

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 845**

51 Int. Cl.:

C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)
C08G 64/18 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)
C08G 64/32 (2006.01)
C08G 64/34 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.12.2014 PCT/EP2014/077509**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15091246**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014 E 14809892 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2017 EP 3083740**

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

30 Prioridad:

17.12.2013 EP 13197881

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

22.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFMANN, JÖRG;
HEINZ, MONIKA;
NEFZGER, HARTMUT;
LAEMMERHOLD, KAI;
KLESCZEWSKI, BERT;
MÜLLER, THOMAS ERNST;
WOLF, AUREL y
LANGANKE, JENS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 650 845 T3

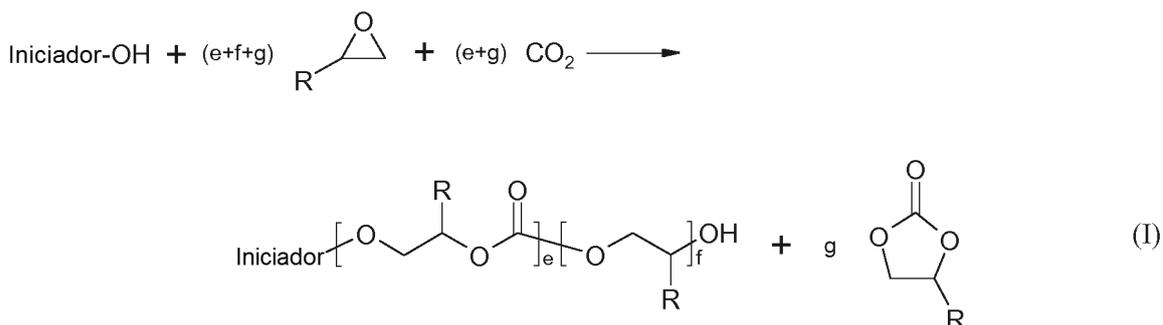
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono (CO₂) a compuestos iniciadores con funcionalidad H, caracterizado porque se usa al menos un uretano-alcohol como compuesto iniciador con funcionalidad H. Otros objetos de la invención son polietercarbonatopolioles que contienen un grupo uretano, los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, el uso de los polietercarbonatopolioles de acuerdo con la invención para la preparación de un polímero de poliuretano así como los polímeros de poliuretano resultantes.

La preparación de polietercarbonatopolioles mediante reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciador") se ha estudiado desde hace más de 40 años de manera intensiva (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 en el esquema (I) de manera esquemática, 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 debe entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (I) para el polietercarbonatopolíol únicamente de modo que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopolíol obtenido, sin embargo puede variar el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador y no está limitado al polietercarbonatopolíol mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero como CO₂ en un polímero. Como producto adicional, en realidad producto secundario, se produce el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno, a continuación denominado también cPC, o para R = H carbonato de etileno, a continuación denominado también cEC).



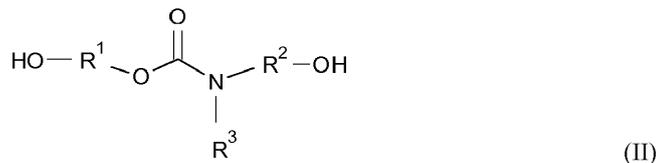
El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema de catalizador de catalizador DMC y un co-catalizador tal como sulfato de cinc. El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles alifáticos de alto peso molecular (peso molecular promediado en peso mayor de 30000 g/mol), en el que se usa un catalizador del grupo que está constituido por carboxilato de cinc y compuesto de cianuro de metal múltiple. El documento WO-A 2008/092767 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles, caracterizado porque se disponen una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor y porque se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción de manera continua en el reactor.

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

El documento US 3.654.224 describe la posibilidad de usar amidas, en particular amidas aromáticas tal como por ejemplo benzamida, como compuesto iniciador para la catálisis con DMC. El documento EP 2 548 905 divulga la preparación de polietercarbonatopolioles mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en presencia de PET-1 polipropilenglicol. El objetivo en el que se basa la presente invención consiste por tanto en usar el carbonato cíclico que se produce como producto secundario para la preparación de polietercarbonatopolioles. Preferentemente deben ser adecuados los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse así para la preparación de poliuretanos, en particular de espumas blandas de poliuretano.

Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a compuestos iniciadores

con funcionalidad H, caracterizado porque se usa al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II)



en la que

- 5 R¹ significa alquileo C₂ a C₂₄ lineal o ramificado, que puede estar interrumpido eventualmente por heteroátomos tales como O, S o N y puede estar sustituido, preferentemente CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃),
 R² significa alquileo C₂ a C₂₄ lineal o ramificado, que puede estar interrumpido eventualmente por heteroátomos tales como O, S o N y puede estar sustituido, preferentemente CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃), y
 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 lineal o ramificado, que pueden estar interrumpidos en cada caso eventualmente por heteroátomos tales
 10 como O, S o N y/o pueden estar sustituidos en cada caso con alquilo, arilo y/o hidroxilo, preferentemente H, y en la que R₁ a R₃ pueden ser idénticos o distintos uno de otro como compuesto iniciador con funcionalidad H.

- 15 El uso de la palabra “uno” en relación con magnitudes contables ha de entenderse según esto y a continuación sólo como numeral cuando esto resulta del contexto (por ejemplo mediante la formulación “exactamente uno”). Por el contrario comprenden expresiones como “un óxido de alquileo”, “un uretano-alcohol” etc. siempre también aquellas formas de realización en las que se usan dos o más óxidos de alquileo, dos o más uretano-alcoholes etc.

A continuación se explica la invención en detalle. A este respecto pueden combinarse distintas formas de realización de manera discrecional entre sí, siempre que para el experto no resulte del contexto lo contrario de manera unívoca.

- 20 Se prefieren los uretano-alcoholes de fórmula (II) que pueden obtenerse mediante la reacción de carbonatos cíclicos con aminoalcoholes. Por aminoalcoholes se entiende en sentido de la invención compuestos que presentan al menos un grupo amino y al menos un grupo OH. Como carbonatos cíclicos se usan a este respecto preferentemente aquéllos que se forman durante la copolimerización de óxidos de alquileo con CO₂ como productos secundarios, siendo por ejemplo éstos carbonato de propileno (cPC) y carbonato de etileno (cEC).

- 25 Como aminoalcoholes se usan preferentemente aquéllos que presentan grupos amino primarios o secundarios, preferentemente grupos amino primarios, de manera especialmente preferente se usa como aminoalcohol etanolamina o isopropanolamina.

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



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

Se prefieren especialmente los uretano-alcoholes de fórmula (II) que pueden obtenerse mediante reacción de carbonato de propileno y/o carbonato de etileno con al menos una amina seleccionada del grupo que está constituido por etanolamina, dietanolamina, (N-metil)-etanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina y propanolamina.

- 35 La reacción de los carbonatos cíclicos con los aminoalcoholes se realiza preferentemente a de 40 a 80 °C, de manera especialmente preferente a de 55 a 65 °C. El tiempo de reacción se encuentra preferentemente en de 5 a 40 h, de manera especialmente preferente en de 10 a 30 h.

- 40 En una forma de realización especialmente ventajosa se usa el carbonato cíclico en exceso. Preferentemente asciende la proporción molar de carbonato cíclico con respecto a aminoalcohol a de 1,05 a 3, de manera especialmente preferente a de 1,1 a 2, de manera muy especialmente preferente a de 1,2 a 1,6. El carbonato cíclico en exceso puede separarse o bien directamente tras la síntesis del uretano-alcohol mediante por ejemplo evaporación de capa delgada, o puede dejarse en el uretano-alcohol y usarse conjuntamente durante la preparación de polieterpoliol. En el segundo caso mencionado se separa del producto el carbonato cíclico en exceso tras la preparación del polieterpoliol.

- 45 Además de los uretano-alcoholes pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención adicionalmente también compuestos iniciadores con funcionalidad H sin grupos uretano, que se describen a continuación. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H (“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
 50 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, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, prefiriéndose -OH y -NH₂, prefiriéndose especialmente -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona por ejemplo uno o varios compuestos del grupo que está constituido por alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo poliTHF® 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(C₁-C₂₄)-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(C₁-C₂₄)-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® (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-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.

