

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 106**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/71 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/333 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2014 PCT/EP2014/074987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15075057**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2014 E 14799487 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 3071616**

54 Título: **Uso de uretano-alcoholes para la preparación de polieterpolioles**

30 Prioridad:

22.11.2013 EP 13194045

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

28.12.2017

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

HOFMANN, JÖRG;

LAEMMERHOLD, KAI;

NEFZGER, HARTMUT;

HEINZ, MONIKA;

KLESCZEWSI, BERT y

LORENZ, KLAUS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 648 106 T3

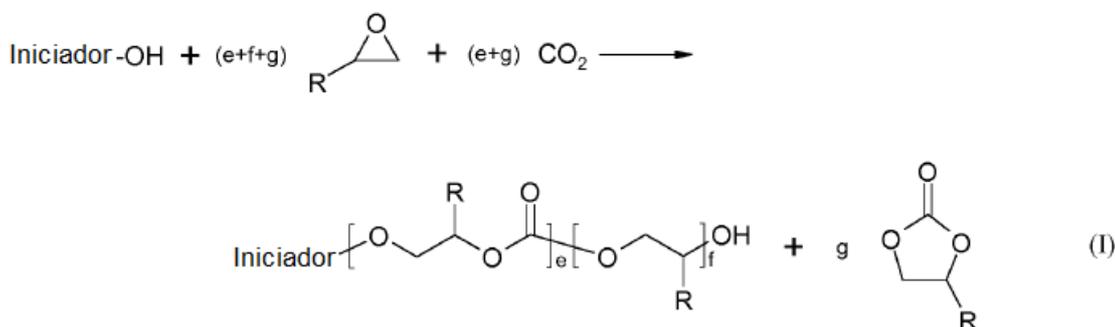
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

Uso de uretano-alcoholes para la preparación de polieterpolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polieterpolioles mediante adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H, caracterizado porque al menos un uretano-alcohol se emplea como compuesto iniciador con funcionalidad H. Otros objetos de la invención son polieterpolioles que contienen un grupo uretano, los polieterpolioles que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, el uso de los polieterpolioles de acuerdo con la invención para la preparación de un polímero de poliuretanos así como los polímeros de poliuretano resultantes.

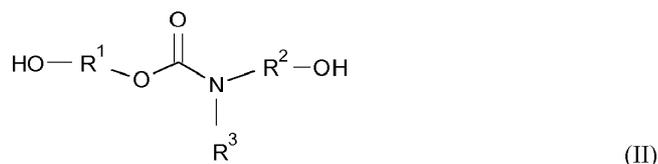
La preparación de polietercarbonatopoliol mediante reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciadores") se investiga intensivamente desde hace más de 40 años (por ejemplo Inoue et al, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción está representada esquemáticamente en el esquema (I), en el que R representa un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como por ejemplo O, S, Si etc., y en el que e, f, g y h representan un número entero, y en el que el producto mostrado en el esquema (I) para el polietercarbonatopoliol se entenderá únicamente de modo que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopoliol obtenido, pero puede variar el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador y no está limitado al polietercarbonatopoliol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es muy ventajosa desde el punto de vista ecológico, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero, tal como CO₂, en un polímero. Como producto adicional, en realidad producto secundario, se genera el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo, para R = CH₃, carbonato de propileno, en adelante denominado también cPC, o para R = H, carbonato de etileno, en adelante denominado también cEC).



El documento US 3.829.505 o el documento DE 1 595 759 describen la posibilidad de hacer reaccionar iniciadores con funcionalidad OH en exceso con poliisocyanatos aromáticos, para, de esta manera, llegar a poliuretano-poliol que contienen grupos OH con al menos 2 grupos uretano, que pueden usarse como oligómeros iniciadores para la catálisis de DMC.

El documento US 3.654.224 describe la posibilidad de emplear amidas, en particular amidas aromáticas tales como por ejemplo benzamida, como compuesto iniciador para la catálisis de DMC. El documento US 5 001 210 divulga en el Ejemplo 9 la preparación de un poliéter-uretano-diol de Jeffamine ED600 y carbonato de etileno. Además se usa el poliéter-uretano-diol para la preparación de PUR. El objetivo en el que se basa la presente invención consistía por lo tanto en utilizar el carbonato cíclico producido como producto secundario para la preparación de polieterpolioles. Preferentemente, los polieterpolioles que pueden obtenerse de este modo serán adecuados para la preparación de poliuretanos, en particular de espumas blandas de poliuretano.

Este objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de polieterpolioles mediante adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H, caracterizado porque al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II)



en la que

R¹ significa alquileo C₂ a C₂₄ lineal o ramificado, que opcionalmente puede estar interrumpido y puede estar sustituido con heteroátomos tales como O, S o N, preferentemente CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃),

R² significa alquileo C₂ a C₂₄ lineal o ramificado, que opcionalmente puede estar interrumpido y puede estar sustituido con heteroátomos tales como O, S o N, preferentemente CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃), y
 R³ significa H, alquilo C₁ a C₂₄ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃ a C₂₄, arilo C₄ a C₂₄, aralquilo C₅ a C₂₄, alqueno C₂ a C₂₄, alquino C₂ a C₂₄, que en cada caso opcionalmente pueden estar interrumpidos con heteroátomos tales como O, S o N y/o en cada caso pueden estar sustituidos con alquilo, arilo y/o hidroxilo, preferentemente H,

y en la que R¹ a R³ pueden ser idénticos o distintos entre sí, se emplea como compuesto iniciador con funcionalidad H.

El uso de la palabra *un/una* en relación con magnitudes contables ha de entenderse en este caso y en adelante solo entonces como numeral cuando esto se desprende del contexto (por ejemplo mediante la formulación “*exactamente un/una*”). Por lo demás, expresiones tales como “un óxido de alquileo”, “un uretano-alcohol” etc. abarcan siempre también aquellas formas de realización en las que se emplean dos o más óxidos de alquileo, dos o más uretano-alcoholes etc.

A continuación se explica en detalle la invención. A este respecto, pueden combinarse entre sí aleatoriamente distintas formas de realización, siempre que para el experto no quede claro lo contrario a partir del contexto.

Preferentemente, los uretano-alcoholes de fórmula (II) pueden obtenerse mediante la reacción de carbonatos cíclicos de aminoalcoholes. Por aminoalcoholes se entienden en el sentido de la invención compuestos que presentan al menos un grupo amino y al menos un grupo OH. Como carbonatos cíclicos se emplean a este respecto preferentemente aquellos que se forman con la copolimerización de óxidos de alquileo con CO₂ como productos secundarios, por ejemplo estos son carbonato de propileno (cPC) y carbonato de etileno (cEC).

Como aminoalcoholes se emplean preferentemente aquellos que presentan grupos amino primario o secundario, preferentemente grupos amino primario, de manera especialmente preferente como aminoalcohol se emplea etanolamina o isopropanolamina.

Preferentemente, los uretano-alcoholes de fórmula (II) pueden obtenerse mediante reacción de carbonato de propileno y/o carbonato de etileno con aminoalcoholes de acuerdo con la fórmula (III),



en la que R² y R³ tienen el significado mencionado anteriormente.

De manera especialmente preferente, los uretano-alcoholes de fórmula (II) pueden obtenerse mediante reacción de carbonato de propileno y/o carbonato de etileno con al menos una amina seleccionada del grupo que consiste en etanolamina, dietanolamina, (N-metil)-etanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina y propanolamina.

La reacción de los carbonatos cíclicos con los aminoalcoholes tiene lugar preferentemente a de 40 a 80 °C, de manera especialmente preferente a de 55 a 65 °C. El tiempo de reacción es de preferentemente 5 a 40 h, de manera especialmente preferente de 10 a 30 h.

