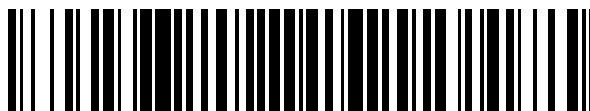


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 156**

51 Int. Cl.:

B01J 27/26 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/06 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2011 PCT/EP2011/003014**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11160797**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2011 E 11736272 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2585215**

54 Título: **Catalizadores modificados de cianuro de doble metal, procedimiento para la preparación mediante el tratamiento del catalizador cristalino de DMC con un ácido de Brönsted y su utilización**

30 Prioridad:

23.06.2010 WO PCT/CN2010/074322

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

06.02.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SHISHKOV, IGOR;
ZARBAKHS, SIRUS;
LÖFFLER, ACHIM;
ROHDE, WOLFGANG y
XINHONG, ZHANG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 653 156 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

Catalizadores modificados de cianuro de doble metal, procedimiento para la preparación mediante el tratamiento del catalizador cristalino de DMC con un ácido de Brønsted y su utilización

Campo de la invención

La invención se refiere a un método para la preparación de catalizadores de cianuro de doble metal(DMC) que se usan en la producción de polioles de poliéter y los catalizadores de DMC obtenidos. Los catalizadores de DMC muestran un desempeño mejorado en las reacciones de alcoxilación, de modo que se pueden usar concentraciones menores del catalizador de DMC en la producción de polirol de poliéter.

Antecedentes de la invención

Los polioles de poliéter son compuestos intermedios importantes utilizados para la fabricación de una amplia gama de productos, que incluyen poliuretanos. Los polioles de poliéter se producen por polimerización de epóxidos, por ejemplo, propileno u óxido de etileno. Se sabe que los catalizadores de doble metal (catalizadores de DMC) son catalizadores de polimerización efectivos, que producen polioles con una amplia distribución de peso molecular, baja viscosidad y baja insaturación.

Los catalizadores de DMC se preparan normalmente mediante combinación de una solución acuosa de una sal metálica y una solución acuosa de una sal de cianuro metálico complejo. Por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 5.470.813 y 5.714.639 describen la preparación de DMC mediante la combinación de una solución acuosa de ZnCl_2 (en exceso) con una solución acuosa de $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$. El catalizador de DMC deseado, en este caso específicamente $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, precipita de la mezcla.

El documento US 2002/193245 A1 describe la preparación en una etapa de catalizadores de DMC mediante la combinación de la solución acuosa de la primera sal metálica, por ejemplo, ZnCl_2 , con la solución acuosa de la segunda sal metálica, por ejemplo, CoCl_2 , y la solución acuosa de cianuro de metal alcalino, por ejemplo, KCN, en una sola etapa para sintetizar el catalizador DMC, en este caso específicamente $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$.

Otros métodos para la síntesis del catalizador de DMC se describen en los documentos US-A 4.472.560, US-A 4.477.589, US-A 5.627.120, US-A 5.482.908, US-A 5.789.626, US 6.376.420 B1, US 6.869.905 B1, EP 1 079 926 A1, EP 1 194 231 A1, EP 1 290 060 A1, WO 2005/094989 A1, US 2002/0177523, US 2007/0203367 A1, DE 198 09 538 A1, y WO 99/56874 A1.

Los catalizadores cristalinos de DMC se describen en los documentos US 6.303.833 B1, US 6.613.714 B2, US 6.689.710 B2, US 7.470.823 B2, US 2004/249221 A1, US 2005/0203274 A1, y US 2008/300376 A1.

Aunque los catalizadores de DMC, por ejemplo aquellos descritos en los documentos US 6.689.710 B2 o US 2004/0249221 A1, muestran alta actividad y proporcionan polioles de poliéter con bajo nivel de insaturación, se han realizado diversos intentos para aumentar adicionalmente la actividad del catalizador, para poder usar concentraciones de catalizador más pequeñas en el procedimiento de producción de polirol y evitar un aumento en la viscosidad de los polioles resultantes a concentraciones de catalizador de DMC por debajo de 100 ppm.

Las modificaciones del procedimiento de preparación del catalizador incluyen la preparación continua de catalizadores cristalinos de DMC a través de una boquilla mezcladora (EP 1 799 344 A1), la preparación del catalizador de DMC en líquidos iónicos (WO 2008/095853 A1), o el secado por aspersión del catalizador (WO 2004/022227 A1).

Para aumentar la actividad del catalizador, se han propuesto varios métodos de acondicionamiento. El documento US 2004/0242937 A1 enseña el acondicionamiento de un catalizador cristalino de DMC mediante irradiación ultrasónica, con el fin de efectuar la desaglomeración de las partículas del catalizador. El documento WO 03/029326 A1 describe el acondicionamiento del catalizador de DMC a 80-130°C en el reactor antes de la polimerización.