Los alcoholes polihidroxilados 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 (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 con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia 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 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. En particular se usan polieterpolioles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención descrito en el presente documento. Estos polieterpolioles usados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan previamente para ello en una etapa de reacción separada.

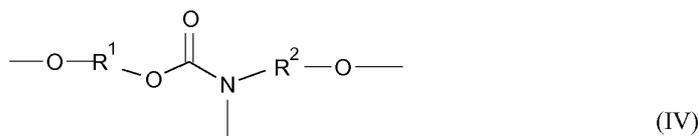
Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se usan al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los poliesterpolioles están constituidos por unidades de ácido y alcohol alternantes. Como 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 polietercarbonatopolioles. Preferentemente se usan polieterpolioles con M_n = 150 a 2000 g/mol para la preparación de los poliestereterpolioles.

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

En otra forma de realización de la invención pueden usarse polietercarbonatopoliolos como sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H presentan en general una funcionalidad OH (es decir número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente de 2 ó 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se usan o bien de manera individual o 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 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, trimetilpropano, pentaeritritol, sorbitol y polieterpoliols con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Otro objeto de la invención son polietercarbonatopoliols que contienen una unidad estructural de fórmula (IV),



en la que R¹ y R² tienen el significado mencionado anteriormente. Preferentemente contienen los polietercarbonatopoliols de acuerdo con la invención exactamente una única unidad estructural de fórmula (IV) por molécula de polietercarbonatopoliol.

Los polietercarbonatopoliols de acuerdo con la invención contienen preferentemente una unidad estructural de fórmula (IV), en la que R¹ significa CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃) y R² significa CH₂-CH₂ o CH₂-CH(CH₃) y en la que R¹ y R² pueden ser idénticos o distintos uno de otro, de manera especialmente preferente R¹ significa CH₂-CH(CH₃) y R² significa CH₂-CH(CH₃).

Preferentemente contienen los polietercarbonatopoliols de acuerdo con la invención exactamente una única unidad estructural de fórmula (IV) por molécula de polietercarbonatopoliol.

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

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

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

Los catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención e 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-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 eventualmente en la co-polimerización de óxidos de alquileo con co-monómeros adecuados como por ejemplo lactonas, anhídridos de ácidos carboxílicos cíclicos, láctidos, carbonatos cíclicos o dióxido de carbono y permiten la preparación de poliols poliméricos con concentraciones de catalizador muy bajas (25 ppm o menos), de modo que ya no es necesaria en general una separación del catalizador del producto fabricado. Un ejemplo típico son los catalizadores 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.

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

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

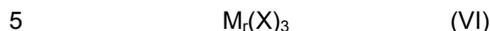


en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Zn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sr²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺ y Cu²⁺, preferentemente es M Zn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺ o Ni²⁺, 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;
 n es 1, cuando es X = sulfato, carbonato u oxalato y
 n es 2, cuando es X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato;

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



en la que

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 es X = sulfato, carbonato u oxalatos y
 r es 1, cuando es X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

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



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

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



en la que

25 M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+}
 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 es X = sulfato, carbonato u oxalato y
 t es 6, cuando es X = haluro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato.

Ejemplos de sales metálicas libres de cianuro adecuadas con cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetonato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, 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 usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

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



en la que

40 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^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),
 45 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, 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.

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

Los compuestos de cianuro de metal doble preferentes, que están contenidos en los catalizadores DMC de acuerdo con la invención, son compuestos de fórmula general (X)



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

5 M' se define como en la fórmula (IX), 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,

10 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 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-A 5158922 (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 DMC se han divulgado por ejemplo en los documentos US-A-5.158.922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), 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 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 DMC uno o varios componentes formadores de complejo de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitano, polialquilenglicolglicidiléter, poliacrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, 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 α,β -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 libre de cianuro 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), de modo que se forma una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica libre de cianuro 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 libre de cianuro 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 libre de cianuro 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 acuerdo con la invención) de la suspensión mediante técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

En una variante de realización preferente para la preparación del catalizador 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.

5 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. Para ello puede repetirse por ejemplo el primer proceso de lavado. Sin embargo se prefiere usar soluciones no acuosas para otros procesos de lavado, por ejemplo una mezcla del ligando de complejo orgánico y otro componente formador de complejo.

10 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 DMC de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta de filtración y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

15 La concentración del catalizador DMC usado 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 polietercarbonatopoliol que va a prepararse. Dependiendo del perfil de requerimiento de la aplicación posterior puede dejarse el catalizador DMC en el producto o puede separarse (parcialmente). La separación (parcial) del catalizador DMC puede realizarse por ejemplo mediante tratamiento con adsorbentes. Los procedimientos para la separación de catalizadores DMC se han descrito 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.

20 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 está constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas alquilenoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos alquilenoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos alquilenoxidados, epíclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol tal como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, así como alquiloxisilanos con funcionalidad óxido de alquileo, tales como por ejemplo 3-glicidiloxi-propiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano y 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente se usa como óxido de alquileo al menos un óxido de alquileo seleccionado del grupo que está constituido por óxido de etileno y/u óxido de propileno.

30 Otros monómeros que pueden polimerizarse conjuntamente con óxidos de alquileo y dióxido de carbono según el procedimiento de acuerdo con la invención con catálisis de DMC son todos los compuestos cíclicos que contienen oxígeno, en particular lactonas, láctidos, anhídridos de ácidos carboxílicos 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.

40 A continuación se describen en detalle varias variantes para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopoliolos mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a compuestos iniciadores con funcionalidad H, caracterizado porque se usa al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) como compuesto iniciador con funcionalidad H. La descripción ha de entenderse únicamente a modo de ejemplo y no como de manera limitativa de la presente invención.

Por ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizado porque

50 (α) se disponen el uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) o un agente de suspensión y se separan eventualmente agua y/o otros compuestos volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), en el que se añade el catalizador DMC al uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) o al agente de suspensión antes o tras el secado,

55 (β) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de óxido de alquileo a la mezcla que resulta de la etapa (α), en el que puede realizarse esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo eventualmente en presencia de CO₂, y en el que se espera entonces el pico de temperatura ("hotspot") que se produce debido a la siguiente reacción química exotérmica y/o una caída de presión en el reactor en cada caso, y en el que puede realizarse la etapa (β) para la activación también varias veces,

(γ) se añaden óxido de alquileo, dióxido de carbono y eventualmente uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) a la mezcla que resulta de la etapa (β) ("copolimerización"),

60

en el que al menos en una de las etapas (α) o (γ) se añade al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) como sustancia iniciadora con funcionalidad H.

Los agentes de suspensión usados eventualmente 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 en cada caso grupos con funcionalidad H. Como agente 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 agentes de suspensión polares-apróticos: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación denominado también como carbonato de propileno cíclico o cPC), 1,3-dioxolan-2-ona (a continuación denominado también como carbonato de etileno cíclico o cEC), acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Al grupo de los agentes de suspensión no polares y débilmente polares-apróticos pertenecen por ejemplo éteres, como por ejemplo dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter y tetrahidrofurano, ésteres, como por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo, hidrocarburos, tales como por ejemplo pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, tales como por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Preferentemente, como agente de suspensión se usan 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno así como mezclas de dos o varios de estos agentes de suspensión, prefiriéndose especialmente 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.

Con respecto a la etapa (α): (secado)

Preferentemente se dispone en la etapa (α) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en el reactor eventualmente de manera conjunta con el catalizador DMC, y a este respecto no se dispone en el reactor ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H. Como alternativa pueden disponerse también en la etapa (α) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, y adicionalmente una cantidad parcial del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) así como eventualmente catalizador DMC en el reactor, o pueden disponerse también en la etapa (α) una cantidad parcial del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) así como eventualmente catalizador DMC en el reactor. Además pueden disponerse también en la etapa (α) la cantidad total del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) así como eventualmente catalizador DMC en el reactor.

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

En una forma de realización preferente, en la mezcla resultante de catalizador DMC con agente de suspensión y/o uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) se introduce a una temperatura de 90 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 °C a 140 °C, gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y se aplica al mismo tiempo una presión reducida (absoluta) de 1 kPa a 80 kPa, de manera especialmente preferente de 5 kPa a 20 kPa.