En una forma de realización especialmente ventajosa se emplea el carbonato cíclico en exceso. Preferentemente, la relación molar de carbonato cíclico con respecto a aminoalcohol asciende a de 1,05 a 3, de manera especialmente preferente de 1,1 a 2, de manera muy especialmente preferente de 1,2 a 1,6. El carbonato cíclico en exceso puede o bien retirarse directamente después de la síntesis del uretano-alcohol mediante, por ejemplo, evaporación en capa fina, o puede dejarse en el uretano-alcohol y emplearse en la preparación de polieterpoliol. En el segundo caso mencionado, el carbonato cíclico en exceso se retira del producto después de la preparación de polieterpoliol.

Junto a los uretano-alcoholes, en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse adicionalmente también compuestos iniciadores con funcionalidad H sin grupos uretano, que se describen a continuación. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H adecuada (“iniciador”) pueden emplearse 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 para el uso de un iniciador con una baja masa molar es una clara ventaja frente al uso de los iniciadores oligoméricos, que se producen por medio de una oxialquilación previa. En particular se consigue una rentabilidad que se permite omitiendo un procedimiento de oxialquilación separado.

Grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son por ejemplo -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, se prefieren -OH y -NH₂, de manera especialmente se prefiere -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona por ejemplo uno o varios compuestos del grupo que consiste en alcoholes mono- o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos modificados químicamente de ácidos grasos, y ésteres de ácido alquil C₁-C₂₄-graso, que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula. A modo

de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácido alquil C₁-C₂₄-graso, que contienen de media al menos 2 grupos OH por molécula, se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), los tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), los tipos Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y los tipos Soyol®TM (empresa USSC Co.).

5 Como sustancias iniciadoras monofuncionales pueden emplearse 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-butanol, 3-metil-1-butanol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se mencionan: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

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

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los polieterpolioles, que presentan un peso molecular M_n en el intervalo de 18 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Se prefieren polieterpolioles que se forman a partir de unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con un porcentaje del 35 al 100% de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con un porcentaje del 50 al 100% de unidades de óxido de propileno. En este caso puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros de bloque o alternantes de óxido de etileno y óxido de propileno. En particular se emplean polieterpolioles que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención que se describe en el presente documento. Estos polieterpolioles empleados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan previamente para ello en una etapa de reacción separada.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede seleccionarse también de la clase de sustancias de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se emplean al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente los poliesterpolioles se componen de unidades ácido y alcohol alternantes. Como componentes ácidos se emplean por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adipico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes de alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si como componente de alcohol se emplean polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxiados, entonces se obtienen poliestereterpolioles, que pueden servir a su vez como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles.

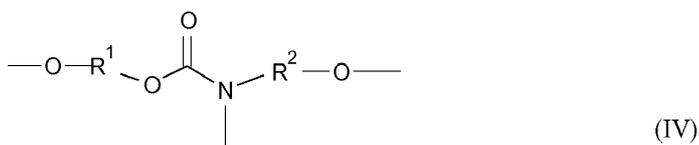
Además, pueden emplearse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H policarbonatodiolos que se preparan por ejemplo mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos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

En otra forma de realización de la invención, los polietercarbonatopolioles pueden emplearse como sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H 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 con funcionalidad H se emplean o bien individualmente o bien como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropan-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y polieterpolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

Otro objeto de la invención son polieterpolioles que contienen una unidad estructural de fórmula (IV),



en la que R^1 y R^2 tienen el significado mencionado anteriormente. Preferentemente, los polieterpolioles de acuerdo con la invención contienen exactamente una única unidad estructural de fórmula (IV) por molécula de polieterpoliol.

5 Los polieterpolioles de acuerdo con la invención presentan preferentemente un índice de OH de 3 a 400 mg de KOH /g, de manera especialmente preferente 10 a 200 mg de KOH/g.

Además, los polieterpolioles de acuerdo con la invención presentan una funcionalidad de 2,0 a 3,0, preferentemente de 2,5 a 2,95.

10 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de polieterpolioles mediante adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H, caracterizado porque al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) se emplea como compuesto iniciador con funcionalidad H y tiene lugar la adición en presencia de al menos un catalizador de cianuro de metal doble (también denominado catalizador de DMC).

15 Catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención 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 de DMC, que se describen por ejemplo en los documentos US-A-5.470.813, EP-A-0 700 949, EP-A-0 743 093, EP-A-0 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta en la polimerización de óxidos de alquileo y dado el caso la copolimerización de óxidos de alquileo con comonómeros adecuados tales como por ejemplo lactonas, anhídridos de ácido carboxílico cíclicos, lactidas, carbonatos cíclicos o dióxido de carbono y permiten la preparación de polioles poliméricos a concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que ya no es necesaria en general una separación del catalizador del producto acabado. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC altamente activos que se describen en el documento EP-A-0 700 949, que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de zinc) y un ligando complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol) contienen también un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

25 Es también posible emplear los catalizadores de DMC alcalinos divulgados en el documento WO 2011/144523.

Las sales de metal libres de cianuro adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (V),



en la que

30 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 M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

X representa 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;

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

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

o las sales de metal libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VI),



en la que

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

X representa 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 X = sulfato, carbonato u oxalatos y

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

o sales de metal libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VII),



en la que

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

X representa 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 X = sulfato, carbonato u oxalato y

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

o sales de metal libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (VIII),



en la que

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

10 X representa 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;

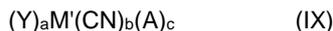
t es 3, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

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

15 Ejemplos de sales de metal libres de cianuro adecuadas son cloruro de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). Pueden emplearse también mezclas de distintas sales de metal.

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

20



en la que

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

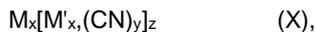
25 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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

30 a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores para a, b y c se seleccionan de modo que se da la electroneutralidad de la sal de cianuro de metal; 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 de metal adecuadas son hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato(III) de litio.

35 Los compuestos de cianuro de metal doble preferidos, que están contenidos en los catalizadores de DMC, son compuestos de fórmula general (X)



en la que M es tal como en la fórmula (V) a (VIII) y

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

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

Preferentemente

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

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

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

Ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados son hexacianocobaltato(III) de zinc, hexacianoiridato(III) de zinc, hexacianoferrato(III) de zinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto (II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados se desprenden por ejemplo del documento US-A 5158922 (columna 8, líneas 29 - 66). De manera especialmente preferente se usa hexacianocobaltato(III) de zinc.

50 Los ligandos complejos orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se divulgan por ejemplo en el documento US-A-5,158,922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), los documentos US-A-3.404.109,

US-A-3.829.505, US-A-3.941.849, EP-A-0 700 949, EP-A-0 761 708, JP-A-4145123, US-A-5470813, EP-A-0 743 093 y WO-A-97/40086). Por ejemplo se emplean como ligandos complejos orgánicos 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. Ligandos complejos orgánicos preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Ligandos complejos orgánicos especialmente preferidos son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-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 tales como también grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butil éter, dietilenglicol-mono-terc-butil éter, tripropilenglicol-mono-metil éter y 3-metil-3-oxetan-metanol). Ligandos complejos orgánicos sumamente preferidos se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butil éter y 3-metil-3-oxetan-metanol.

Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores de DMC se emplean uno o varios componente(s) complejantes de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol sorbitano, polialquilenglicolglícidil éter, 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), polivinilmetil éteres, polivinilmetil éteres, 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 de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidil éteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxilados, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturado o compuestos iónicos superficialmente activos o tensioactivos.