El documento EP 1 288 244 A1 describe un procedimiento en el que un catalizador sustancialmente cristalino de cianuro de doble metal se somete a un tratamiento de contacto mediante calentamiento del catalizador con una solución acuosa que contiene un ligando orgánico y una sal metálica a temperaturas de 45 a 125°C, y luego separando el sólido resultante de la suspensión espesa obtenida.

El documento CN 1 589 966 A enseña a tratar el cloruro de zinc que tiene una basicidad más alta con ácido para regular su basicidad a un valor óptimo antes de usarlo para la preparación del catalizador de DMC.

El documento US 6.077.978 A enseña a evitar la desactivación del catalizador de DMC mediante la adición de un ácido al recipiente o a un compuesto iniciador para la producción de polirol. El ácido neutraliza las impurezas básicas

en el compuesto de partida, de modo que se puede prescindir de la purificación complicada del compuesto de partida. Sin embargo, no se proporcionó información con respecto al efecto del ácido sobre el catalizador de DMC.

El documento JP 5/331278 A divulga la adición de ácido a un poliol producido usando un catalizador básico y la propoxilación subsiguiente en presencia de un catalizador de DMC sin eliminar el exceso de ácido y la sal formada, para producir un poliol de alto peso molecular.

El documento EP 1 911 787 A2 describe un procedimiento catalizado por DMC para la producción de polioles de poliéter que tolera un alto contenido de agua en los iniciadores de bajo peso molecular. El procedimiento utiliza un iniciador de bajo peso molecular que contiene 200-5.000 ppm de agua y se acidifica con desde aproximadamente 10 ppm hasta aproximadamente 2.000 ppm de al menos un ácido mineral prótico inorgánico y un ácido orgánico.

El documento US 6.028.230 A divulga un procedimiento de polimerización de epóxido que comprende hacer reaccionar un epóxido y un iniciador que contiene hidrógeno activo en presencia de (a) un catalizador complejo de cianuro de doble metal altamente activo sustancialmente amorfo compuesto por un cianuro de doble metal, un agente complejante orgánico, y una sal metálica y (b) una cantidad efectiva de un ácido de Lewis no prótico. El poliol de poliéter producido contiene un nivel reducido de cola de alto peso molecular en comparación con un poliol de poliéter análogo preparado en ausencia del ácido de Lewis no prótico. El método produce un producto que contiene una cantidad reducida de impurezas de alto peso molecular incluso con una concentración de catalizador de 30 ppm.

El documento WO 01/53381 A1 divulga un método para la producción de alcoholes de poliéter mediante la adición catalítica de óxidos de alqueno a sustancias de partida con función H usando una combinación de al menos un compuesto de cianuro multimetálico y al menos un compuesto ácido como catalizador. Se informó que esto acortó el tiempo de inducción del catalizador y condujo a un mayor contenido de grupos hidroxilo primarios.

El documento WO 01/04180 A1 enseña un método para preparar catalizadores de cianuro metálico usando ácidos policarboxílicos. El método comprende mezclar una primera solución de una sal metálica en un disolvente inerte con una segunda solución de un compuesto de cianuro metálico en un disolvente inerte en presencia de un poliácido orgánico. Se informa que los catalizadores formados tienen tamaños de partícula más grandes que los catalizadores de cianuro metálico convencionales, lo que facilita la separación del producto de poliol. Los poliácidos orgánicos preferidos son polímeros entrecruzados o no entrecruzados que contienen grupos carboxilo o carboxilato en su estructura. Sin embargo, el método usa poliácidos orgánicos costosos e incluye múltiples etapas de lavado/filtración.

El documento US 6.063.897 A divulga el tratamiento de un catalizador de DMC que comprende grupos hidroxilo de haciendo reaccionar el catalizador con un ácido de Brønsted y eliminando subsiguientemente al menos una porción de cualquier exceso de ácido del catalizador. El catalizador obtenido puede usarse en concentraciones por debajo de 100 ppm, muestra tiempos de iniciación más cortos y produce un producto de poliol con menor contenido de impurezas de alto peso molecular. Sin embargo, la preparación del catalizador de DMC que contiene hidróxido requiere múltiples secuencias de filtración y resuspensión.

El documento US 4.472.560 A enseña el tratamiento de un catalizador de DMC con ácidos y sales metálicas para aumentar la actividad catalítica. En el Ejemplo 16, el tratamiento de $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12-14 H_2O/ZnCl_2$ con $HCl/ZnSO_4$ en DME dio como resultado un aumento de la actividad de 3,1 a 9,8 kg/g de catalizador.

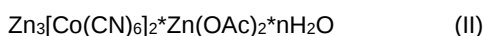
Resumen

Se ha encontrado ahora que los catalizadores de DMC que tienen una actividad incrementada en la producción de poliol de poliéter mediante polimerización con apertura de anillo de epóxidos se obtienen tratando un primer catalizador cristalino de DMC con un ácido de Brønsted seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, y ácido nítrico, y mezclas de los mismos, en presencia de un ligando orgánico que es isopropanol.