En una forma de realización preferente alternativa se solicita la mezcla resultante de catalizador DMC con agente de suspensión y/o uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) a una temperatura de 90 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 °C a 140 °C al menos una vez, preferentemente tres veces con 150 kPa a 1000 kPa (absolutos), de manera especialmente preferente de 300 kPa a 600 kPa (absolutos) 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 a continuación se reduce la sobrepresión hasta aprox. 100 kPa (absolutos).

El catalizador DMC puede añadirse por ejemplo en forma sólida o como suspensión en uno o varios agentes de suspensión o como suspensión en un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II).

En otra forma de realización preferente se dispone en la etapa (α)

(α -I) agente de suspensión y/o una cantidad parcial o la cantidad total de uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) y
 (α -II) la temperatura del agente de suspensión y/o del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) se lleva hasta de 50 °C a 200 °C, preferentemente de 80 °C a 160 °C, de manera especialmente preferente de 100 °C a 140 °C y/o se reduce la presión en el reactor hasta menos de 50 kPa, preferentemente 0,5 kPa a 10 kPa, conduciéndose eventualmente un flujo de gas inerte (por ejemplo de argón o nitrógeno), un flujo de gas inerte-dióxido de carbono o un flujo de dióxido de carbono por el reactor,

añadiéndose el catalizador de cianuro de metal doble al agente de suspensión y/o al uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) en la etapa (α -I) o directamente a continuación en la etapa (α -II), y no conteniendo el agente de suspensión grupos con funcionalidad H.

Con respecto a la etapa (β): (activación)

La etapa (β) sirve para la activación del catalizador DMC. Esta etapa puede realizarse eventualmente bajo atmósfera de gas inerte, bajo una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo atmósfera de dióxido de carbono. Como activación en el sentido de esta invención se designa una etapa, en la que se añade una cantidad parcial del óxido de alquileo a temperaturas de 90 °C a 150 °C a la suspensión de catalizador DMC y entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileo, observándose debido a una reacción química exotérmica siguiente un desarrollo de calor, que puede conducir a una punta de temperatura ("hotspot"), así como debido a la reacción de óxido de alquileo y eventualmente CO₂ una caída de la presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el intervalo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial del óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición del desarrollo de calor. Eventualmente puede añadirse la cantidad parcial de óxido de alquileo en varias etapas individuales, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC y entonces en cada caso se interrumpe la adición del óxido de alquileo. En este caso, la etapa de procedimiento de la activación comprende el intervalo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de óxido de alquileo, eventualmente en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición del desarrollo de calor tras la adición de la última cantidad parcial de óxido de alquileo. En general puede estar dispuesta previamente a la etapa de activación una etapa para el secado del catalizador DMC y eventualmente del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) a temperatura elevada y/o presión reducida, eventualmente con conducción de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo (y eventualmente del dióxido de carbono) puede realizarse en principio de manera distinta. El inicio de la dosificación puede realizarse fuera del vacío o con una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se ajusta preferentemente mediante introducción de un gas inerte (tal como por ejemplo nitrógeno o argón) o de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 0,5 kPa a 10.000 kPa, preferentemente a de 1 kPa a 5.000 kPa y preferentemente a de 2 kPa a 5.000 kPa.

En una forma de realización preferente asciende la cantidad de uno o varios óxidos de alquileo usada en la activación en la etapa (β) 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 (con respecto a la cantidad de agente de suspensión y/o uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) usada en la etapa (α)). El óxido de alquileo puede añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales. Preferentemente, tras la adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo se interrumpe la adición del óxido de alquileo hasta la aparición del desarrollo de calor y sólo entonces se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquileo. Se prefiere también una activación de dos etapas (etapa β), en la que

(β 1) en una primera etapa de activación se realiza la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileo bajo atmósfera de gas inerte y

(β 2) en una segunda etapa de activación se realiza la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileo bajo atmósfera de dióxido de carbono.

Con respecto a la etapa (γ): (copolimerización)

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado que la etapa (γ) se realiza ventajosamente a de 50 °C a 150 °C, preferentemente a de 60 °C a 145 °C, de manera especialmente preferente a de 70 °C a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 °C a 130 °C. Por debajo de 50 °C transcurre la reacción con formación de un polietercarbonatopoliol sólo muy lentamente. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta la cantidad de productos secundarios indeseados.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y del dióxido de carbono puede realizarse de manera simultánea, de manera alterna o secuencial, pudiéndose añadir la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO₂ paulatina o gradualmente durante la adición del óxido de alquileo. Preferentemente se mantiene constante la presión total durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo se realiza de manera simultánea, de manera alterna o secuencial al dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileo con velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación de manera paulatina o gradual o añadir el óxido de alquileo en porciones. Preferentemente se añade el óxido de alquileo con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polietercarbonatopoliolos, entonces pueden dosificarse los óxidos de alquileo de manera individual o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileo puede realizarse de manera simultánea, de manera alterna o secuencial a través de dosificaciones en cada caso separadas (adiciones) o a través de una o varias dosificaciones, pudiéndose dosificar los óxidos de alquileo de manera individual o como mezcla. Por medio del tipo y/u orden de la dosificación de los óxidos de alquileo y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopoliolos estadísticos, alternos, a modo de bloque o a modo de gradiente.

Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol, dado que de manera condicionada por la inercia reactiva de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede

determinarse por medio de la presión total en las respectivas condiciones de reacción. Como presión total (absoluta) ha resultado ventajoso el intervalo de 1 kPa a 12000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 11000 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 10000 kPa para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolios. Es posible alimentar el dióxido de carbono de manera continua o discontinua. Esto depende de cómo de rápido se consuman los óxidos de alquileo y el CO₂ y si el producto debe contener eventualmente bloques de poliéter libres de CO₂ o bloques con contenido en CO₂ distinto. La cantidad del dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar igualmente durante la adición de los óxidos de alquileo. Dependiendo de las condiciones de reacción seleccionadas es posible introducir el CO₂ en el estado gaseoso, líquido o súper-crítico en el reactor. El CO₂ puede añadirse también como sólido en el reactor y entonces en las condiciones de reacción seleccionadas puede transformarse al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o súper-crítico.

En un procedimiento con dosificación de uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) en la etapa (γ) puede realizarse la dosificación del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II), de uno o varios óxidos de alquileo y eventualmente también del dióxido de carbono de manera simultánea o secuencial (en porciones), por ejemplo puede añadirse la cantidad de dióxido de carbono total, la cantidad de uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) y/o la cantidad de óxidos de alquileo dosificada en la etapa (γ) de una vez o de manera continua. El término usado en el presente documento "de manera continua" puede definirse como modo de adición de un reactivo de modo que se mantenga una concentración del reactivo eficaz para la copolimerización, es decir por ejemplo puede realizarse la dosificación con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO₂ paulatina o gradualmente durante la adición del óxido de alquileo y/o del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II). Preferentemente se mantiene constante la presión total durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileo y/o del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) se realiza de manera simultánea de manera secuencial a la dosificación de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileo con velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación de manera paulatina o gradual o añadir el óxido de alquileo en porciones. Preferentemente se añade el óxido de alquileo con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polietercarbonatopoliolios, entonces pueden dosificarse los óxidos de alquileo de manera individual o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileo o bien del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) puede realizarse de manera simultánea o de secuencial a través de dosificaciones en cada caso separadas (adiciones) o a través de una o varias dosificaciones, pudiéndose dosificar los óxidos de alquileo o bien el uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) de manera individual o como mezcla. Por medio del tipo y/u orden de la dosificación del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II), de los óxidos de alquileo y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopoliolios estadísticos, alternos, a modo de bloque o a modo de gradiente.

En una forma de realización preferente se finaliza en la etapa (γ) la dosificación del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) temporalmente antes de la adición del óxido de alquileo.