Preferentemente, en la preparación de los catalizadores de DMC en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal de metal (por ejemplo cloruro de zinc), empleadas en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles) con respecto a sal de cianuro de metal, (es decir, al menos una relación molar de sal de metal libre de cianuro con respecto a sal de cianuro de metal de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro de metal (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar en presencia del ligando complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), de modo que se forma una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de zinc), agua, sal de metal libre de cianuro en exceso, y los ligandos complejos orgánicos. El ligando complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal de metal libre de cianuro y/o de la sal de cianuro de metal, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ser ventajoso mezclar con agitación fuerte las soluciones acuosas de la sal de metal libre de cianuro y de la sal de cianuro de metal y los ligandos complejos orgánicos. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación con un componente complejante adicional. El componente complejante se emplea a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligandos complejos orgánicos. Un procedimiento preferido para la realización de la primera etapa (es decir la preparación de la suspensión) tiene lugar con el uso de una boquilla de mezcla, de manera especialmente preferente con el uso de un dispersor de chorro tal como se describe en el documento WO-A-01/39883.

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

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

Opcionalmente, en la tercera etapa se añaden a la solución acuosa de lavado un componente complejante adicional, 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. Para ello puede repetirse por ejemplo el primer paso de lavado. Se prefiere en cambio, para pasos de lavado adicionales, no usar soluciones acuosas, por ejemplo una mezcla de ligando complejo orgánico y otros componentes complejantes.

El sólido aislado y opcionalmente lavado se seca a continuación, opcionalmente tras pulverización, a temperaturas de en general 20 - 100 °C y a presiones de en general 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar).

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

La concentración de catalizador de DMC empleado asciende a de 5,0 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 10 ppm a 900 ppm y de manera especialmente preferente de 20 ppm a 800 ppm, con respecto a la masa del polieterpolioli que va a prepararse. En función del perfil de requisitos de la aplicación posterior, el catalizador de DMC puede dejarse en el producto o separarse (parcialmente). La separación (parcial) del catalizador de DMC puede tener lugar por ejemplo mediante tratamiento con adsorbentes. Procedimientos para la separación de catalizadores de DMC se describen por ejemplo en los documentos US-A-4.987.271, DE-A-3132258, EP-A-0 406 440, US-A-5.391.722, US-A-5.099.075, US-A-4.721.818, US-A-4.877.906 y EP-A-0 385 619.

Los óxidos de alquileo adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención tienen de 2 a 24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2 a 24 átomos de carbono se trata preferentemente de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 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 con uno o varios óxidos de alquileo como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos con óxido de alquileo, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos con óxido de alquileo, epiclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol tales como por ejemplo metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, alilglicidil éter, así como alquiloxisilanos con funcionalidad óxido de alquileo tales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropilpropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente como óxido de alquileo al menos se emplea un óxido de alquileo seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno y óxido de propileno.

Otros monómeros copolimerizables con óxidos de alquileo de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención con catálisis de DMC son todos los compuestos cíclicos que contienen oxígeno, en particular lactonas, lactidas, anhídridos de ácido carboxílico cíclicos alifáticos y aromáticos y carbonatos cíclicos. Su uso se describe en los documentos US-A-3.538.043, US-A-4.500.704, US-A-5.032.671, US-A-6.646.100, EP-A-0 222 453 y WO-A-2008/013731.

En adelante se describen de forma detallada varias variantes para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención. La descripción es únicamente a modo de ejemplo y no ha de entenderse como limitante de la presente invención.

En una forma de realización preferida de la invención (variante A) se disponen previamente en primer lugar al menos un uretano-alcohol de fórmula (II) y el catalizador de cianuro de metal doble y a continuación se agrega el óxido de alquileo.

Variante A) ("Modo de proceder semicontinuo"):

En la variante A) del procedimiento de acuerdo con la invención se dispone previamente en primer lugar al menos un uretano-alcohol de fórmula (II) con el catalizador de DMC en un reactor / sistema de reactor. Al uretano-alcohol pueden añadirse dado el caso antes de la puesta en contacto con el catalizador de DMC pequeñas cantidades de un ácido mineral inorgánico, preferentemente ácido fosfórico, tal como se describe en los documentos de solicitud WO-A-99/14258 y EP-A-1 577 334, para neutralizar posibles trazas de base en el uretano-alcohol, o para hacer generalmente estable el proceso de producción. Tras calentar hasta temperaturas de 50 °C a 160 °C, preferentemente de 60 °C a 140 °C, de manera muy especialmente preferente de 70 °C a 140 °C se lava con agitación el contenido del reactor en una variante de procedimiento preferida con gas inerte a lo largo de un periodo de tiempo de preferentemente 10 a 60 min. Al lavar con gas inerte se retiran los constituyentes volátiles, tales como por ejemplo trazas de agua, con la introducción de gases inertes en la fase líquida con vacío aplicado al mismo tiempo, a una presión absoluta de 5 mbar a 500 mbar. Tras la dosificación de normalmente el 5 % en peso al 20 % en peso de uno o varios óxidos de alquileo, con respecto a la cantidad de uretano-alcohol dispuesto previamente, se activa el catalizador de DMC. La adición de uno o varios óxidos de alquileo puede tener lugar antes, durante o después del calentamiento del contenido del reactor hasta temperaturas de 50 °C a 160 °C, preferentemente de 60 °C a 140 °C, de manera muy especialmente preferente de 70 °C a 140 °C; esta tiene lugar preferentemente después del lavado. La activación del catalizador se aprecia por una caída acelerada de la presión del reactor, mediante lo cual se indica el comienzo de la conversión del óxido de alquileo. A la mezcla de reacción puede añadirse entonces de forma continua la cantidad deseada de óxido de alquileo o mezcla de óxido de alquileo, seleccionándose una temperatura de reacción de 20 °C a 200 °C, preferentemente de 50 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 70 °C a 150 °C, de manera muy especialmente preferente de 80 °C a 140 °C. La temperatura de reacción es en muchos casos idéntica a la temperatura de activación, pero esta puede cambiarse también después de haber tenido lugar la activación del catalizador, por ejemplo para no cargar térmicamente demasiado compuestos iniciadores sensibles. Con frecuencia, la activación del catalizador tiene lugar ya tan rápido que puede suprimirse la dosificación de una cantidad separada de óxido de alquileo para la activación del catalizador y puede comenzarse directamente, opcionalmente en primer lugar con una tasa de dosificación reducida, con la dosificación continua de uno o varios óxidos de alquileo. También puede variarse la temperatura de reacción durante toda la fase de dosificación de óxido de alquileo dentro de los límites descritos. Así mismo, los óxidos de alquileo pueden añadirse de diferente manera al reactor: Es posible una dosificación a la fase gaseosa o directamente a la fase líquida, por ejemplo a través de un tubo de inmersión o un anillo de distribución que se encuentra en las proximidades del fondo del reactor en una zona mezclada adecuadamente. En los procesos catalizados con DMC, la dosificación a la fase líquida es con frecuencia la variante preferida. El uno o varios óxido(s) de alquileo se añadirán al reactor de forma continua de tal manera que no se superen los límites de presión técnicos de seguridad del sistema de reactor usado. En particular en el caso de la codosificación de mezclas de óxido de alquileo que contienen óxido de etileno u óxido de etileno puro ha de tenerse en cuenta que se mantiene una presión parcial de gas inerte suficiente en el reactor durante la fase de arranque y de dosificación. Esta puede ajustarse por ejemplo

mediante gases nobles o nitrógeno. En el caso de la dosificación a la fase líquida, las unidades de dosificación estarán diseñadas de manera autovaciante, por ejemplo mediante colocación de orificios de dosificación en el lado inferior del anillo de distribución. En general mediante medidas instrumentales, por ejemplo mediante el montaje de clapetas de retención, puede impedirse un reflujo de medio de reacción a la unidad de dosificación y depósitos de educto. Si se dosifica una mezcla de óxido de alquileno, los óxidos de alquileno respectivos pueden alimentarse al reactor por separado o como mezcla. Una premezcla de los óxidos de alquileno entre sí puede conseguirse por ejemplo mediante una unidad de mezclado que se encuentra en el tramo de dosificación común ("*inline-blending*"). Ha dado buen resultado también dosificar individualmente o premezclados los óxidos de alquileno en el lado de presión de bombeo a un circuito de bombeo guiado por ejemplo a través de uno o varios intercambiadores de calor. Para el mezclado adecuado con el medio de reacción es entonces ventajoso integrar una unidad de mezclado de alta cizalladura en la corriente de óxido de alquileno / medio de reacción. La temperatura de la reacción de adición exotérmica de apertura de anillo se mantiene mediante enfriamiento hasta el nivel deseado. De acuerdo con el estado de la técnica, para el diseño de reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, pág. 167 y siguientes, 5ª Ed., 1992) un enfriamiento de este tipo tiene lugar en general a través de la pared del reactor (por ejemplo doble camisa, serpentín semitubular) así como por medio de superficies de intercambiador de calor dispuestos en el interior del reactor y/o en el exterior del circuito de bombeo, por ejemplo en serpentines de refrigeración, bujías de refrigeración, intercambiadores de calor de placas, de haz de tubos o de mezclador. Estos se diseñarán de modo que también al inicio de la fase de dosificación, es decir con un pequeño nivel, pueda refrigerarse de manera efectiva.

