentan una masa molar de 18 a 4500 g/mol, preferentemente de 62 a 500 g/mol y de manera especialmente preferente de 62 a 182 g/mol. La capacidad de usar un iniciador con una masa molar baja es una ventaja clara con respecto al uso de iniciadores oligoméricos que se preparan por medio de una oxialquilación anterior. En particular se consigue una rentabilidad que se posibilita mediante la supresión de un procedimiento de oxialquilación separado.

Los grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son por ejemplo -OH, -NH<sub>2</sub> (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO<sub>2</sub>H, prefiriéndose -OH y -NH<sub>2</sub>, prefiriéndose especialmente -OH. Como sustancia iniciadora H-funcional se selecciona por ejemplo uno o varios compuestos del grupo que está constituido por alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxieésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polioletercarbonatos, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranoaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos y ésteres de ácidos alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos alquil(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos Soyol®TM (empresa USSC Co.).

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

Los alcoholes polihidroxilados adecuados como sustancias iniciadoras H-funcionales son por ejemplo alcoholes dihidroxilados (tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tal como por ejemplo 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tal como por ejemplo 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxilados (tales como por ejemplo trimetilopropano, glicerina, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tal como por ejemplo pentaeritritol); polialcoholes (tales como por ejemplo sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites con funcionalidad hidroxil, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con distintas cantidades de ε-caprolactona.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los polieterpolioles, que presentan un peso molecular M<sub>n</sub> en el intervalo de 18 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Se prefieren polieterpolioles que están constituidos por unidades de óxido de etileno y óxido de propileno que se repiten, preferentemente con una proporción del 35 % al 100 % de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con una proporción del 50 % al 100 % de unidades de óxido de propileno. Según esto puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradientes, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las sustancias iniciadoras H-funcionales pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se usan al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles están constituidos por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácido se usan por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilopropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxilados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los polioletercarbonatos.

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

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

- 10 Las sustancias iniciadoras H-funcionales presentan en general una funcionalidad (es decir número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras H-funcionales se usan o bien de manera individual o como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras H-funcionales.

- 15 De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras H-funcionales se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que está constituido por etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, polioletercarbonatos con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3 y polieterpolioles con un peso molecular  $M_n$  en el intervalo de 150 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

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

De acuerdo con la invención contienen la una o varias sustancia/s iniciadora/s H-funcional/es, que se dosifican durante la reacción continuamente en el reactor, al menos 1000 ppm, preferentemente de 1000 ppm a 10000 ppm de componente K.

#### 25 Catalizadores de DMC

- Los catalizadores de DMC para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Los catalizadores DMC, que se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta y permiten la preparación de polioletercarbonatos con concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que ya no es necesaria en general una separación del catalizador del producto fabricado. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que contienen además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo *terc*-butanol) aún un poliéter con un peso molecular promediado en número mayor de 500 g/mol. Los catalizadores de DMC se obtienen preferentemente

- (i) haciendo reaccionar en una primera etapa una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos de complejo orgánicos, por ejemplo de un éter o alcohol,  
 (ii) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida en (i) mediante técnicas conocidas (tal como centrifugación o filtración),  
 (iii) lavándose eventualmente en una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento mediante filtración o centrifugación),  
 (iv) secándose a continuación el sólido obtenido, eventualmente después de pulverización, a temperaturas en general de 20-120 °C y a presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

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

- Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores de DMC son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua. Por ejemplo se mezclan una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro metálico como por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade a la suspensión formada dimetoxietano (Glýme) o *terc*-butanol (preferentemente en exceso con respecto al hexacianocobaltato de cinc).