Descripción detallada

La presente invención proporciona un método para preparar un catalizador de cianuro de doble metal (DMC), que comprende tratar un primer catalizador de DMC con un ácido de Brønsted seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido nítrico, y mezclas de los mismos, en presencia de un ligando orgánico que es isopropanol. El primer catalizador de cianuro de doble metal es cristalino.

El primer catalizador de DMC corresponde a la fórmula



En la fórmula (II), n generalmente está en el intervalo de 1 a 24, por ejemplo, de 7 a 9.

En una realización del método de la presente invención, se usa una suspensión del primer catalizador de DMC en un medio de dispersión. Como medio de dispersión, se pueden usar agua, alcoholes, ésteres, éteres, ligandos orgánicos que contienen heteroátomos, por ejemplo, Pluronic® 6200, poliéteres, poliésteres, polialcoholes, polieteroles, copolímeros de óxido de propileno/óxido de etileno, y/o sus mezclas.

En una realización del procedimiento, la concentración del catalizador de DMC en la suspensión es de 0,05 a 90% en peso, por ejemplo de 1 a 80% en peso, de 5 a 70% en peso, de 5 a 60% en peso o incluso de 10 a 60% en peso.

En una realización, la suspensión del catalizador de DMC se agita durante el procedimiento de 0 a 3.000 rpm, por ejemplo de 100 a 2.000 rpm, de 200 a 1.000 rpm, o incluso de 300 a 700 rpm.

En una realización, la suspensión del catalizador de DMC se agita durante el procedimiento de acondicionamiento usando una potencia de agitación de 0 a 5 W/l, por ejemplo, 0 a 1 W/l, 0 a 0,5 W/l, o incluso 0 a 0,1 W/l.

En otra realización del método de la presente invención, el primer catalizador de DMC se inmoviliza en un soporte inerte, por ejemplo, un óxido inorgánico o un silicato, o un soporte que comprende un polímero orgánico, por ejemplo, poliestireno o poliuretano. En caso de que el soporte esté en forma de perlas o granos, el primer catalizador de DMC inmovilizado también puede tratarse en suspensión como se describió anteriormente. Alternativamente, el primer catalizador de DMC inmovilizado puede tratarse enjuagando con un ácido de Brønsted seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido nítrico, y mezclas de los mismos, en presencia de un ligando orgánico que es isopropanol. El método de la invención implica el tratamiento del primer catalizador de DMC con un ácido de Brønsted seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y ácido nítrico, y mezclas de los mismos, en presencia de un ligando orgánico que es isopropanol. Los ácidos de Brønsted adecuados son ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico o mezclas de estos ácidos.

En una realización del procedimiento, la concentración del ácido de Brønsted utilizado para el tratamiento está en el intervalo de 0,0001 a 12 M, por ejemplo, de 0,001 M a 12 M, o de 0,1 M a 6 M o incluso de 0,01 M a 6M. La relación de los protones ácidos molares contenidos en el ácido de Brønsted usado para tratar el primer catalizador de DMC con la cantidad molar de todos los átomos de Zn del primer catalizador de DMC está en el intervalo de 1:0,00001 a 1: 1.000.000, por ejemplo, 1 :0,001 a 1:100.000, o incluso 1:0,01 a 1:1.000.

En una realización del procedimiento, el ácido de Brønsted se usa en una cantidad molar que excede la cantidad molar de cualquier sal metálica $M^1_gX_n$ presente en el primer catalizador de DMC. En otra realización, se usa una cantidad estequiométrica de ácido, con respecto a la cantidad molar de cualquier sal metálica $M^1_gX_n$ presente en el primer catalizador de DMC. En aún otra realización, se usa una cantidad subestequiométrica de ácido, con relación a la cantidad molar de cualquier sal metálica $M^1_gX_n$ presente en el primer catalizador de DMC. Por ejemplo, cuando la composición del primer catalizador DMC corresponde a la fórmula $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nZn(OAc)_2 \cdot nH_2O$, la cantidad total de ácido utilizado puede corresponder a menos de 2 equivalentes de ácido por mol del catalizador de DMC, incluso si el procedimiento implica la adición de más de un tipo de ácido.

El isopropanol se usa como el ligando orgánico.

En una realización del procedimiento, el ligando está presente en la mezcla de reacción antes de la adición del ácido de Brønsted, en una concentración de 0,01 hasta el 100% en peso, por ejemplo, de 0,1 hasta el 95% en peso, o incluso del 20 al 80% en peso. Por supuesto, el compuesto de DMC se puede suspender nuevamente en un ligando puro o una mezcla de ligandos seguido de la adición de ácido de Brønsted. Alternativamente, el ligando se puede añadir junto con un ácido de Brønsted, o se puede añadir DMC sólido a una mezcla de un ligando orgánico y un ácido de Brønsted. Se puede agregar ácido a la mezcla de reacción como una solución en diferentes concentraciones, por ejemplo de 0,0001 M a 12 M, o de 0,01 M a 8 M.