En general, en todas las fases de reacción se proporcionará, mediante el diseño y el uso de unidades de agitación comercialmente disponibles, un mezclado adecuado del contenido del reactor, siendo adecuados en este caso en particular agitadores dispuestos en una o varias etapas o tipos de agitador que actúan en una gran superficie a lo largo del nivel de llenado, tal como por ejemplo agitadores de bastidor, (véase por ejemplo Handbuch Apparate; Vulkan-Verlag Essen, 1ª Ed. (1990), pág. 188 - 208). En este sentido es técnicamente relevante especialmente un rendimiento de mezcla específico introducido en el agente a través de todo el contenido del reactor, que se encuentra en general en el intervalo de 0,2 W/l a 5 W/l, con respecto al volumen del reactor, con entradas de potencia locales correspondientemente mayores en la zona de los órganos de agitación y dado el caso a niveles de llenado más bajos. Para conseguir un efecto de agitación óptimo, pueden disponerse en el reactor, de acuerdo con el estado de la técnica general, combinaciones de placas de desviación (por ejemplo placas de desviación planas o tubulares) y serpentines de refrigeración (o bujías de refrigeración), que pueden extenderse también por el fondo del recipiente. El rendimiento de agitación de la unidad de mezclado puede variarse durante la fase de dosificación también en función del nivel de llenado, para garantizar en fases de reacción críticas una entrada de energía especialmente alta. Preferentemente se emplean órganos de agitación con habituales del fondo. Así mismo, la geometría del agitador deberá contribuir a la disminución de la espumación de los productos de reacción. La espumación de mezclas de reacción puede observarse por ejemplo tras el final de la fase de dosificación y reacción posterior, cuando los óxidos de alquileno residuales se retiran adicionalmente a vacío a presiones absolutas en el intervalo de 1 mbar a 500 mbar. Para tales casos han resultado ser adecuados órganos de agitación que consiguen un mezclado continuo de la superficie de líquido. En función del requisito, el árbol de agitación presenta un soporte de fondo y opcionalmente otros soportes de apoyo en el recipiente. El funcionamiento del árbol de agitación puede tener lugar a este respecto desde arriba o desde abajo (con disposición céntrica o excéntrica del árbol).

Como alternativa es también posible conseguir el mezclado necesario exclusivamente por medio de un circuito de bombeo guiado a través de un intercambiador de calor o accionar este adicionalmente con respecto a la unidad de agitación como componente de mezclado adicional, bombeándose el contenido del reactor según sea necesario (normalmente de 1 a 50 veces por hora). La energía de mezclado específica introducida por medio de bombeo, por ejemplo a través de un intercambiador de calor exterior a través del mismo o con la recirculación al reactor a través de una boquilla o inyector se eleva igualmente hasta valores de media de 0,2 a 5 W/l, refiriéndose estos al volumen de líquido que se encuentra en el reactor y el circuito de bombeo al final de la fase de reacción.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, son adecuados los más diversos tipos de reactor. Preferentemente se emplean recipientes cilíndricos que tienen una relación de altura / diámetro de 1,0 : 1 a 10:1. Como fondos de reactor se tienen en cuenta por ejemplo fondos esféricos, fondos abovedados, fondos planos, o fondos cónicos.

Tras finalizar la dosificación del uno o varios óxidos de alquileno puede seguir una fase de reacción posterior, en la que reacciona el óxido de alquileno restante. El final de esta fase de reacción posterior se ha alcanzado cuando no puede determinarse una caída de presión adicional en el recipiente de reacción. Las trazas de óxidos de alquileno sin reaccionar pueden retirarse tras la fase de reacción opcionalmente a vacío a una presión absoluta de 1 mbar a 500 mbar o mediante lavado. Mediante lavado se retiran los constituyentes líquidos, tales como por ejemplo óxidos de alquileno (residuales), con introducción de gases inertes o vapor de agua en la fase líquida con vacío aplicado al mismo tiempo (por ejemplo mediante paso de gas inerte a una presión absoluta de 5 mbar a 500 mbar). La eliminación de constituyentes volátiles, tales como por ejemplo óxidos de alquileno sin reaccionar, o bien a vacío o bien mediante lavado, tiene lugar a temperaturas de 20 °C a 200 °C, preferentemente a de 50 °C a 160 °C y preferentemente con agitación. Tales procesos de lavado pueden llevarse a cabo también en las denominadas columnas de lavado, en las que se conducen contra la corriente de producto una corriente de gas inerte o vapor de agua. Preferentemente, el lavado se lleva a cabo con gases inertes en ausencia de vapor de agua.

Tras alcanzar una presión constante o tras retirar los constituyentes volátiles mediante vacío y/o lavado, puede

dejarse salir del reactor el producto obtenido de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Un rasgo característico de los catalizadores de DMC es su marcada sensibilidad contra altas concentraciones de grupos hidroxilo, que se provocan en los procedimientos a escala industrial habituales para la preparación de polieterpoliol por ejemplo mediante altos porcentajes de iniciadores, presentes al comienzo de la reacción en la mezcla de reacción, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, sorbitol o sacarosa, e impurezas polares de la mezcla de reacción o del iniciador o de los iniciadores. Los catalizadores de no pueden convertirse entonces durante la fase de inicio de la reacción en la forma activa de polimerización. Las impurezas pueden ser por ejemplo agua, compuestos con un alto número de grupos hidroxilo en estrecha proximidad tales como hidratos de carbono y derivados de hidrato de carbono o compuestos con grupos básicos tales como por ejemplo aminas. Para el procedimiento de acuerdo con la invención es de especial importancia que también sustancias con grupos uretano adyacentes a grupos hidroxilo repercutan desventajosamente en la actividad del catalizador. No obstante, para poder someter a reacciones de adición de óxido de alquileo catalizadas con DMC a iniciadores con altas concentraciones de grupos OH, o iniciadores con impurezas que pueden considerarse venenos de catalizador o iniciadores con constelaciones de grupos funcionales que influyen de manera desventajosa en la actividad de catalizador, debe bajarse la concentración de grupos hidroxilo, reducirse la concentración de iniciador, o hacerse inocuos los venenos de catalizador. Para ello, por ejemplo a partir de estos compuestos iniciadores por medio de catálisis básica, pueden producirse en primer lugar prepolímeros que entonces, tras tratamiento por medio de catálisis con DMC, se convierten en los productos de adición de óxido de alquileo deseados de alta masa molar. En este modo de proceder es desventajoso que tales prepolímeros obtenidos por medio de catálisis básica deban tratarse muy cuidadosamente para descartar la desactivación del catalizador de DMC por las trazas de catalizador básicas arrastradas a través de los prepolímeros.