Una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada entre otras cosas porque en la etapa (γ) se añade la cantidad total del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II), o sea se usa en la etapa (α) un agente de suspensión. Esta adición puede realizarse con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Preferentemente se preparan los polietercarbonatopoliolios en un procedimiento continuo que comprende tanto una copolimerización continua como también una adición continua del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II). Por tanto es objeto de la invención también un procedimiento, en el que en la etapa (γ) se dosifican uno o varios uretano-alcoholes de acuerdo con la fórmula (II), uno o varios óxidos de alquileo así como catalizador DMC en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") de manera continua en el reactor y en el que se separa la mezcla de reacción resultante (que contiene el producto de reacción) de manera continua del reactor. Preferentemente se añade de manera continua a este respecto en la etapa (γ) el catalizador DMC, que se suspendió en el uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II). La dosificación del óxido de alquileo, del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) y del catalizador DMC puede realizarse a través de puntos de dosificación separados o comunes. En una forma de realización preferente se alimentan el óxido de alquileo y el uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) a través de puntos de dosificación separados de manera continua a la mezcla de reacción. Esta adición del uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) puede realizarse como dosificación continua en el reactor o en porciones.

Por ejemplo, para el procedimiento continuo para la preparación de los polietercarbonatopoliolios de acuerdo con las etapas (α) y (β) se prepara una mezcla de catalizador DMC activado-agente de suspensión, entonces se dosifican de acuerdo con la etapa (γ)

- (γ 1) en cada caso una cantidad parcial de uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II), uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono para iniciar la copolimerización, y
- (γ 2) durante el avance de la copolimerización en cada caso se dosifica de manera continua la cantidad remanente de catalizador DMC, uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) y óxido(s) de alquileo en presencia de dióxido de carbono, separándose de manera simultánea la mezcla de reacción resultante de

manera continua del reactor.

En la etapa (γ) se añade el catalizador DMC preferentemente suspendido en uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II).

5 Las etapas (α), (β) y (γ) pueden realizarse en mismo reactor o en cada caso de manera separada en distintos reactores. Los tipos de reactor especialmente preferentes son: reactores tubulares, recipientes agitadores, columnas de burbujas con circulación en bucles.

10 Las etapas (α), (β) y (γ) pueden realizarse en un recipiente agitador, enfriándose el recipiente agitador, dependiendo de la forma de realización y el modo de funcionamiento, a través de superficies de refrigeración que se encuentran en la camisa del reactor, internas y/o que se encuentran en una circulación por bombeo. Tanto en el procedimiento semicontinuo, en el que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en el procedimiento continuo, en el que el producto se retira continuamente, hay que prestar especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileo. Ésta puede ajustarse de modo que, a pesar del efecto inhibitor del dióxido de carbono, los óxidos de alquileo reaccionen con suficiente rapidez.

15 En una forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla que contiene catalizador DMC activado que resulta de acuerdo con las etapas (α) y (β), en el mismo reactor posteriormente con uno o varios óxidos de alquileo, uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla que contiene catalizador DMC activado que resulta de acuerdo con las etapas (α) y (β), en otro recipiente de reacción (por ejemplo un recipiente agitador, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en bucles) posteriormente con óxidos de alquileo, una o varias sustancias iniciadoras y dióxido de carbono.

20 En la conducción de reacción en un reactor tubular, se bombean de manera continua a través de un tubo la mezcla que contiene catalizador DMC activado que resulta de acuerdo con las etapas (α) y (β), un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II), uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono. Las proporciones molares de los componentes de reacción varían según el polímero deseado. En una forma de realización preferente, se dosifica en este sentido dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica para posibilitar una miscibilidad óptima de los componentes. Ventajosamente, se integran elementos de mezclado para un mejor mezclado de los componentes de reacción, tal como se comercializan por ejemplo por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos mezcladores-de intercambio de calor que mejoran al mismo tiempo el mezclado y la disipación de calor.

25 Las columnas de burbujas con circulación en bucles pueden usarse igualmente para la realización de las etapas (α), (β) y (γ). Entre éstas se encuentran en general reactores con realimentación de material, tal como por ejemplo una columna de burbujas con circulación en bucles con chorro, que puede funcionar también continuamente, o un reactor tubular configurado en forma de bucle con dispositivos adecuados para la recirculación de la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados consecutivamente. Por tanto, el uso de una columna de burbujas con circulación en bucles es en particular ventajoso, ya que en este caso puede realizarse un remezclado, de modo que la concentración de óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción pueda mantenerse en el intervalo óptimo, preferentemente en el intervalo $>$ del 0 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente $>$ del 0 % al 25 % en peso, lo más preferentemente $>$ del 0 % al 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

30 Preferentemente se realizan las etapas (α) y (β) 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 (γ). Sin embargo puede realizarse también las etapas (α), (β) y (γ) en un reactor.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención puede conducirse también de modo que inicialmente se use un catalizador DMC activado de acuerdo con las etapas (α) y (β) en un agente de suspensión, y se añada durante la copolimerización (γ) el catalizador DMC sin activación previa. Una característica especialmente ventajosa de la forma de realización preferente de la presente invención es por tanto la capacidad de usar catalizadores DMC "frescos" sin activación para la cantidad parcial de catalizador DMC que se añade de manera continua en la etapa (γ). Una activación de catalizadores DMC que va a realizarse de manera análoga a la etapa (β) comprende no sólo la atención adicional del operario, mediante lo cual se elevan los costes de fabricación, sino que requiere ésta también un recipiente de reacción a presión, mediante lo cual se elevan también los costes de capital en la construcción de una instalación de producción correspondiente. En el presente documento se define catalizador DMC "fresco" como catalizador DMC no activado en forma sólida o en forma de una suspensión en una sustancia iniciadora o agente de suspensión. La capacidad del presente procedimientos de usar catalizador DMC fresco, no activado en la etapa (γ) permite ahorros significativos en la preparación comercial de polietercarbonatopolioles y es una forma de realización preferente de la presente invención.

40 El término usado en el presente documento "de manera continua" puede definirse como modo de adición de un catalizador relevante o reactivo de modo que se mantenga una concentración eficaz esencialmente continua del catalizador DMC o del reactivo. La alimentación del catalizador puede realizarse realmente de manera continua o en incrementos separados de manera relativamente estrecha. Igualmente, una adición de iniciador continua puede ser

realmente de manera continua o puede realizarse en incrementos. No se desviaría del presente procedimiento añadir un catalizador DMC o reactivo de manera incremental de modo que la concentración de los materiales añadidos descendiera esencialmente hasta cero durante algún tiempo antes de la siguiente adición incremental. Sin embargo se prefiere que la concentración de catalizador DMC se mantenga durante la parte principal del desarrollo de la reacción continua esencialmente a la misma concentración y que la sustancia iniciadora esté presente durante la parte principal del procedimiento de copolimerización. Una adición incremental de catalizador DMC y/o reactivo, que no influye esencialmente en la naturaleza del producto es sin embargo "continua" en aquel sentido en el que se usa el término en el presente documento. Por ejemplo es factible proporcionar un bucle de alimentación, en el que se realimente una parte de la mezcla que reacciona en un momento previo en el procedimiento, de manera que se alisan discontinuidades provocadas mediante adiciones incrementales.

Etapa (δ)

Opcionalmente, en una etapa (δ) puede transferirse la mezcla de reacción que resulta durante la copolimerización, preferentemente la mezcla de reacción separada en la etapa (γ) de manera continua, que contiene en general un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo, a un reactor posterior, en el que a modo 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, una columna de burbujas con circulación en bucles o un recipiente agitador. Preferentemente se encuentra la presión en este reactor posterior a la misma presión que en el aparato de reacción, en el que se realiza la etapa de reacción (γ). La presión en el reactor conectado posteriormente puede seleccionarse sin embargo también más alta o más baja. En otra forma de realización preferente se descarga el dióxido de carbono tras la etapa de reacción (γ) total o parcialmente y el reactor conectado posteriormente se hace funcionar con presión normal o una baja sobrepresión. La temperatura en el reactor conectado posteriormente se encuentra preferentemente a de 50 °C a 150 °C y de manera especialmente preferente a de 80 °C a 140 °C.