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



en la que

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

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

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

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

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



en la que

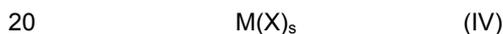
M se selecciona de los cationes metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  y  $Cr^{3+}$ ;

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

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

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

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



en la que

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

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

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

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

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



30 en la que

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

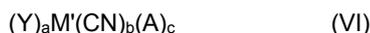
35 X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

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

40 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). Pueden usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

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



en la que

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

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

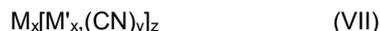
50 A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que está constituido por haluros (es decir fluoruro, cloruro,

bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y

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

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

Los compuestos de cianuro de metal doble preferentes, que están contenidos en los catalizadores de DMC son compuestos de fórmula general (VII)



en la que M se define como en la fórmula (II) a (V) y

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

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

Preferentemente es

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

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

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

Ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble a) adecuados son hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados pueden deducirse por ejemplo del documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). De manera especialmente preferente se usa hexacianocobaltato(III) de cinc.

Los ligandos de complejo orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se han divulgado por ejemplo en los documentos US 5 158 922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo como ligandos de complejo orgánicos se usan compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble. Los ligandos de complejo orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Los ligandos de complejo orgánicos especialmente preferentes son éteres alifáticos (tal como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como también grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos de complejo orgánicos más preferentes se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

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

Preferentemente se hacen reaccionar en la preparación de los catalizadores de DMC en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en mol) con respecto a la sal de cianuro metálico (o sea al menos una proporción molar de sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando de complejo orgánico.

El ligando de complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o éste se añade directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejo orgánico con fuerte agitación. Opcionalmente se trata la

suspensión formada en la primera etapa a continuación con un componente formador de complejo adicional. El componente formador de complejo se usa a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para la realización de la primera etapa (es decir la preparación de la suspensión) se realiza usando una boquilla mezcladora, de manera especialmente preferente usando un dispositivo dispersante de chorro tal como se ha descrito en el documento WO-A 01/39883.

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

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

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

Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, se lava en una primera etapa de lavado (iii-1) con una solución acuosa del ligando de complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento mediante filtración o centrifugación), para de este modo retirar, por ejemplo, los productos secundarios solubles en agua, tal como cloruro de potasio, del catalizador. De manera especialmente preferente, la cantidad del ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa se encuentra entre el 40 % y el 80 % en peso, con respecto a la solución total de la primera etapa de lavado. En las otras etapas de lavado (iii-2) se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente una a tres veces, o preferentemente se usa como solución de lavado una solución no acuosa, tal como por ejemplo una mezcla o solución del ligando de complejo orgánico y otro componente formador de complejo (preferentemente en el intervalo entre el 0,5 % y el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de solución de lavado de la etapa (iii-2)), y se lava el sólido con ello una o varias veces, preferentemente una a tres veces.

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

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

Además de los catalizadores de DMC usados preferentemente a base de hexacianocobaltato de cinc ( $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ ) pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención también otros catalizadores de complejos metálicos conocidos por el experto por el estado de la técnica para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono a base de los metales zinc y/o cobalto. Esto incluye en particular los denominados catalizadores de glutarato de cinc (descritos por ejemplo en M. H. Chisholm *et al.*, *Macromolecules* 2002, 35, 6494), los denominados catalizadores de diiminato de cinc (descritos por ejemplo en S. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284) y los denominados catalizadores de complejos de coordinación salen de cobalto (descritos por ejemplo en los documentos US 7.304.172 B2, US 2012/0165549 A1).

Los polioletercarbonatos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un bajo contenido en productos secundarios y pueden procesarse sin problemas, en particular mediante reacción con diisocianatos y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano se usan preferentemente polioletercarbonatos que se basan en una sustancia iniciadora H-funcional que posee una funcionalidad de al menos 2. Además, los polioletercarbonatos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en aplicaciones como formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procesamiento para la preparación de papel o material textil o formulaciones cosméticas. El experto sabe que, dependiendo del campo de aplicación respectivo, los polioletercarbonatos que van a usarse deben satisfacer ciertas propiedades físicas como por ejemplo peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

## Ejemplos

### Materias primas:

Como catalizador de DMC se usó en todos los ejemplos catalizador de DMC preparado de acuerdo con el ejemplo 6 en el documento WO 01/80994 A1.