El primer catalizador de DMC se trata a una temperatura en el intervalo de 0 a 120°C, por ejemplo de 10 a 100°C, o incluso de 20 a 80°C.

El primer catalizador de DMC se trata durante un período de tiempo en el intervalo de 1 minuto a 24 horas, por ejemplo en el intervalo de 0,5 horas a 24 horas, o incluso en el intervalo de 1 hora a 10 horas.

En una realización de la invención, el primer catalizador de DMC se trata sin aislarse primero de la mezcla de reacción. El procedimiento de tratamiento puede tener lugar inmediatamente después de la síntesis del catalizador. En caso de que se use un reactor adecuado para la preparación del primer catalizador de DMC, el tratamiento puede incluso realizarse *in situ*, sin la necesidad de transferir primero la mezcla de reacción a otro recipiente.

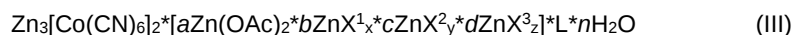
En otra realización, el primer catalizador de DMC se aísla de la mezcla de reacción antes del tratamiento con ácido. Como se mencionó anteriormente, el catalizador de DMC se puede aislar por filtración o centrifugación. El acondicionamiento se puede realizar directamente en el catalizador húmedo. Alternativamente, el catalizador puede secarse antes del procedimiento de acondicionamiento, por ejemplo, utilizando los métodos de secado mencionados anteriormente.

En una realización del procedimiento, se añade un ligando orgánico al catalizador de DMC o la suspensión de catalizador de DMC, según sea el caso, y posteriormente se añaden uno o más ácidos de Brönsted.

5 Después del procedimiento de tratamiento, el catalizador de DMC se puede separar de la mezcla de reacción. Los métodos adecuados son centrifugación, extracción con un disolvente orgánico que es inmiscible con agua, decantación o filtración. En una realización, el catalizador se separa por filtración. El catalizador puede lavarse posteriormente con agua o ligandos orgánicos como isopropanol.

10 El catalizador de DMC puede usarse en reacciones de polimerización en forma de una torta de filtración húmeda o en forma seca. El secado puede realizarse en un horno y/o al vacío a una temperatura en el intervalo de 30 a 120°C, por ejemplo de 40 a 80°C. El catalizador también se puede resuspender en un compuesto de partida orgánico o agua. La concentración del catalizador en tal suspensión normalmente es de 0,01 a 90% en peso, por ejemplo de 0,01 a 50% en peso, de 0,1 a 20% en peso, o incluso de 1 a 10% en peso.

15 La presente invención también proporciona un catalizador de DMC que se puede obtener mediante el procedimiento de la invención. La composición del catalizador corresponde a la fórmula



20 en la que

L es isopropanol;

25 X corresponde a cloruro, bromuro o nitrato;

a, b, c, d, y n son números enteros o fracciones mayores que o iguales a cero, con la condición de que al menos uno de b, c y d sea diferente de cero;

30 x, y, y z se eligen para que el compuesto sea eléctricamente neutro.

En una realización de la invención, a es mayor que cero. En otra realización de la invención, al menos dos de b, c, y d son diferentes de cero.

35 El catalizador de DMC es cristalino.

En una realización de la invención, el catalizador de DMC se caracteriza porque su diagrama de XRD se puede indexar de acuerdo con un sistema de cristal hexagonal. El catalizador es esencialmente cristalino (cristalinidad > 40%, por ejemplo > 70%, o > 90%, o incluso > 99%, según lo determinado por XRD).

40 En una realización de la invención, el catalizador de DMC muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores d de $6,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $5,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

45 En otra realización de la invención, el catalizador de DMC muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores d de $17,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $15,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $5,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

50 En aún otra realización de la invención, el catalizador de DMC muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores d de $17,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $16,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $5,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

55 En una realización de la invención, el catalizador de DMC seco tiene un área específica, determinada por sorción de nitrógeno (isoterma de N₂) de acuerdo con la norma DIN 66134, en el intervalo de 100 m²/g a 800 m²/g, por ejemplo, en el intervalo de 130 m²/g a 650 m²/g.

En una realización de la invención, el catalizador de DMC seco tiene un diámetro medio de poro BJH (4V/A), determinado mediante sorción de nitrógeno (isoterma N₂) de acuerdo con la norma alemana DIN 66134, en el intervalo de 10 Å a 150 Å, por ejemplo, en el intervalo de 20 Å a 120 Å.