Estas desventajas pueden superarse mediante el procedimiento de la dosificación de iniciador continua, que se divulga en el documento WO-A-97/29146. En este sentido no se disponen previamente compuestos críticos en el reactor, sino que se alimentan de forma continua junto con los óxidos de alquileo al reactor durante la reacción. Como medio iniciador, o como los denominados polioles iniciadores con funcionalidad H **S-I** para la reacción, pueden disponerse previamente en este procedimiento productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con funcionalidad H, por ejemplo también aquellos sin grupos uretano. Es también posible el uso del polieterpoliol preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, que se había preparado por separado previamente, como medio iniciador (S-I). Se suprime con ello la necesidad de tener que preparar por separado en primer lugar prepolímeros adecuados para adiciones de óxido de alquileo adicionales en primer lugar.

Variante B) ("Modo de proceder CAOS-semicontinuo"):

En la variante B) del procedimiento de acuerdo con la invención se disponen previamente un poliol iniciador con funcionalidad H **S-I** y el catalizador de DMC en el sistema de reactor, y al menos un uretano-alcohol de fórmula (II) se alimenta de forma continua junto con uno o varios óxidos de alquileo. Como poliol iniciador con funcionalidad H **S-I** para esta variante son adecuados productos de adición de óxido de alquileo tales como por ejemplo polieterpolioles, policarbonatopolioles, poliester carbonatopolioles o poliester carbonatopolioles, en cada caso por ejemplo con índices de OH en el intervalo de 3,0 mg de KOH/g a 1000 mg de KOH/g, preferentemente de 3,0 mg de KOH/g a 300 mg de KOH/g, y / o un polieterpoliol preparado por separado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente se emplea como poliol iniciador con funcionalidad H **S-I** un polieterpoliol preparado por separado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Preferentemente, la dosificación del al menos un uretano-alcohol y los uno o varios óxido de alquileo / óxidos de alquileo se finaliza al mismo tiempo, o el uretano-alcohol y una primera cantidad parcial de uno o varios óxido(s) de alquileo se dosifican conjuntamente en primer lugar y a continuación la segunda cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo, correspondiendo la suma de la primera y segunda cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileo a la cantidad total de los uno o varios óxidos de alquileo empleados. La primera cantidad parcial asciende preferentemente a del 60 % en peso al 98 % en peso y la segunda cantidad parcial asciende a del 40 % en peso al 2 % en peso de la cantidad que va a dosificarse en total de uno o varios óxidos de alquileo. Si la composición de la corriente de dosificación de óxido de alquileo se varía tras finalizar la dosificación del uretano-alcohol, pueden prepararse también, según la variante de procedimiento B), productos con estructuras multibloque. Tras la dosificación de los reactivos puede seguir una fase de reacción posterior, en la que puede cuantificarse el consumo de óxido de alquileo controlando la presión. Tras alcanzar una presión constante puede dejarse salir el producto, opcionalmente tras aplicación de vacío o mediante lavado para la eliminación de óxidos de alquileo sin reaccionar, tal como se describió anteriormente.

Como alternativa, es posible de acuerdo con la variante B del procedimiento de acuerdo con la invención también, además del uretano-alcohol también emplear los compuestos iniciadores con funcionalidad H descritos anteriormente, que no son uretano-alcoholes, de forma continua junto con uno o varios óxidos de alquileo.

Variante C ("Modo de proceder CAOS-continuo"):

En una forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención (variante C), se dispone previamente un poliol iniciador con funcionalidad H **S-I** y una cantidad parcial del catalizador de cianuro de metal doble, y entonces se alimenta de forma continua al menos un uretano-alcohol de fórmula (II), así como catalizador de cianuro de metal doble adicional junto con el óxido de alquileo, retirándose el polieterpoliol generado en este caso de forma continua del sistema de reactor tras un tiempo de permanencia medio predeterminable.

En la variante C) del procedimiento de acuerdo con la invención se preparan los polieterpolioles de manera completamente continua. Un procedimiento completamente continuo para la preparación de productos de adición de óxido de alquileo se describe fundamentalmente en el documento WO-A-98/03571. El modo de proceder que se divulga en ese documento puede emplearse para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención. En esta variante, se alimentan de forma continua junto a uno o varios óxidos de alquileo y al menos un uretano-alcohol también el catalizador de DMC al reactor o un sistema de reactor en condiciones de alcoxilación y el polieterpoliol se alimenta de forma continua al reactor o al sistema de reactor tras un tiempo de permanencia medio predeterminable. Para arrancar un proceso completamente continuo de este tipo se dispone previamente un poliol iniciador **S-I** y una cantidad parcial del catalizador de DMC. Como poliol iniciador **S-I** para la variante C) del procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados productos de adición de óxido de alquileo tales como por ejemplo polieterpolioles, policarbonatopolioles, poliestercarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles por ejemplo con índices de OH en el intervalo de 3,0 mg de KOH/g a 1000 mg de KOH/g, preferentemente de 3,0 mg de KOH/g a 300 mg de KOH/g, y/o polieterpoliol preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, que se preparó por separado previamente. Preferentemente, se emplea polieterpoliol preparado de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención, que se preparó por separado previamente, como poliol iniciador en la variante C del procedimiento de acuerdo con la invención.

Por ejemplo, el reactor se hace funcionar de modo que este está totalmente lleno con la mezcla de reacción (modo de proceder "Liquid Full").

Pueden seguir etapas de reacción posterior continuas, por ejemplo en una cascada de reactores o en un reactor tubular. Los constituyentes volátiles pueden retirarse a vacío y/o mediante lavado, tal como se describió anteriormente.

Por ejemplo, en una etapa posterior, la mezcla de reacción retirada de forma continua, que contiene en general un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo, puede transferirse a un reactor posterior, en el que, por medio de una reacción posterior se reduce el contenido en óxido de alquileo libre hasta menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción. Como reactor posterior puede servir por ejemplo un reactor tubular, un reactor en bucle o un tanque agitador. Preferentemente, la presión en este reactor posterior se encuentra a la misma presión que en el aparato de reacción, en el que se lleva a cabo la etapa de reacción precedente de la adición de los óxidos de alquileo a uretano-alcohol. La temperatura en el reactor posterior es preferentemente de 50 a 150°C y de manera especialmente preferente de 80 a 140°C.

En formas de realización especialmente preferidas de las variantes B y C del procedimiento de acuerdo con la invención, se emplea como poliol iniciador S-I un polieterpoliol de acuerdo con la invención o un polieterpoliol que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es un polieterpoliol que puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Los índices de OH de los polieterpolioles obtenidos presentan preferentemente valores de 3 mg de KOH/g a 400 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 10 mg de KOH/g a 200 mg de KOH/g, de manera muy especialmente preferente de 20 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g. Esto es válido independientemente de la variante de procedimiento empleada (A, B o C).

Por masa molar equivalente se entenderá la masa total dividida entre el número de átomos de hidrógeno activos del material que contiene átomos de hidrógeno activos. En el caso de materiales que contienen grupos hidroxí, se encuentra en la siguiente relación con el índice de OH:

$$\text{Masa molar equivalente} = 56100 / \text{índice de OH [mg de KOH/g]}$$

A los polieterpolioles que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse opcionalmente agentes antiensucimiento tales como por ejemplo antioxidantes.

La presente invención se refiere así mismo al uso de un polieterpoliol de acuerdo con la invención para la preparación de un polímero de poliuretano, preferentemente de una espuma blanda de poliuretano, de manera especialmente preferente de una espuma de bloque blanda de poliuretano o de una espuma moldeada blanda de poliuretano.