La proporción de CO<sub>2</sub> incorporado en el polioletercarbonato resultante ("CO<sub>2</sub> incorporado") así como la proporción de carbonato de propileno con respecto a polioletercarbonato se determinaron por medio de RMN-<sup>1</sup>H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulso zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en

cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el RMN-<sup>1</sup>H (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue:

- 5 resonancia de carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) en 4,5 ppm, carbonato que resulta de dióxido de carbono incorporado en el polioletercarbonato (resonancias en de 5,1 a 4,8 ppm), OP que no ha reaccionado con resonancia en 2,4 ppm, polieterpoliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias en de 1,2 a 1,0 ppm.

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

- 10 F(4,5) = área de la resonancia en 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)  
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia en 5,1-4,8 ppm para polioletercarbonato y un átomo de H para carbonato cíclico.  
 F(2,4) = área de la resonancia en 2,4 ppm para OP libre, que no ha reaccionado  
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia en 1,2-1,0 ppm para polieterpoliol.

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

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

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

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

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

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

El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO<sub>2</sub> (masa molar 44 g/mol) y de la de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno.

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

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

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

- 30 Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición con respecto a la proporción de polímero (que está constituida por polieterpoliol, que se estructuró a partir de óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO<sub>2</sub>, y polioletercarbonato, estructurado a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO<sub>2</sub> y durante la copolimerización), se eliminaron matemáticamente las partes constituyentes no poliméricas de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico así como óxido de propileno eventualmente existente, que no ha reaccionado). La proporción en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polioletercarbonato se convirtió en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor F=44/(44+58). La indicación del contenido en CO<sub>2</sub> en el polioletercarbonato ("CO<sub>2</sub> incorporado"; véase los siguientes ejemplos y la tabla 1) está normalizada con respecto a la molécula de polioletercarbonato, que se ha producido en la copolimerización y las etapas de activación.

- 40 La cantidad de carbonato de propileno cíclico formado se determina a través del balance de la cantidad total existente en la mezcla de reacción de carbonato de propileno cíclico y de la cantidad usada como muestra de carbonato de propileno.

**Ejemplos 1 a 7: preparación de polioletercarbonatos con muestra de cPC como agente de suspensión y dosificación continua de glicerina (que contiene componente K):**Etapa ( $\alpha$ ):

5 Se suspendieron 136 mg de catalizador de DMC secado, que no está activado, en 120 g de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación denominado también carbonato de propileno cíclico o cPC) y se introdujo la suspensión a continuación en un reactor a presión de 1 l con dispositivo de dosificación de gas. La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se condujo en ésta durante 30 min 26-30 l/h de nitrógeno y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida de 7,5-10 kPa.

Etapa ( $\beta$ ):

10 En el reactor se añadió a 130 °C, 1200 r/min y con una presión inicial de aproximadamente 10 kPa, que se ajustó con nitrógeno, una cantidad de 10 g de óxido de propileno (OP) de una vez. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión hasta la presión de salida. Tras la primera caída de la presión se solicitó el reactor con  $p = 5.000$  kPa de CO<sub>2</sub> y a continuación se añadieron para la activación otros 10 g de OP de una vez. Tras un tiempo de espera se produjo de nuevo una punta de temperatura y la presión total en el reactor mostró una reducción de la presión.