60 En una realización de la invención, el catalizador de DMC seco tiene un volumen de poro de N₂, determinado mediante sorción de nitrógeno (isoterma de N₂) de acuerdo con la norma DIN 66134, en el intervalo de 0,035 a 0,26 mL/g para diámetros de poro en el intervalo de 2 a 200 nm.

En una realización, el contenido de zinc del catalizador de DMC seco es de 26 a 32% en peso, o incluso de 27 a 30% en peso. En una realización, la relación molar de zinc/cobalto está en el intervalo de 1,7 a 2,3, por ejemplo de 1,9 a 2,1.

- 5 El catalizador de DMC de la presente invención se puede usar en la polimerización de epóxidos. También se puede usar en la copolimerización de epóxidos y lactonas, anhídridos o dióxido de carbono.

10 Ejemplos de lactonas adecuadas para la copolimerización con epóxidos son lactonas sustituidas o no sustituidas que tienen anillos de 4 miembros o mayores, tales como β -propiolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, metil- ϵ -caprolactona, β,β -dimetil- β -propiolactona, β -metil- β -propiolactona, α -metil- β -propiolactona, α,α -bis(clorometil)propiolactona, metoxi- ϵ -caprolactona, etoxi- ϵ -caprolactona, ciclohexil- ϵ -caprolactona, fenil- ϵ -caprolactona, bencil- ϵ -caprolactona, ζ -enantolactona, η -caprilolactona, α,β,γ -trimetoxi- δ -valerolactona, o β -butirolactona, y mezclas de los mismos. En una realización particular, se usa ϵ -caprolactona.

15 Ejemplos de anhídridos adecuados para la copolimerización con epóxidos son anhídridos cíclicos, sustituidos o no sustituidos, que tienen anillos de 5 miembros o mayores, tales como anhídrido maleico, anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido itacónico, Anhídrido cis-1,2,3,6-tetrahidroftálico. En una realización, se usan anhídrido maleico, anhídrido succínico o anhídrido ftálico. En una realización particular, se usan anhídridos succínicos sustituidos como anhídridos alqueniilsuccínicos que tienen cadenas de carbono que comprenden de 6 a 20 átomos de carbono.

20 Cuando el catalizador de DMC de la presente invención se utiliza en la producción de polioles de poliéter mediante polimerización con apertura de anillo de epóxidos, se puede usar a concentraciones de menos de 100 ppm, por ejemplo, menos de 75 ppm o incluso 50 ppm o menos, con base en la cantidad total de poliol producido. Por supuesto, el catalizador de DMC de la presente invención también puede usarse a concentraciones > 100 ppm.

25 El catalizador de DMC de la presente invención se puede usar para preparar polioles de poliéter que tienen pesos moleculares muy altos, por ejemplo polioles de poliéter que tienen un peso molecular promedio aritmético en el intervalo de 8.000 a 18.000 g/mol.

30 En comparación con los catalizadores de DMC usados como materiales de partida en el procedimiento de la presente invención (los primeros catalizadores de DMC), los catalizadores de DMC de la invención producen productos de poliol que tienen una viscosidad más baja.

35 Se entenderá que las características mencionadas anteriormente y las descritas a continuación pueden usarse no solo en la combinación especificada sino también en otras combinaciones o por sí mismas, sin apartarse del alcance de la presente invención.

40 La presente invención se describirá ahora con más detalle en los ejemplos a continuación. Debe entenderse que los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la presente invención y son meramente una ilustración de una realización preferida de la invención.

Ejemplos

45 Preparación y acondicionamiento del catalizador

Preparación del ácido hexacianocobáltico:

(según el documento US 6.689.710 B2)

50 Se colocaron 7 l de resina de intercambio iónico fuertemente ácida en forma sódica (Amberlite® 252 Na, Rohm y Haas) en una columna de intercambio iónico (longitud 1 m, volumen 7,7 l). La resina de intercambio iónico se convirtió posteriormente en la forma H haciendo pasar ácido clorhídrico al 10% a través de la columna de intercambio iónico a una velocidad de 2 volúmenes de lecho por hora durante 9 horas, hasta que el contenido de sodio en el eluato era inferior a 1 ppm. La resina de intercambio iónico se lavó posteriormente con agua hasta neutralidad.

60 La resina de intercambio iónico regenerada se usó a continuación para preparar un ácido hexacianocobáltico esencialmente libre de álcali. Para este fin, se hizo pasar una solución 0,24 molar de hexacianocobaltato de potasio en agua a través de la resina de intercambio iónico a una velocidad de 1 volumen de lecho por hora. Después de 2,5 volúmenes de lecho, la solución de hexacianocobaltato de potasio se reemplazó por agua. Los 2,5 volúmenes de lecho obtenidos tenían un contenido medio de ácido hexacianocobáltico de 4,5% en peso y contenidos de metal alcalino de menos de 1 ppm.