Otro objeto de la invención es un polímero de poliuretano, preferentemente una espuma blanda de poliuretano, de manera especialmente preferente una espuma de bloque blanda de poliuretano o una espuma moldeada blanda de poliuretano, que pueden obtenerse mediante reacción de un poliisocianato con un polieterpoliol de acuerdo con la invención de acuerdo con un procedimiento habitual para el experto con ayuda de aditivos habituales tales como por ejemplo activadores, estabilizadores, agentes expansivos, reticulantes, extensores de cadena y/o materiales de relleno así como dado el caso otros polieterpolioles, poliesterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles y/o polioles que contienen materiales de relleno (polioles poliméricos, dispersiones de poliurea, etc.). Poliisocianatos adecuados son poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal como se describen por ejemplo por W. Siefken en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo aquellos de fórmula (XI),



en la que

n = 2 - 4, preferentemente 2 - 3,

y

5 Q significa un resto hidrocarburo alifático con 2 - 18, preferentemente 6 - 10 átomos de C, un resto hidrocarburo cicloalifático con 4 - 15, preferentemente 6 - 13 átomos de C o un resto hidrocarburo aralifático con 8 - 15, preferentemente 8 - 13 átomos de C.

10 Por ejemplo se trata de aquellos poliisocianatos, tal como se describen en el documento EP 0 007 502 A1, páginas 7 - 8. Preferentemente, por regla general, los poliisocianatos fácilmente accesibles industrialmente, por ejemplo el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como cualquier mezcla de estos isómeros ("TDI"); polifenilpolimetilenoisocianatos, tal como se preparan mediante condensación de anilina-formaldehído y posterior fosgenación ("MDI bruto") y poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos urea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados"), en particular aquellos poliisocianatos modificados, que se derivan del 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato o del 4,4'- y/o 2,4'-difenilmetanodiisocianato. Los poliisocianatos que contienen grupos uretano (prepolímeros) pueden ser por ejemplo productos de reacción de los poliisocianatos con poliéster-poliol o también cualquier otro poliol (por ejemplo polieterpoliols convencionales). Preferentemente, como poliisocianato se selecciona al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilenoisocianato ("MDI polinuclear"), de manera especialmente preferente, como poliisocianato se emplea una mezcla que contiene 4,4'-difenilmetanodiisocianato y 2,4'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilenoisocianato.

20 Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente, para la preparación de los polímeros de poliuretano pueden usarse adicionalmente también polieterpoliols convencionales. Por polieterpoliols convencionales en el sentido de la invención se entienden compuestos que son productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff. Ejemplos de polieterpoliols de este tipo son conocidos por el experto. Estos pueden presentar un índice de hidroxilo de acuerdo con la norma DIN 53240 de 25 $\geq 3,0$ mg de KOH/g a ≤ 1000 mg de KOH/g, preferentemente de $\geq 5,0$ mg de KOH/g a ≤ 600 mg de KOH/g. Los compuestos iniciadores empleados para la preparación de los polieterpoliols convencionales con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff presentan, en la mayoría de los casos, funcionalidades de 2 a 8. Los compuestos iniciadores pueden ser hidroxifuncionales y / o aminofuncionales. Ejemplos de compuestos iniciadores hidroxifuncionales son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilpropano, 30 trietanolamina, pentaeritrol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, brencatequina, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol o melamina o urea. Ejemplos de compuestos iniciadores aminofuncionales son amoniaco, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, los isómeros de la toluidina, los 35 isómeros del diaminotolueno, los isómeros del diaminodifenilmetano y productos de más núcleos que se producen durante la condensación de anilina con formaldehído para dar diaminodifenilmetano.

Óxidos de alquileo adecuados para los polieterpoliols convencionales son por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno u óxido de 2,3-butileno y óxido de estireno. Preferentemente se alimentan óxido de 40 propileno y óxido de etileno a la mezcla de reacción individualmente, en mezcla o uno tras otro. Si los óxidos de alquileo se dosifican uno tras otro, entonces los productos preparados contienen cadenas de poliéter con estructuras de bloque. Los productos con bloques terminales de óxido de etileno se caracterizan por ejemplo por concentraciones elevadas de grupos de extremo primarios, que confieren a los sistemas una reactividad de isocianato ventajosa.

45 La preparación de los polieterpoliols convencionales puede tener lugar catalizada con base, por ejemplo a través de catálisis de hidróxido de metal alcalino o amina, catalizada con cianuro de metal doble o catalizada con ácido de Lewis o de Brønsted.

Además de los polieterpoliols convencionales mencionados anteriormente, para la preparación de los polímeros de poliuretano pueden usarse adicionalmente o como alternativa también poliésterpoliols. Los poliésterpoliols adecuados presentan preferentemente índices de OH en el intervalo de 6 a 800 mg de KOH/g y pueden prepararse 50 por ejemplo a partir de ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholen polihidroxilados, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono de acuerdo con procedimientos conocidos. En lugar de los ácidos carboxílicos polifuncionales pueden emplearse también sus derivados, tales como por ejemplo cloruros o anhídridos de ácido.

55 **Ejemplos:**

Métodos de medición:

Los índices de OH determinados experimentalmente se determinaron de acuerdo con las instrucciones de la norma DIN 53240. Los índices de amina (índice de NH) se determinaron de acuerdo con las instrucciones de la norma DIN

53176.

Las viscosidades se determinaron por medio de viscosímetro de rotación (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) de acuerdo con las instrucciones de la norma DIN 53018.

5 La determinación de la funcionalidad del iniciador en el polieterpoliol acabado se llevó a cabo por medio de RMN de ^{13}C (empresa Bruker, Advance 400, 400 MHz; tiempo de espera d1: 4s, 6000 exploraciones). La muestra se disolvió en cada caso en acetona-D₆ deuterada con adición de acetilacetato de cromo(III). La concentración de la solución era de 500 mg/ml.

10 Las resonancias relevantes en la RMN de ^{13}C (con respecto a $\text{CHCl}_3 = 7,24$ ppm) son las siguientes: se evalúan las señales de carbono de los átomos de C unidos directamente al nitrógeno (grupos metileno, grupo metino) del iniciador:

| | |
|----------------------|---------------------------------------|
| Inicio bifuncional: | de 40,4 ppm a 40,0 ppm (un carbono) |
| Inicio trifuncional: | de 42,2 ppm a 40,5 ppm (dos carbonos) |

Inicio bifuncional significa que solo se alcoxilan los grupos OH del compuesto iniciador de uretano-alcohol. Inicio trifuncional significa que se alcoxilan los grupos OH así como el grupo NH del enlace uretano del compuesto iniciador de uretano-alcohol.

15 Los desplazamientos químicos en la RMN de ^{13}C se determinaron con mediciones comparativas (espectros comparativos).

Las densidades aparentes se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 845.

Las resistencias al aplastamiento (40% de compresión) se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1798.

Materias primas empleadas:

20 **Catalizador para la adición de óxido de alqueno (catalizador de DMC):**

Catalizador de cianuro de metal doble, que contiene hexacianocobaltato de zinc, terc-butanol y polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 1000 g/mol; de acuerdo con el Ejemplo 6 en el documento WO-A 01/80994.

25 Carbonato de propileno cíclico (cPC): empresa Acros, n.º de art.: 131560025

Carbonato de etileno cíclico (cEC): empresa Acros, n.º de art.: 118410010

Etanolamina: empresa Merck; n.º de art.: 800849

Estabilizador 1: estabilizador de espuma a base de siloxano Tegostab® BF 2370, Evonik Goldschmidt

Isocianato 1: mezcla del 80 % en peso de 2,4- y el 20 % en peso de 2,6-toluilendiisocianato, que pueden obtenerse con el nombre Desmodur® T 80, Bayer MaterialScience AG

30 Catalizador 1: bis-(2-dimetilamino-etil) éteres en dipropilenglicol, que pueden obtenerse como Addocat® 108, empresa Rheinchemie

Catalizador 2: etilhexanoato de estaño (II), que puede obtenerse como Dabco® T-9, empresa Air Products

Preparación de uretano-alcoholes:

Ejemplo 1a:

35 En un matraz de cuatro bocas de 10 l con refrigerador de reflujo y termómetro se dispuso previamente carbonato de propileno cíclico (6080 g, 59,6 mol). A continuación se añadió lentamente gota a gota a 60°C etanolamina (2405 g, 39,6 mol) en el plazo de 50 min de modo que la temperatura no superaba los 72°C. La reacción se agitó posteriormente a continuación durante, en total, 24 h a 60°C. Tras enfriar hasta 25°C se obtuvo el uretano-alcohol.