En el polietercarbonatopoliol resultante puede reducirse a continuación de manera térmica, preferentemente a una temperatura de 80 °C a 200 °C, el contenido en partes constituyentes volátiles. Para la reducción térmica de las partes constituyentes volátiles pueden usarse los procedimientos conocidos en general por el experto por el estado de la técnica. Por ejemplo puede conseguirse la reducción térmica de las partes constituyentes volátiles por medio de evaporación de capa delgada, evaporación de corto recorrido o evaporación de película descendente, realizándose ésta preferentemente con presión reducida (vacío). Además pueden usarse también procedimientos de destilación clásicos, en los que el polietercarbonatopoliol se calienta por ejemplo en un matraz o recipiente agitador hasta una temperatura de 80 °C a 200 °C, y las partes constituyentes volátiles se separan por destilación a través de la cabeza. Para el aumento de la eficacia de la destilación puede trabajarse a este respecto tanto con presión reducida y/o uso de un gas de destilación inerte (por ejemplo nitrógeno) y/o uso de un agente arrastrador (por ejemplo agua o disolvente orgánico inerte). Además puede realizarse la reducción de las partes constituyentes volátiles también mediante separación por destilación a vacío en una columna de empaquetamiento, usándose como gas de destilación habitualmente vapor de agua o nitrógeno.

Además de los catalizadores 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 complejo de metal conocidos por el experto por el estado de la técnica para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono, a base de los metales cinc 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 sales de cobalto (descritos por ejemplo en los documentos US 7.304.172 B2, US 2012/0165549 A1).

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

Los índices de OH de los polietercarbonatopoliolos 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 especialmente preferente de 20 mg de KOH/g a 150 mg de KOH/g.

Por masa molar equivalente ha de entenderse la masa total del material que contiene átomos de hidrógeno activos, distribuida por el número de átomos de hidrógeno activos. En el caso de materiales que contienen grupos hidroxilo se encuentra ésta en la siguiente relación con respecto al índice de OH:

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

A los polietercarbonatopoliolos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse eventualmente agentes protectores frente al envejecimiento, como por ejemplo antioxidantes.

La presente invención se refiere además al uso de un polietercarbonatopoliol 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 de molde 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 de molde blanda de poliuretano, que puede obtenerse mediante reacción de un poliisocianato con un polietercarbonatopoliole de acuerdo con la invención según un procedimiento familiar para el experto con ayuda de aditivos habituales como por ejemplo activadores, estabilizadores, agentes expansores, reticuladores, agente alargadores de cadena y/o cargas así como eventualmente otros polieterpolioles, poliesterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles y/o polioles que contienen carga (polioles poliméricos, dispersiones de poliurea etc.).

Los 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 aquéllos de fórmula (XI),



en la que significan

n = 2 - 4, preferentemente 2-3,

y

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

Por ejemplo se trata de aquellos poliisocianatos tal como se describen en el documento EP 0 007 502 A1, páginas 7 - 8. Se prefieren por regla general los poliisocianatos fácilmente accesibles de manera técnica, por ejemplo el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así como mezclas discrecionales de estos isómeros ("TDI"); polifenilpolimetilendiisocianatos, 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 bien 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 poliester-polioles o sin embargo otros polioles discrecionales (por ejemplo polieterpolioles convencionales). Preferentemente se usa como poliisocianato al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, 4,4'- y 2,4'- y 2,2'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianato ("MDI de núcleo múltiple"), de manera especialmente preferente se usa como poliisocianato una mezcla que contiene 4,4'-difenilmetanodiisocianato y 2,4'-difenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianato.

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente pueden usarse para la preparación de los polímeros de poliuretano, preferentemente de las espumas blandas de poliuretano, de manera especialmente preferente de las espumas de bloque blandas de poliuretano o de las espumas de molde blandas de poliuretano, adicionalmente aún polieterpolioles convencionales. Por polieterpolioles convencionales en el sentido de la invención ha de entenderse compuestos que son productos de adición de óxido de alquileo de compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff. Ejemplos de tales polieterpolioles se conocen por el experto. Pueden presentar un índice de hidroxilo de acuerdo con la norma DIN 53240 de $\geq 3,0$ 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 usados para la preparación de los polieterpolioles convencionales con átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff presentan en la mayoría de los casos funcionalidades de 2 a 8. Los compuestos iniciadores pueden tener funcionalidad hidroxilo y / o funcionalidad amino. Ejemplos de compuestos iniciadores con funcionalidad hidroxilo son propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, brencatequina, resorcina, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados que contienen grupo metilol de formaldehído y fenol o melamina o urea. Ejemplos de compuestos iniciadores con funcionalidad amino son amoniaco, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, hexametilendiamina, anilina, los isómeros de la toluidina, los isómeros de la diaminotolueno, los isómeros del diaminodifenilmetano y productos de núcleo superior que se producen en la condensación de anilina con formaldehído para dar diaminodifenilmetano.

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

La preparación de los polieterpolioles convencionales puede realizarse mediante catálisis con base, por ejemplo a través de catálisis con hidróxido de metal alcalino o con amina, mediante catálisis con cianuro de metal doble o mediante catálisis con ácido de Lewis o ácido de Brønsted.

- 5 Además de los polieterpolioles convencionales mencionados anteriormente pueden usarse para la preparación de los polímeros de poliuretano, preferentemente de las espumas blandas de poliuretano, de manera especialmente preferente de las espumas de bloque blandas de poliuretano o de las espumas de molde blandas de poliuretano, adicionalmente o como alternativa también poliesterpolioles. Los poliesterpolioles adecuados presentan preferentemente índices de OH en el intervalo de 6 a 800 mg de KOH/g y pueden prepararse por ejemplo a partir de
- 10 ácidos carboxílicos polifuncionales, preferentemente ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono según procedimientos conocidos. En lugar de los ácidos carboxílicos polifuncionales pueden usarse también sus derivados, tales como por ejemplo cloruros o anhídridos de ácido.

Ejemplos:

Procedimientos de medición:

- 15 Los índices de OH determinados de manera experimental 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 un viscosímetro de rotación (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) según las instrucciones de la norma DIN 53018.
- 20 La proporción de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO₂) así como la proporción de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopoliol se determinaron por medio de RMN-¹H (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-¹H (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue:
- 25 resonancia de carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) en 4,5 ppm, carbonato que resulta de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias en de 5,1 a 4,8 ppm), OP que no ha reaccionado con resonancia en 2,4 ppm, polieterpolioliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias en de 1,2 a 1,0 ppm.

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

- 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 polietercarbonatopolioliol 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
- 35 F(1,2-1,0) = área de la resonancia en 1,2-1,0 ppm para polieterpolioliol

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

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

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

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

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

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

- 45 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (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.
La proporción en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula,

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

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

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 constituido por poliéter, que se constituyó por óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO₂, y polietercarbonatopoliol, constituido por iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron 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 polietercarbonatopoliol se convirtió en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F=44/(44+58)$. La indicación del contenido en CO₂ en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véase los siguientes ejemplos y la tabla 1) está normalizada con respecto a la molécula de polietercarbonatopoliol, que se ha producido durante la copolimerización y las etapas de activación.

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

La determinación de la funcionalidad del iniciador en el polietercarbonatopoliol producido se realizó por medio de RMN-¹³C (empresa Bruker, Advance 400, 400 MHz; tiempo de espera d1: 4 s, 6000 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en acetona-D6 deuterada con adición de acetilacetato de cromo(III). La concentración de solución se encontraba en 500 mg / ml.

Las resonancias relevantes en el RMN-¹³C (con respecto a CHCl₃ = 7,24 ppm) son tal como sigue: se evalúan las señales de carbono de los átomos de C unidos directamente al nitrógeno (grupos metileno, grupo metino) del iniciador:

Iniciado de manera bifuncional: de 40,4 ppm a 40,0 ppm (un carbono)

Iniciado de manera trifuncional: de 42,2 ppm a 40,5 ppm (dos carbonos)

Iniciado de manera bifuncional significa que sólo los grupos OH del compuesto iniciador de uretano-alcohol se alcoxilan.

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

Los desplazamientos químicos en el RMN-¹³C se determinaron con mediciones de comparación (espectros de comparación).

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

Los endurecimientos por deformación (40 % de compresión) se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1798.