65 Las soluciones de ácido hexacianocobáltico usadas para los ejemplos adicionales se diluyeron apropiadamente con agua.

Catalizador A (comparativo):

(según el documento US 6.689.710 B2)

Se colocaron 16.000 g de ácido hexacianocobáltico acuoso (contenido de cobalto: 9 g/L) en un recipiente agitado de 30 L equipado con un agitador de hélice, se sumergió el tubo para la introducción de la solución de sal metálica, sonda de pH y sonda de dispersión de luz y se calentó a 50°C mientras se agitaba. Posteriormente, mientras se agitaba a una potencia de agitación de 0,4 W/l, se dosificaron en un período de 15 minutos 9.224 g de solución acuosa de acetato de zinc dihidratado (contenido de zinc: 2,6% en peso) que también había sido calentada a 50°C.

La relación molar zinc: cobalto alcanzada al final de la precipitación fue de 1,5:1. El sólido presente en la suspensión de precipitación mostró un patrón de difracción de rayos X que podría ser indexado de acuerdo con el sistema de cristal cúbico.

Se añadieron 351 g de Pluronic® PE 6200 (BASF SE) a esta suspensión y la mezcla se agitó durante otros 10 minutos.

Posteriormente, se dosificaron 3.690 g de solución acuosa de acetato de zinc dihidratado (contenido de zinc: 2,6% en peso) durante un período de 5 minutos mientras se agitaba a una potencia de agitación de 0,4 W/l.

La relación molar zinc:cobalto en este momento era de 2,1:1, y el pH era 4,02. La suspensión se agitó durante otras dos horas. El pH cayó de 4,02 a 3,27 durante este tiempo y luego se mantuvo constante. La suspensión de precipitación obtenida de esta manera se filtró posteriormente y el sólido se lavó en el filtro con 6 veces el volumen de agua de la torta.

El patrón de XRD del catalizador obtenido mostró reflexiones en valores d de 8,45 Å (4%), 6,40 Å (2%), 6,16 Å (7%), 5,60 Å (5%), 5,20 Å (100%), 5,01 Å (3%), 4,80 Å (45%), 4,72 Å (7%), 4,23 Å (7%), 4,11 Å (5%), 4,05 Å (4%), 3,91 Å (9%), 3,75 Å (25%), 3,60 Å (44%), 3,46 Å (42%), 3,34 Å (5%), 3,23 Å (6%), 3,08 Å (5%), 2,82 Å (13%), 2,77 Å (15%), 2,70 Å (5%), 2,61 Å (40%), 2,40 Å (16%), 2,25 Å (16%), 2,04 Å (14%), 1,88 Å (13%), en donde los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo 51,4% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía aproximadamente 28% en peso de Zn y tenía la fórmula aproximada $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot [Zn(OAc)_2]_2 \cdot nH_2O$.

Catalizador B (comparativo):

Se suspendieron 20 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 150 mL de HCl 6 M, la suspensión se agitó durante 1 h, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de agua y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

El patrón de XRD del catalizador obtenido mostró la formación de una fase cúbica con reflexiones a 5,93 Å (8%), 5,13 Å (100%), 3,63 Å (39%), 3,10 Å (9,2%), 2,96 Å (6,5%), 2,57 Å (66,4%), 2,36 Å (6,5%), 2,30 Å (33,8%), 2,10 Å (13,1%), 1,98 Å (8,0%), 1,81 Å (16,3%), 1,74 Å (7,3%), 1,71 Å (18,0%), 1,62 Å (17,4%), 1,57 Å (4,2%), 1,55 Å (6,0%), 1,48 Å (4,9%), 1,42 Å (8,9%), 1,37 Å (7,8%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva. El análisis elemental del catalizador seco por AAS mostró un contenido de Zn de 26,3% en peso, atribuido a $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ (contenido calculado de Zn 25% en peso).

Catalizador C

Se suspendieron 50 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 75 mL de isopropanol, seguido de la adición de 375 mL de HCl 6 M, la suspensión se agitó durante 1 h, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de isopropanol y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo 61,3% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía 28,6% en peso de Zn, 13,1% en peso de Co, 18,8% en peso de N, 7,8% en peso de Cl, 23,9% en peso de C y 2,0% en peso de H. Sorprendentemente, esta composición está cerca de la fórmula $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot ZnCl_2 \cdot \gamma(iso-C_3H_7O) \cdot xH_2O$, lo que indica una sustitución completa de los grupos acetato en el material de partida.