Propiedades de producto del uretano-alcohol resultante:

| | |
|--------------------|------------------|
| índice de OH: | 507 mg de KOH/g |
| índice de NH: | 0,51 mg de KOH/g |
| viscosidad (25°C): | 268 mPas |

40 **Ejemplo 1b:**

Una parte del producto se liberó de los constituyentes volátiles por medio de evaporación de capa fina (0,1 mbar, 120 °C).

Propiedades de producto:

| | |
|--------------------|------------------|
| índice de OH: | 671 mg de KOH/g |
| índice de NH: | 0,20 mg de KOH/g |
| viscosidad (25°C): | 3170 mPas |

Ejemplo 2:

5 En un matraz de cuatro bocas de 2 l con refrigerador de reflujo y termómetro se dispuso previamente una mezcla de carbonato de propileno cíclico (1181 g, 11,6 mol) y carbonato de etileno cíclico calentado hasta 50°C (62 g, 0,7 mol). A continuación se añadió gota a gota a 60°C etanolamina (500 g, 8,2 mol) lentamente en el plazo de 60 min de modo que la temperatura no superaba los 70°C. La reacción se agita posteriormente a continuación durante en total 15 h a 60°C. Después de enfriar hasta 25°C se obtuvo el uretano-alcohol

| Propiedades de producto: | |
|--------------------------|------------------|
| índice de OH: | 523 mg de KOH/g |
| índice de NH: | 0,20 mg de KOH/g |
| viscosidad (25°C): | 313 mPas |

Ejemplo 3:

10 En un matraz de cuatro bocas de 2 l con refrigerador de reflujo y termómetro se dispuso previamente una mezcla de carbonato de propileno cíclico (1110 g, 10,9 mol) y carbonato de etileno cíclico calentado hasta 50 °C (123 g, 1,4 mol). A continuación se añadió lentamente gota a gota en el plazo de 60 min, a 60°C, etanolamina (500 g, 8,2 mol) de modo que la temperatura no superaba los 79°C. La reacción se agitó posteriormente a continuación durante, en total, 15 h a 60°C. Tras enfriar hasta 25°C se obtuvo el uretano-alcohol.

| Propiedades de producto: | |
|--------------------------|------------------|
| índice de OH: | 527 mg de KOH/g |
| índice de NH: | 0,30 mg de KOH/g |
| viscosidad (25°C): | 295 mPas |

15 Preparación de polieterpolioles:**Ejemplo 4 (Procedimiento CAOS-semicontinuo):**

20 En un reactor de presión de acero fino de 2 litros se dispusieron previamente 200 g de polipropilenglicol con masa molar = 2000 g/mol y 36 mg de catalizador de DMC bajo nitrógeno y se atemperó a 130°C. Para el lavado se introdujo nitrógeno en la mezcla de reacción a 130°C durante una duración de 30 min y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida (absoluta), de modo que en el reactor se ajustó una presión reducida de 0,1 bar (absoluta). Entonces se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en primer lugar 20 g de óxido de propileno en el plazo de 5 min. A continuación se dosificaron al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 6,5 h 838 g de óxido de propileno y 122 g de uretano-alcohol del Ejemplo 1a a 130°C con agitación (800 rpm). Por último se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en el plazo de 30 min aún 20 g más de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 min a 130°C se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y la mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente.

| Propiedades de producto: | |
|--------------------------|------------------|
| índice de OH: | 53,3 mg de KOH/g |
| viscosidad (25°C): | 749 mPas |

Ejemplo 5 (Procedimiento CAOS-semicontinuo):

30 En un reactor de presión de acero fino de 2 litros se dispusieron previamente 200 g de polipropilenglicol con masa molar = 2000 g/mol y 36 mg de catalizador de DMC bajo nitrógeno y se atemperó a 130°C. Para el lavado se introdujo nitrógeno en la mezcla de reacción a 130°C durante una duración de 30 min y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida (absoluta), de modo que en el reactor se ajustó una presión reducida de 0,1 bar (absoluta). Entonces se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en primer lugar 20 g de óxido de propileno en el plazo de 5 min. A continuación se dosificaron al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 7 h 876 g de óxido de propileno y 84 g de uretano-alcohol del Ejemplo 1b a 130°C con agitación (800 rpm). Por último se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en el plazo de 10 min aún 20 g más de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 min a 130°C se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y la mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente.

| Propiedades de producto: | |
|--------------------------|------------------|
| índice de OH: | 44,5 mg de KOH/g |
| viscosidad (25°C): | 764 mPas |

Ejemplo 6 (Procedimiento CAOS-semicontinuo):

En un reactor de presión de acero fino de 2 litros se dispusieron previamente 200 g de polipropilenglicol con masa molar = 2000 g/mol y 36 mg de catalizador de DMC bajo nitrógeno y se atemperó a 130°C. Para el lavado se

introdujo nitrógeno en la mezcla de reacción a 130°C durante una duración de 30 min y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida (absoluta), de modo que en el reactor se ajustó una presión reducida de 0,1 bar (absoluta). Entonces se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en primer lugar 20 g de óxido de propileno en el plazo de 5 min. A continuación se dosificaron al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 6,5 h 838 g de óxido de propileno y 122 g de uretano-alcohol del Ejemplo 2 a 130°C con agitación (800 rpm). Por último se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en el plazo de 10 min aún 20 g más de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 min a 130°C se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y la mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente.

Propiedades de producto:
 índice de OH: 49,3 mg de KOH/g
 viscosidad (25°C): 641 mPas

Ejemplo 7 (Procedimiento CAOS-semicontinuo):

En un reactor de presión de acero fino de 2 litros se dispusieron previamente 200 g de polipropilenglicol con masa molar = 2000 g/mol y 36 mg de catalizador de DMC bajo nitrógeno y se atemperó a 130°C. Para el lavado se introdujo nitrógeno en la mezcla de reacción a 130°C durante una duración de 30 min y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida (absoluta), de modo que en el reactor se ajustó una presión reducida de 0,1 bar (absoluta). Entonces se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en primer lugar 20 g de óxido de propileno en el plazo de 5 min. A continuación se dosificaron al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 7 h 838 g de óxido de propileno y 122 g de uretano-alcohol del Ejemplo 3 a 130°C con agitación (800 rpm). Por último se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en el plazo de 10 min aún 20 g más de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 min a 130°C se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y la mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente.

Propiedades de producto:
 índice de OH: 49,9 mg de KOH/g
 viscosidad (25°C): 677 mPas

Ejemplo 8 (Procedimiento CAOS-semicontinuo, "P2P"):

En un reactor de presión de acero fino de 2 litros se dispusieron previamente 200 g del polieterpoliol del Ejemplo 6 y 30 mg de catalizador de DMC bajo nitrógeno y se atemperó a 130°C. Para el lavado se introdujo nitrógeno en la mezcla de reacción a 130°C durante una duración de 30 min y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida (absoluta), de modo que en el reactor se ajustó una presión reducida de 0,1 bar (absoluta). Entonces se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en primer lugar 20 g de óxido de propileno en el plazo de 5 min. A continuación se dosificaron al reactor a lo largo de un periodo de tiempo de 7 h 838 g de óxido de propileno y 122 g de uretano-alcohol del Ejemplo 2 a 130°C con agitación (800 rpm). Por último se dosificaron al reactor a 130°C con agitación (800 rpm) en el plazo de 10 min aún 20 g más de óxido de propileno. Tras un tiempo de reacción posterior de 30 min a 130°C se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y la mezcla de reacción se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente.