Materias primas usadas:

Catalizador para la preparación de los polietercarbonatopoliol (catalizador DMC): catalizador de cianuro de metal doble, que contiene hexacianocobaltato de cinc, 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.

carbonato de propileno cíclico (cPC): empresa Acros, n.º de artículo: 131560025

carbonato de etileno cíclico (cEC): empresa Acros, n.º de artículo: 118410010

etanolamina: empresa Merck; n.º de artículo: 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 del 20 % en peso de 2,6-tolulendiisocianato, que puede obtenerse con el nombre Desmodur® T 80, Bayer MaterialScience AG

catalizador 1: bis-(2-dimetilamino-etil)-éter en dipropilenglicol, que puede 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:

En un matraz de cuatro cuellos de 10 l con refrigerador a reflujo y termómetro se dispuso carbonato de propileno cíclico (6080 g, 59,6 mol). A continuación se añadió gota a gota a 60 °C etanolamina (2405 g, 39,6 mol) lentamente en el intervalo de 50 min de modo que la temperatura no superara 72 °C. La mezcla de reacción se agitó a

continuación durante 24 h a 60 °C. Tras enfriar hasta 25 °C se obtuvo el uretano-alcohol.

Propiedades 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

Ejemplo 1b:

- 5 Se liberaron 1000 g de uretano-alcohol, preparado de acuerdo con el ejemplo 1a, por medio de evaporación en capa delgada (0,01 kPa, 120 °C) de partes constituyentes volátiles.

Se obtuvo como resultado un uretano-alcohol con las siguientes propiedades:

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

Ejemplo 2:

- 10 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l con refrigerador a reflujo y termómetro se dispuso una mezcla de carbonato de propileno cíclico (1181 g, 11,6 mol) y carbonato de etileno 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 intervalo de 60 min de modo que la temperatura no superara 70 °C. La reacción se agitó a continuación durante 15 h a 60 °C. Tras enfriar hasta 25 °C se obtuvo el uretano-alcohol.

- 15 Propiedades del uretano-alcohol resultante:

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

Ejemplo 3 (LAEM 528):

- 20 En un matraz de cuatro cuellos de 2 l con refrigerador a reflujo y termómetro se dispuso 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 gota a gota a 60 °C etanolamina (500 g, 8,2 mol) lentamente en el intervalo de 60 min de modo que la temperatura no superara 79 °C. La reacción se agitó a continuación durante 15 h a 60 °C. Tras enfriar hasta 25 °C se obtuvo el uretano-alcohol

Propiedades del uretano-alcohol resultante:

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

- 25 **Preparación de polietercarbonatopoliolios**

Ejemplo 4: copolimerización de OP y CO₂ con dosificación continua del compuesto iniciador de uretano-alcohol

Etapa (α) ("secado"):

- 30 Se suspendieron 107 mg de catalizador DMC secado, que no está activado, en 31 g de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación designado también como 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 introdujo durante 30 min 26 - 30 l/h de nitrógeno y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida de 7,5-10 kPa.

Etapa (β) ("activación con catalizador"):

5 En el reactor se añadió a 130 °C, 1200 r/min y con una presión previa de aproximadamente 10 kPa, que se ajustó con nitrógeno, una cantidad de 5 g de óxido de propileno (PO) en 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 partida. Tras la primera caída de presión se solicitó el reactor con $p = 5000$ kPa de CO_2 y a continuación se añadieron para la activación otros 10 g de OP en una vez. Tras un tiempo de espera se produjo de nuevo una punta de temperatura y la presión total en el reactor mostró un descenso de la presión.

La etapa (γ) ("copolimerización de OP y CO_2 con dosificación continua de compuesto iniciador de uretano-alcohol"):

10 Tras realizar la activación se dosificaron óxido de propileno (196 g) con 1,00 g/min y 18 g del uretano-alcohol del ejemplo 1b con 0,104 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_2 , manteniéndose constante la presión en el reactor en 5000 kPa de CO_2 mediante dosificación posterior regulada de manera continua. Tras finalizar la adición de OP se agitó posteriormente a 105 °C y presión de reacción hasta agotar el consumo de CO_2 (1200 r/min). Esta reacción posterior duró aproximadamente 3 h.

15 La mezcla de productos obtenida se liberó por medio de un rotavapor de trazas de óxido de propileno monomérico y se estabilizó mediante la adición de 500 ppm de Irganox 1076. A continuación se separó el carbonato de propileno cíclico por medio de evaporación de capa delgada (0,01 kPa, 120 °C) de la mezcla de reacción. La proporción de CO_2 incorporada en el polietercarbonatopoliol, la viscosidad, índice de OH y la funcionalidad se determinaron con los procedimientos analíticos mencionados anteriormente.

20 Propiedades del polietercarbonatopoliol resultante:

índice de OH:	58,7 mg de KOH/g
viscosidad (25 °C):	4640 mPas
contenido en CO_2 :	15,0 %
funcionalidad:	2,74

Ejemplo 5: copolimerización de OP y CO_2 con dosificación continua del compuesto iniciador de uretano-alcohol

Etapa (α) ("secado"):

25 Se suspendieron 107 mg de catalizador DMC secado, que no está activado, en 31 g de 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 durante 30 min 26 - 30 l/h de nitrógeno y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida de 7,5-10 kPa. Etapa (β) ("activación con catalizador"):

30 En el reactor se añadió a 130 °C, 1200 r/min y con una presión previa de aproximadamente 10 kPa, que se ajustó con nitrógeno, una cantidad de 5 g de óxido de propileno (OP) en 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 partida. Tras la primera caída de presión se solicitó el reactor con $p = 5000$ kPa de CO_2 y a continuación se añadieron para la activación otros 10 g de OP en una vez. Tras un tiempo de espera se produjo de nuevo una punta de temperatura y la presión total en el reactor mostró un descenso de la presión.

35 La etapa (γ) ("copolimerización de OP y CO_2 con dosificación continua de compuesto iniciador de uretano-alcohol"):

40 Tras realizar la activación se dosificaron óxido de propileno (196 g) con 1,01 g/min y 18 g del uretano-alcohol del ejemplo 2 con 0,100 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_2 , manteniéndose constante la presión en el reactor en 5000 kPa de CO_2 mediante dosificación posterior regulada de manera continua. Tras finalizar la adición de OP se agitó posteriormente a 105 °C y presión de reacción hasta agotar el consumo de CO_2 (1200 r/min). Esta reacción posterior duró aproximadamente 3 h.

45 La mezcla de productos obtenida se liberó por medio de un rotavapor de trazas de OP monomérico y se estabilizó mediante la adición de 500 ppm de Irganox 1076. A continuación se separó el carbonato de propileno cíclico por medio de evaporación de capa delgada (0,01 kPa, 120 °C) de la mezcla de reacción. La proporción de CO_2 incorporada en el polietercarbonatopoliol, la viscosidad y el índice de OH se determinaron con los procedimientos analíticos mencionados anteriormente.

Propiedades del polietercarbonatopoliol resultante:

índice de OH:	50,7 mg de KOH/g
viscosidad (25 °C):	7370 mPas
contenido en CO ₂ :	16,6 %

Ejemplo 6: copolimerización de OP y CO₂ con dosificación continua del compuesto iniciador de uretano-alcohol

5 Etapa (α) ("secado"):

Se suspendieron 107 mg de catalizador DMC secado, que no está activado, en 31 g de 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 durante 30 min 26 - 30 l/h de nitrógeno y al mismo tiempo se aplicó una presión reducida de 7,5-10 kPa. Etapa (β) ("activación con catalizador"):

10 En el reactor se añadió a 130 °C, 1200 r/min y con una presión previa de aproximadamente 10 kPa, que se ajustó con nitrógeno, una cantidad de 5 g de óxido de propileno (OP) en 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 partida. Tras la primera caída de presión se solicitó el reactor con p = 5000 kPa de CO₂ y a continuación se añadieron para la activación otros 10 g de OP en una vez. Tras un tiempo de espera se produjo de nuevo una punta de temperatura y la presión total en el reactor mostró un descenso de la presión.