El patrón de XRD del catalizador sin secar obtenido mostró la desaparición completa de las reflexiones del catalizador no tratado y la formación de una nueva fase de catalizador. El patrón de XRD del catalizador muestra reflexiones que se producen principalmente en valores d de 17,18 Å (16%), 15,35 Å (100%), 6,47 Å (10%), 6,30 Å (11%), 5,70 Å (40%), 4,65 Å (80%), 4,35 Å (22%), 3,85 Å (18%), 3,78 Å (56%), 3,68 Å (13%), 3,40 Å (12%), 3,24 Å

(12%), 3,08 Å (14%), 2,95 Å (18%), 2,85 Å (15%), 2,64 Å (10%), 2,58 Å (14%), 2,42 Å (16%), 2,32 Å (17%), 2,18 Å (14%), 2,12 Å (18%), 1,89 Å (17%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

5 El patrón de XRD del catalizador seco exhibió reflexiones que se producían principalmente a valores d de 6,32 Å (24%), 5,87 Å (7,8%), 4,73 Å (100%), 4,20 Å (7%), 3,75 Å (45%), 3,04 Å (14%), 2,53 Å (8,2%), 2,79 Å (18%), 2,36 Å (17%), 2,31 Å (17%), 1,96 Å (13%), 1,87 Å (8%), 1,60 Å (5%), 1,57 Å (5%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva. Las líneas de difracción en el difractograma se pueden indexar con un sistema de cristal hexagonal con constantes reticulares $a = 7,5 \pm 0,2$ Å y $c = 27,5 \pm 0,5$ Å.

10 La distribución del tamaño de poro y el área específica del catalizador seco se determinaron mediante sorción de nitrógeno (isoterma N₂) de acuerdo con la norma alemana DIN 66134. La forma de la isoterma de N₂ del catalizador correspondió a un material con un diámetro medio de poro BJH (4V/A) de 22 Å y un área superficial BET de 608 m²/g, con un volumen de poro N₂ de 0,035 mL/g para diámetros de poro en el intervalo de 2 a 200 nm.

15 Catalizador D

Se suspendieron 7 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 30 mL de isopropanol, seguido de la adición de 150 mL de HNO₃ 3M, la suspensión se agitó durante 1 hora, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de isopropanol y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

25 Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo 57% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía 27,5% en peso de Zn.

30 El patrón de XRD del catalizador sin secar obtenido mostró la desaparición completa de las reflexiones del catalizador no tratado y la formación de una nueva fase de catalizador. El patrón de XRD del catalizador muestra reflexiones que se producen principalmente en valores d de 9,31 Å (13,4%), 5,99 Å (12,4%), 5,71 Å (24,1%), 5,49 Å (28,8%), 4,69 Å (48,8%), 4,64 Å (26,8%), 4,57 Å (100%), 4,10 Å (44,7%), 4,07 Å (19,8%), 4,02 Å (19,3%), 3,98 Å (37,2%), 3,74 Å (22,1%), 3,58 Å (15,5%), 3,55 Å (14,2%), 3,12 Å (11,8%), 2,87 Å (11,6%), 2,68 Å (17,2%), 2,54 Å (12,3%), 2,43 Å (10,5%), 2,41 Å (11,9%), 2,37 Å (10,3%), 2,36 Å (19%), 2,31 Å (14,2%), 2,29 Å (18,3%), 2,13 Å (26,4%), 2,11 Å (9,2%), los valores en corchetes que representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

35 Catalizador E

Se suspendieron 20 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 55 mL de isopropanol, seguido de la adición de 210 mL de HCl 0,1 M, la suspensión se agitó durante 1 hora, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de isopropanol y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

45 Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo 63,6% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía 27,3% en peso de Zn y 1,1% en peso de Cl. Estos resultados sugieren que probablemente no todos los grupos acetato fueron sustituidos por átomos de Cl y, a partir de la relación Zn:Cl, la fórmula del catalizador es cercana a $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot [\text{Zn}(\text{OAc})_2]_{0,85} \cdot [\text{ZnCl}_2]_{0,15} \cdot x(\text{H}_2\text{O}) \cdot y(i\text{PrOH})$.

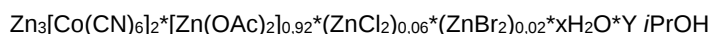
50 El patrón de XRD del catalizador sin secar muestra reflexiones que se producen principalmente a valores d de 14,92 Å (12%), 6,31 Å (10,5%), 6,05 Å (11,5%), 5,78 Å (23,8%), 5,56 Å (23,8%), 5,48 Å (11%), 5,30 Å (25,6%), 4,75 Å (92,6%), 4,69 Å (16,3%), 4,61 Å (100%), 4,25 Å (36,2%), 4,18 Å (17,8%), 4,14 Å (55,2%), 4,09 Å (13,4%), 4,06 Å (19,3%), 4,02 Å (45,9%), 3,98 Å (9,7%), 3,80 Å (30,8%), 3,77 Å (17,9%), 3,61 Å (14,3%), 3,58 Å (15,3%), 3,14 Å (17,9%), 3,03 Å (11,6%), 2,89 Å (20,5%), 2,70 Å (12,7%), 2,55 Å (17,2%), 2,44 Å (17,5%), 2,43 Å (16%), 2,39 Å (10,1%), 2,37 Å (28,1%), 2,30 Å (16,3%), 2,14 Å (28,7%), 2,12 Å (12%), 2,07 Å (12,2%), 1,95 Å (9,4%), 1,93 Å (9%), 1,90 Å (10,8%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