Propiedades de producto:

Propiedades de producto:
 índice de OH: 53,6 mg de KOH/g
 viscosidad (25°C): 635 mPas

Ejemplo 9 (Procedimiento CAOS-continuo):

En un reactor de presión de acero fino de 2 litros, que funciona en un modo de proceder continuo, en "Liquid-Full" (es decir el reactor está totalmente lleno con la mezcla de reacción), en el que se habían dispuesto previamente 2000 g de poli(oxipropileno)poliol trifuncional con masa molar de 3500 g/mol que contiene 25 ppm de catalizador de DMC activado, se dosificaron a 130°C con agitación (800 rpm) a lo largo de un periodo de tiempo de 24 h los siguientes componentes con las tasas de dosificación indicadas:

- óxido de propileno con 797 g/h
- óxido de etileno con 97 g/h
- mezcla de 58 g de uretano-alcohol del Ejemplo 1a y 48 mg de catalizador de DMC con 58 g/h.

La mezcla de reacción se extrajo de forma continua del reactor a través de una conducción de descarga de producto y para completar la reacción se transfirió a un reactor posterior tubular de 1 litro atemperado a 130°C. A partir de la mezcla de reacción obtenida se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se analizó una muestra extraída tras un tiempo de reacción de 24 h.

Propiedades de producto:
 índice de OH: 31,4 mg de KOH/g
 viscosidad (25°C): 1302 mPas

Funcionalidad OH: aproximadamente 2,9 (determinado por medio de RMN de ¹³C)

Ejemplo 10 (Procedimiento CAOS-continuo):

5 En un reactor de presión de acero fino de 2 litros que funciona en un modo de proceder continuo, en "Liquid-Full" (es decir el reactor está totalmente lleno con la mezcla de reacción), en el que se habían dispuesto previamente 200 g del polieterpoliol del Ejemplo 4, se dosificaron a 130°C con agitación (800 rpm) a lo largo de un periodo de tiempo de 24 h los siguientes componentes con las tasas de dosificación indicadas:

- óxido de propileno con 488 g/h
- óxido de etileno con 61 g/h
- mezcla de 81 g de uretano-alcohol del Ejemplo 1a y 32 mg de catalizador de DMC con 81 g/h

15 La mezcla de reacción se extrajo de forma continua del reactor a través de una conducción de descarga de producto y para completar la reacción se transfirió a un reactor posterior tubular de 1 litro atemperado a 130°C. A partir de la mezcla de reacción obtenida se separaron por destilación las fracciones muy volátiles a 130°C durante 60 min a presión reducida a 50 mbar (absoluta) y a continuación se enfrió hasta temperatura ambiente.

Se analizó una muestra extraída tras un tiempo de reacción de 24 h.

Propiedades de producto:
 índice de OH: 59,0 mg de KOH/g
 viscosidad (25°C): 549 mPas

Preparación de espumas blandas de poliuretano:

Ejemplos 11 y 12: Polieterpolioles del Ejemplo 8 ("P2P CAOS") y Ejemplo 10 ("CAOS Conti")

20 Se prepararon espumas de poliuretano de acuerdo con las formulaciones indicadas en la Tabla siguiente. Se exponen los porcentajes de los componentes en partes en peso. Se obtuvieron espumas blandas de alta calidad cualitativa con estructura celular uniforme, que se caracterizaron mediante la determinación de las densidades aparentes y resistencias al aplastamiento.

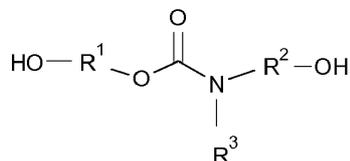
Tabla 1: Preparación de espumas blandas de poliuretano

| Ejemplo | 11a | 11b | 12a | 12b |
|--|------|------|------|------|
| Poliol del Ejemplo 8 | 100 | 100 | - | - |
| Poliol del Ejemplo 10 | - | - | 100 | 100 |
| | | | | |
| Estabilizador 1 | 2,4 | 1,2 | 2,4 | 1,2 |
| Catalizador 1 | 0,15 | 0,12 | 0,15 | 0,12 |
| Catalizador 2 | 0,14 | 0,18 | 0,14 | 0,18 |
| Agua | 2,50 | 4,50 | 2,50 | 4,50 |
| Isocianato 1 | 35,1 | 55,9 | 35,5 | 56,3 |
| Índice de NCO | 108 | 108 | 108 | 108 |
| Densidad aparente (kg/m ³) | 36,6 | 24,1 | 37,0 | 24,1 |
| Resistencia al aplastamiento, 4º ciclo (kPa) | 2,8 | 2,6 | 2,9 | 3,5 |

25

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polieterpolioles mediante adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H, **caracterizado porque** al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II),



(II)

5 en la que

R¹ significa alquileo C₂ a C₂₄ lineal o ramificado, que eventualmente puede estar interrumpido y puede estar sustituido con heteroátomos tales como O, S o N,

R² significa alquileo C₂ a C₂₄ lineal o ramificado, que eventualmente puede estar interrumpido y puede estar sustituido con heteroátomos tales como O, S o N,

10 R³ significa H, alquilo C₁ a C₂₄, cicloalquilo C₃ a C₂₄, arilo C₄ a C₂₄, aralquilo C₅ a C₂₄, alqueno C₂ a C₂₄, alquino C₂ a C₂₄ lineales o ramificados que en cada caso eventualmente pueden estar interrumpidos con heteroátomos tales como O, S o N y/o en cada caso pueden estar sustituidos con alquilo, arilo y/o hidroxilo,

se emplea como compuesto iniciador con funcionalidad H.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que significa R¹ = CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃), significa R² = CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃), y significa R³ = H.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el uretano-alcohol se obtiene mediante reacción de carbonato de propileno y/o carbonato de etileno con una alcanolamina de acuerdo con la fórmula (III),



en la que R² y R³ tienen el significado mencionado en la reivindicación 1.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** el uretano-alcohol se obtiene mediante reacción de carbonato de propileno y/o carbonato de etileno con al menos una amina seleccionada del grupo que consiste en etanolamina, dietanolamina, (N-metil)-etanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina y propanolamina.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como óxido de alquileo se emplea al menos un óxido de alquileo seleccionado del grupo que consiste en óxido de etileno y óxido de propileno.

30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la adición tiene lugar en presencia de al menos un catalizador de DMC.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que en primer lugar se disponen previamente al menos un uretano-alcohol de fórmula (II) y el catalizador de cianuro de metal doble y a continuación se agrega el óxido de alquileo.

35 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que uno o varios de los uretano-alcoholes de fórmula (II) se dosifican al reactor de forma continua durante la reacción como sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H.

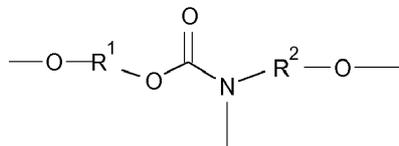
40 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que se disponen previamente un poliol iniciador con funcionalidad H **S-I** y el catalizador de cianuro de metal doble y entonces se dosifican al menos un uretano-alcohol de fórmula (II) de forma continua junto con uno o varios óxidos de alquileo, presentando el poliol iniciador con funcionalidad H **S-I** un índice de OH en el intervalo de 3 mg de KOH/g a 1000 mg de KOH/g, y retirándose de forma continua del reactor la mezcla de reacción resultante tras un tiempo de permanencia medio predeterminable.

10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que adicionalmente se dosifica también catalizador de DMC de forma continua al reactor y la mezcla de reacción resultante se retira de forma continua del reactor.

45 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en el que la mezcla de reacción retirada de forma continua del reactor con un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo se transfiere a un

reactor siguiente, en el que por medio de una reacción posterior se reduce el contenido en óxido de alquileo libre hasta menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como poliol iniciador S-I se emplea un polieterpoliol que contiene una unidad estructural de fórmula (IV),



(IV)

5

en la que R¹ y R² tienen el significado mencionado en las reivindicaciones 1 o 2 y en la que R¹ y R² pueden ser idénticos o distintos entre sí, o un polieterpoliol que puede obtenerse de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.