Etapa ( $\gamma$ ):

20 Tras realizar la activación se dosificaron óxido de propileno (482 g) con 2,2 g/min y 18 g de glicerina que contiene el tipo y la cantidad indicada en la siguiente tabla 1 de componente K con 0,1 g/min de manera simultánea en el reactor. Al mismo tiempo se redujo la temperatura de reacción de 130 °C con 1 °C/min hasta 105 °C. El avance de la reacción se observó en el consumo de CO<sub>2</sub>, manteniéndose constante la presión a la presión anteriormente indicada (véase la etapa ( $\beta$ )) en el reactor mediante dosificación posterior regulada continua. Tras finalizar la adición de OP se agitó posteriormente a 105 °C y presión de reacción hasta agotamiento del consumo de CO<sub>2</sub> (1200 r/min). Esta reacción posterior duró aprox. 3 h. La proporción de CO<sub>2</sub> incorporada en el polioletercarbonato y la proporción de carbonato cíclico con respecto a carbonato lineal se determinaron por medio de RMN-<sup>1</sup>H.

25 **Tabla 1:** Resultados de la preparación de polioletercarbonato

Ejemplo	componente K: H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [ppm] a)	Carbonato cíclico / lineal	CO <sub>2</sub> incorporado [% en peso]
1*	104 ± 4 <sup>b)</sup>	0,096 ± 0,007 <sup>b)</sup>	17,8 ± 0,3 <sup>b)</sup>
2*	178	0,103	18,5
3*	876	0,095	17,0
4	1279	0,077	17,1
5	4465	0,070	17,4
6	6660	0,066	18,0
7	7380	0,051	17,7

a) La cantidad indicada de componente K se refiere al contenido (ppm) en glicerina.

b) Valores promedio ± desviación estándar de 4 experimentos idénticos.

\* = ejemplo de comparación

**Ejemplos 8 y 9 para la preparación continua de polioletercarbonatos:****Ejemplo 8 (comparación):**

30 En un reactor a presión de 60 l accionado continuamente con dispositivo de dosificación de gas y tubo de descarga de producto, en el que estaban dispuestos 32,9 l de un polioletercarbonato trifuncional (contenido en CO<sub>2</sub>: 21 % en peso) que contiene 200 ppm de catalizador de DMC activado, se dosificaron a 107 °C y 7.400 kPa (absoluta) con agitación (7 Hz) los siguientes componentes con las velocidades de dosificación indicadas:

- óxido de propileno con 7,83 kg/h
- dióxido de carbono con 2,6 kg/h
- 35 • mezcla de glicerina/propilenglicol (85 % en peso /15 % en peso) que contiene el 0,69 % en peso de catalizador de DMC (no activado) y 170 ppm (con respecto a la mezcla de iniciador) de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> con 0,31 kg/h.

5 La mezcla de reacción se extrajo del reactor a través del tubo de descarga de producto continuamente, de modo que el volumen de reacción (32,9 l) se mantuvo constante. Para completar la reacción se transfirió la mezcla de reacción a un reactor posterior calentado hasta 107 °C (reactor tubular con volumen de reacción de 10,4 l). Tras un tiempo de reacción de 20 horas se extrajo del reactor posterior una muestra y de ésta se determinó por medio de RMN-<sup>1</sup>H la proporción de CO<sub>2</sub> incorporado y la proporción de carbonato cíclico con respecto a carbonato lineal.

CO <sub>2</sub> incorporado:	20,67 % en peso
Carbonato cíclico/lineal:	0,140

**Ejemplo 9:**

10 El ejemplo 9 se realizó de manera análoga al ejemplo 8 (comparación), sin embargo se elevó la cantidad de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (con respecto a la mezcla de iniciador) de 170 ppm hasta 7000 ppm. Tras un tiempo de reacción de 20 horas se extrajo igualmente del reactor posterior una muestra y de ésta se determinó por medio de RMN-<sup>1</sup>H la proporción de CO<sub>2</sub> incorporado y la proporción de carbonato cíclico con respecto a carbonato lineal.