La etapa (γ) ("copolimerización de PO y CO₂ con dosificación continua de compuesto iniciador de uretano-alcohol"):

20 Tras realizar la activación se dosificaron óxido de propileno (196 g) con 1,00 g/min y 18 g del uretano-alcohol del ejemplo 3 con 0,100 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 CO₂, manteniéndose constante la presión en el reactor en 5000 kPa de CO₂ mediante dosificación posterior regulada de manera continua. Tras finalizar la adición de OP se agitó posteriormente a 105 °C y presión de reacción hasta agotar el consumo de CO₂ (1200 r/min). Esta reacción posterior duró aproximadamente 3 h.

25 La mezcla de productos obtenida se liberó por medio de un rotavapor de trazas de OP monomérico y se estabilizó mediante la adición de 500 ppm de Irganox 1076. A continuación se separó el carbonato de propileno cíclico por medio de evaporación de capa delgada (0,01 kPa, 120 °C) de la mezcla de reacción. La proporción de CO₂ incorporada en el polietercarbonatopoliol, la viscosidad y el índice de OH se determinaron con los procedimientos analíticos mencionados anteriormente.

Propiedades del polietercarbonatopoliol resultante:

índice de OH:	58,7 mg de KOH/g
viscosidad (25 °C):	4640 mPas
contenido en CO ₂ :	15,0 %

30 Ejemplo 7: procedimiento continuo con dosificación continua del compuesto iniciador de uretano-alcohol

La reacción se realizó en una cascada de recipientes agitadores accionados de manera continua que está constituida por cinco recipientes a presión conectados uno detrás de otro (reactor R1, reactor R2, reactor R3, reactor R4 y reactor R5).

35 R1, R2, R3, R4 y R5 son en cada caso reactores, reactores agitadores agitados de manera continua: reactor R1 (300 ml de volumen) tenía una altura (interna) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calefacción eléctrica (510 vatios de potencia de calefacción máxima). La contrarrefrigeración consistía en un tubo de inmersión flexionado en forma de U con 3,17 mm de diámetro externo, que sobresalía hasta 5 mm por encima de la base en el reactor y a través del cual se hace fluir agua de refrigeración de aprox. 10 °C. El flujo de agua se conectó y se desconectó a través de una válvula magnética. Además estaba

40 equipado el reactor con un tubo de entrada para gas inerte (nitrógeno), un tubo de entrada para óxido de propileno, así como un detector térmico con 3,17 mm de diámetro, que sobresalía hasta 3 mm por encima de la base en el reactor. Además estaba equipado el reactor con un tubo de entrada para gas inerte o dióxido de carbono así como una conexión para vacío, que conducía a la fase gaseosa del reactor. El reactor se agitó a través de un agitador de paletas inclinadas, que presentaba cuatro cuchillos agitadores (45 °) con en cada caso un diámetro de 35 mm y una

45 altura de 10 mm. A través de un regulador de flujo másico se dosificó la fase líquida en el reactor R2.

El reactor R2 (300 ml de volumen) tenía una altura (interna) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calefacción eléctrica (510 vatios de potencia de calefacción máxima). La contrarrefrigeración consistía en un tubo flexionado en forma de espiral con 3,17 mm de diámetro externo, a través del cual se hizo fluir agua de refrigeración de aprox. 10 °C. El flujo de agua se conectó y se desconectó a través de una válvula magnética. Además estaba equipado el reactor con un tubo de entrada para gas inerte (nitrógeno), un tubo de entrada para óxido de propileno, así como un detector térmico con 3,17 mm de diámetro, que sobresalía en el reactor. Además estaba equipado el reactor con un tubo de entrada para gas inerte o dióxido de carbono así como una conexión para vacío, que conducía a la fase gaseosa del reactor. El reactor se agitó a través de un agitador de paletas inclinadas, que se encontraba en el centro de una placa deflectora de flujo con quebrantadores de flujo. En el caso del agitador de paletas inclinadas se trataba de un agitador con cuatro cuchillos agitadores (45 °), que presentaban un diámetro de 35 mm y una altura de 10 mm. Además disponía el reactor de una mirilla. A través de un tubo calentado se condujo la sobrecarga al reactor R3.

El reactor R3 (300 ml de volumen) tenía una altura (interna) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calefacción eléctrica (510 vatios de potencia de calefacción máxima). La contrarrefrigeración consistía en un tubo flexionado en forma de espiral con 3,17 mm de diámetro externo, a través del cual se hizo fluir agua de refrigeración de aprox. 10 °C. El flujo de agua se conectó y se desconectó a través de una válvula magnética. Además estaba equipado el reactor con un tubo de entrada para la mezcla de reacción procedente del reactor R2 y un detector térmico con 3,17 mm de diámetro. A través de un tubo calentado se condujo la sobrecarga al reactor R4.

El reactor R4 era de igual estructura que el reactor R3. La sobrecarga se condujo a través de un tubo calentado al reactor R5.

El reactor R5 (1700 ml de volumen) tenía una altura (interna) de 28,5 cm y un diámetro interno de 9,82 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calefacción eléctrica (510 vatios de potencia de calefacción máxima). La contrarrefrigeración consistía en un tubo de inmersión flexionado en forma de onda con 6,35 mm de diámetro externo, que sobresalía hasta 5 mm por encima de la base en el reactor y a través del cual se hizo fluir agua de refrigeración de aprox. 10 °C. El flujo de agua se conectó y se desconectó a través de una válvula magnética. Además estaba equipado el reactor con un detector térmico con 3,17 mm de diámetro, que sobresalía hasta 3 mm por encima de la base en el reactor. El reactor se agitó a través de un agitador de espiral, en el que sobre el eje agitador estaba colocado un vástago metálico cuadrado configurado en forma de espiral con una sección transversal de 12,4 x 45 mm, presentando la espiral un diámetro externo de 6 cm, un diámetro interno de 4,6 cm y una altura de 14 cm. A través de una válvula de retención de presión se descargó la fase gaseosa en el aire de escape.

Para el registro de la concentración de óxido de propileno durante la activación del catalizador en el reactor R2 se usó un espectrómetro Bruker MATRIX-MF equipado con sondas de fibra óptica ATR-IR de 3,17 mm. Las sondas de fibra óptica ATR-IR (prisma de diamante de 90 ° con 1 x 2 mm de superficie base y 1 mm de altura como elemento ATR, 2 x 45 ° de reflexión del haz IR, haz IR acoplado a través de fibras conductoras de luz) se incorporaron en los reactores de modo que el diamante que se encuentra en el extremo de la sonda de fibra óptica ATR-IR de 3,17 mm se sumergió completamente en la mezcla de reacción. Los espectros IR (valor medio de 100 barridos) se registraron cada 60 segundos en el intervalo de 4000-650 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹. La concentración de óxido de propileno se siguió a través del registro de las bandas características para óxido de propileno en 830 cm⁻¹. Una reducción de la intensidad de la banda en 830 cm⁻¹ hasta el 5 % del valor máximo se evaluó como conversión completa de óxido de propileno.

Para la separación de las partes constituyentes volátiles se condujo la mezcla de reacción por un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 1 h) discurre hacia abajo a lo largo de la pared interna de un tubo calentado desde fuera hasta 120 °C con 70 mm de diámetro y 200 mm de longitud, distribuyéndose la mezcla de reacción mediante tres rodillos que giran con una velocidad de 250 r/min con 10 mm de diámetro en cada caso de manera uniforme como película delgada sobre la pared interna del evaporador de película descendente. En el interior del tubo se ajustó a través de una bomba una presión de <0,1 kPa. La mezcla de reacción purificada de partes constituyentes volátiles (por ejemplo óxido de propileno que no ha reaccionado, carbonato de propileno cíclico) se recogió en el extremo inferior del tubo calentado en un recipiente.

Etapas de procedimiento:

Preparación de una mezcla de catalizador DMC y compuesto iniciador de uretano-alcohol:

En un reactor a presión de 300 ml (reactor R1) equipado con agitador de paletas inclinadas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (0,645 g) y uretano-alcohol del ejemplo 1a (250,00 g). El reactor se cerró y la mezcla de catalizador DMC e iniciador se agitó en el reactor R1 a 40 °C durante la noche con 300 r/min y 100 kPa. La presión en el reactor R1 se reguló con nitrógeno, que se introdujo en la fase gaseosa, gradualmente hasta 4.700 kPa.

Etapas (β) (activación):

En un reactor a presión de 300 ml (reactor R2) equipado con agitador de paletas inclinadas, quebrantador de flujo y chapa deflectora de flujo se dispuso de una mezcla de catalizador DMC (0,059 g) y carbonato de propileno (150,10

g) y se agitó con 650 r/min. A continuación se ajustó en la base del reactor un flujo de nitrógeno ligero de 10 g/h con válvula de aire de escape abierta en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se inertizó durante 31 min y se cerró el reactor a continuación. El reactor se calentó hasta 130 °C. Se dosificaron 15 g de óxido de propileno con ayuda de un regulador de flujo másico (200 g/h). La reducción de la concentración del óxido de propileno se siguió a través de espectroscopía IR. La mezcla de reacción se agitó (650 r/min) hasta obtener la conversión completa del óxido de propileno (aprox. 15 min). A continuación se dosificaron aún dos veces más 15 g de óxido de propileno con ayuda de un regulador de flujo másico (200 g/h) y la mezcla de reacción se agitó (650 r/min) en cada caso hasta obtener la conversión completa del óxido de propileno (aprox. 15 min). La aparición de un desarrollo de calor momentáneamente elevado en el reactor tras la adición del óxido de propileno confirmó la activación del catalizador. A continuación se dosificó a través de un medidor de flujo másico y una microbomba de anillo dentado la mezcla de uretano-alcohol y catalizador DMC procedente del reactor R1 (20 g/h). El flujo se reguló hasta 7,70 g/h, tan pronto como fue visible la salida de la mezcla de uretano-alcohol y catalizador DMC en el extremo del conducto de inmersión mediante la mirilla (aprox. 8 min). Además se dosificaron a través de un regulador de flujo másico y un conducto de inmersión de manera continua 71 g/h de óxido de propileno en el reactor R2.

15 **Etapa (γ) (copolimerización):**

Tan pronto como se consiguió la sobrecarga del reactor R2 (con 195 ml de volumen de líquido), se abrió la válvula en la salida del reactor R2. En la fase gaseosa del reactor R2 se introdujo de manera continua CO₂ con un flujo de 23 g/h. El flujo de salida se descargó a través de los otros recipientes a presión (reactores R3, R4 y R5) y una válvula de retención de presión, que estaba ajustada hasta 5000 kPa de presión previa. La temperatura en los reactores R3 y R4 se reguló hasta 130 °C, en el reactor R5 hasta 100 °C. La velocidad del agitador en los reactores R3 y R4 ascendía a 650 r/min, en el reactor R5 a 200 r/min. La mezcla de producto se recogió en el reactor R5 a 100 °C con presión y se agitó con 200 r/min. La temperatura de los conductos calentados entre los reactores R1 y R2 ascendía a 50 °C, entre los reactores R2 - R3 así como R3 - R4 y R4 - R5 a 100 °C. Tras una duración de funcionamiento de 94 horas se extrajo a través de una válvula una muestra de la fase líquida del reactor R5. Tras separar las partes constituyentes volátiles de la mezcla de reacción mediante el evaporador de película descendente (véase anteriormente) se obtuvo el polietercarbonatopoliol:

Propiedades del polietercarbonatopoliol resultante:

índice de OH:	66,3 mg de KOH/g
viscosidad (25 °C):	1855 mPas
Contenido en CO ₂ :	10,2 %

Ejemplos 8-11: preparación de espumas blandas de poliuretano:

30 Se prepararon espumas blandas de poliuretano de acuerdo con las formulaciones indicadas en la siguiente tabla 1. Están expuestas las proporciones de los componentes en partes en peso.

Se obtuvieron espumas blandas de poliuretano cualitativamente de alta calidad con estructura celular unitaria, que se caracterizaron mediante determinación de las densidades aparentes y endurecimientos por deformación (endurecimiento por deformación medido con un 40 % de compresión) (tabla 1).

35 Tabla 1: preparación de espumas blandas de poliuretano

Ejemplo	8	9	10	11
polietercarbonatopoliol del ejemplo 4 [partes en peso]	100	100	-	-
polietercarbonatopoliol del ejemplo 5 [partes en peso]	-	-	100	-
polietercarbonatopoliol del ejemplo 6 [partes en peso]	-	-	-	100
estabilizador 1 [partes en peso]	2,4	1,2	2,4	2,4
catalizador 1 [partes en peso]	0,15	0,12	0,15	0,15
catalizador 2 [partes en peso]	0,14	0,18	0,14	0,14
agua [partes en peso]	2,50	4,50	2,50	2,50
isocianato 1 [partes en peso]	36,0	56,8	34,5	34,2
índice de NCO	108	108	108	108

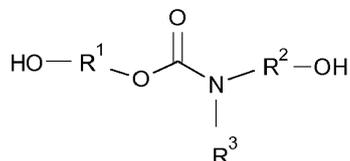
ES 2 650 845 T3

(continuación)

Ejemplo	8	9	10	11
densidad aparente [kg/m ³]	39,3	27,8	41,4	37,2
endurecimiento por deformación, 4º ciclo [kPa]	3,0	4,4	3,4	3,0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a compuestos iniciadores con funcionalidad H, **caracterizado porque** se usa 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 puede estar interrumpido eventualmente por heteroátomos tales como O, S o N y puede estar sustituido,

10

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

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 pueden estar interrumpidos en cada caso eventualmente por heteroátomos tales como O, S o N y/o pueden estar sustituidos en cada caso con alquilo, arilo y/o hidroxilo,

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.

20

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 está constituido por 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 usa al menos un óxido de alquileo seleccionado del grupo que está constituido por óxido de etileno y óxido de propileno.

30

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

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se realiza la adición en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque**

35

(α) se disponen el uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) o un agente de suspensión y se separan eventualmente agua y/u otros compuestos volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador DMC al uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) o al agente de suspensión antes o tras el secado,

40

(β) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y la copolimerización) de óxido de alquileo a la mezcla que resulta de la etapa (α), pudiendo realizarse esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo eventualmente en presencia de CO₂, y esperándose entonces el pico de temperatura ("hotspot") que se produce debido a la siguiente reacción química exotérmica y/o a una caída de presión en el reactor en cada caso, y pudiendo realizarse la etapa (β) para la activación también varias veces,

45

(γ) se añaden óxido de alquileo, dióxido de carbono y eventualmente uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) a la mezcla que resulta de la etapa (β),

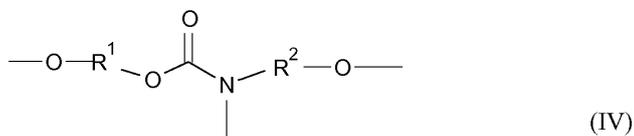
añadiéndose al menos en una de las etapas (α) o (γ) al menos un uretano-alcohol de acuerdo con la fórmula (II) como sustancia iniciadora con funcionalidad H.

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

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 y 8 a 9, en el que se dosifican uno o varios uretano-alcoholes de acuerdo con la fórmula (II), uno o varios óxidos de alquileo así como catalizador DMC en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") de manera continua en el reactor y separándose la mezcla de reacción resultante (que contiene el producto de reacción) de manera continua del reactor.

10 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que en una etapa (δ) se transfiere la mezcla de reacción separada de manera continua del reactor, con un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo, a un reactor siguiente, en el que a modo de una reacción posterior se reduce el contenido de óxido de alquileo libre hasta menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.

12. Polietercarbonatopoliolios que contienen una unidad estructural de fórmula (IV),



15 en la que

significa $R^1 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$ o $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$,

significa $R^2 = \text{CH}_2\text{-CH}_2$ o $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$,

y en la que R^1 y R^2 pueden ser idénticos o distintos uno de otro.

20 13. Polietercarbonatopoliolios de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizados porque** presentan un índice de OH de 3 a 400 mg de KOH /g, preferentemente de 10 a 200 mg de KOH/g.

14. Polietercarbonatopoliolios que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

25 15. Uso de un polietercarbonatopoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14 para la preparación de un polímero de poliuretano, preferentemente de una espuma blanda de poliuretano.

16. Polímero de poliuretano, preferentemente una espuma blanda de poliuretano, que puede obtenerse mediante reacción de un poliisocianato con un polietercarbonatopoliol de acuerdo con una de las reivindicaciones 12 a 14.