CO <sub>2</sub> incorporado:	21,95 % en peso
Carbonato cíclico/lineal:	0,084

15

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioletercarbonatos mediante la adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto,  
5 **caracterizado porque**
- (γ) una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H que contienen al menos 1000 ppm de componente K durante la reacción se añaden por dosificación continuamente al reactor, estando seleccionado el componente K de al menos un compuesto que contiene un enlace de fósforo-oxígeno o de un compuesto del fósforo que puede formar, mediante la reacción con compuestos con funcionalidad OH, uno o varios enlace/s de P-O.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, usándose el componente K en una cantidad de 1000 ppm a 10000 ppm.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, disponiéndose antes de la etapa (γ) en una etapa (α) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, junto con el catalizador de DMC y a este respecto
- 15 (α-1) no disponiéndose ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor o  
(α-2) disponiéndose adicionalmente una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H en el reactor.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, disponiéndose antes de la etapa (γ) en una etapa (α) una cantidad parcial de la/s sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H junto con el catalizador de DMC.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en el que a continuación de la etapa (α) y antes de la etapa (γ)
- (β) se añade a la mezcla de la etapa (α) una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C, y en el que se interrumpe entonces la adición del compuesto de óxido de alquileo.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, añadiéndose durante la reacción continuamente por dosificación en la etapa (γ) una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H, que contiene/n al menos 1000 ppm de componente K y uno o varios óxido/s de alquileo, al reactor en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización").
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, terminándose en la etapa (γ) temporalmente antes de la adición del óxido de alquileo la dosificación de la una o varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H que contiene/n al menos 1000 ppm de componente K.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, dosificándose continuamente en el reactor en la etapa (γ) adicionalmente catalizador de DMC y retirándose del reactor continuamente la mezcla de reacción resultante.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que
- 35 (δ) la mezcla de reacción retirada continuamente en la etapa (γ) con un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo se transfiere a un reactor secundario, en el que en el transcurso de una reacción secundaria el contenido de óxido de alquileo libre se reduce a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o 5 a 9, usándose en la etapa (α) como agente de suspensión al menos un compuesto seleccionado del grupo compuesto por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, sulfóxido de dimetilo, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, éter de dietilo, éter de metil-terc-butilo, tetrahidrofurano, éster etílico del ácido acético, éster butílico del ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xilol, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetracloruro de carbono, ε-caprolactona, dihidrocurarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido maleico y anhídrido del ácido ftálico.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, estando seleccionado el componente K de al menos un compuesto del grupo compuesto por ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido de fosfina, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, óxido de fosfina así como sales, ésteres, haluros y amidas del ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido de fosfina, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, fósforo-(V)-sulfuro, tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y triyoduro de fósforo.
- 50 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, estando seleccionado el componente K de al menos un compuesto del grupo compuesto por ácido fosfórico,

- éster de mono-, di- o trialquilo del ácido fosfórico,  
 éster de mono-, di- o triarilo del ácido fosfórico,  
 éster de mono-, di- o trialcarilo del ácido fosfórico,  
 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,  
 5 ácido fosfónico,  
 éster de mono- o dialquilo del ácido fosfónico,  
 éster de mono- o diarilo del ácido fosfónico,  
 éster de mono- o dialcarilo del ácido fosfónico,  
 ácido fosforoso,  
 10 éster de mono-, di- o trialquilo del ácido fosforoso,  
 éster de mono-, di- o triarilo del ácido fosforoso,  
 éster de mono-, di- o trialcarilo del ácido fosforoso,  
 ácido de fosfina,  
 ácido fosfonoso y  
 15 ácido fosfinoso.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, siendo el componente K ácido fosfórico.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, estando seleccionadas la una o varias  
 sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H de al menos uno de los grupos compuestos por etilenglicol,  
 propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropan-1,3-diol,  
 20 neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita,  
 sorbitol, polioletercarbonatos con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol a una funcionalidad de 2  
 a 3 y polieterpolioles con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol a una funcionalidad de 2 a 3.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, estando seleccionadas en la etapa (γ) la una o  
 varias sustancia/s iniciadora/s con funcionalidad H de al menos uno de los grupos compuestos por etilenglicol,  
 25 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 y  
 pentaeritrita.