55 Catalizador F

60 Se suspendieron 20 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 55 mL de isopropanol, seguido de la adición de 5,8 mL de HCl 1M y 5,8 mL de HBr 1 M, la suspensión se agitó durante 1 hora, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de isopropanol y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

65 Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo 40,1% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía 29,1% en peso de Zn, 0,49% en peso de Cl y 0,04% en peso de Br. Estos resultados sugieren que probablemente no todos los grupos

acetato fueron sustituidos por átomos de Cl y, se dedujo a partir de la relación Zn:Cl:Br, que la composición del catalizador está cerca de la fórmula



El patrón de XRD del catalizador sin secar muestra reflexiones que se producen principalmente en valores d de 9,35 Å (16,9%), 6,00 Å (11,7%), 5,73 Å (27,1%), 5,51 Å (27%), 5,21 Å (15,7%), 4,79 Å (16,6%), 4,70 Å (60,3%), 4,64 Å (24,9%), 4,58 Å (100%), 4,49 Å (10,9%), 4,11 Å (41,5%), 3,99 Å (34,4%), 3,74 Å (29,5%), 3,59 Å (23,1%), 3,55 Å (13,8%), 3,46 Å (11,7%), 3,12 Å (10,7%), 2,87 Å (13,5%), 2,69 Å (12,1%), 2,68 Å (15,5%), 2,61 Å (11,8%), 2,54 Å (11,9%), 2,41 Å (15%), 2,38 Å (12,2%), 2,36 Å (20,6%), 2,31 Å (11,6%), 2,30 Å (17,3%), 2,13 Å (28,8%), 2,11 Å (9,9%), 1,89 Å (10%), 1,88 Å (9,2%), 1,66 Å (9,3%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

Catalizador G

Se suspendieron 20 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 30 mL de isopropanol, seguido de la adición de 150 mL de HBr 3M, la suspensión se agitó durante 1 hora, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de isopropanol y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo 53,6% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía 25,8% en peso de Zn, 11,5% de Co, 1,7% de H, 16,8% de N, 18,9% de C y 15,7% de Br. La relación de Zn:Co:Br deducida de la composición elemental se puede atribuir a una fórmula $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{ZnBr}_2 \cdot n(\text{iPrOH}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})$.

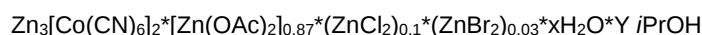
El patrón de XRD del catalizador sin secar obtenido mostró la desaparición completa de las reflexiones del catalizador no tratado y la formación de una nueva fase de catalizador. El patrón de XRD del catalizador muestra reflexiones que se producen principalmente a valores d de 17,53 Å (57,3%), 16,73 Å (23,6%), 15,90 Å (11,9%), 6,12 Å (13,1%), 5,68 Å (12,3%), 5,30 Å (20,2%), 4,63 Å (29,4%), 4,53 Å (34,8%), 4,44 Å (48,7%), 3,76 Å (100,0%), 3,69 Å (15,2%), 3,17 Å (10,6%), 2,87 Å (13,0%), 2,45 Å (14,9%), 2,42 Å (20,7%), 2,41 Å (11,1%), 2,18 Å (13,0%), 2,14 Å (20,7%), 1,94 Å (10,9%), 1,89 Å (16,0%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

La forma de la isoterma de N₂ del catalizador corresponde a un material con un diámetro medio de poro BJH (4V/A) de 113 Å y un área superficial BET de 149 m²/g, con un volumen de poro de N₂ de 0,26 mL/g para diámetros de poro en el intervalo de 2 a 200 nm.

Catalizador H

Se suspendieron 20 g de Catalizador A preparado como anteriormente en 55 mL de isopropanol, seguido de la adición de 58 mL de HCl 0,1 M y 58 mL de HBr 0,1 M, la suspensión se agitó durante 1 hora a 60°C, y el catalizador se aisló por filtración. Los sólidos se resuspendieron en 300 mL de isopropanol y se aislaron de nuevo por filtración. Este procedimiento de lavado se repitió tres veces.

Antes del análisis elemental, el catalizador se secó durante 16 horas a 60°C a presión reducida, perdiendo el 59,9% de su masa en el procedimiento. De acuerdo con el análisis elemental, el catalizador seco contenía 28,0% en peso de Zn, 0,77% en peso de Cl y 0,4% en peso de Br. Estos resultados sugieren que probablemente no todos los grupos de acetato fueron sustituidos por átomos de Cl y, deducido a partir de la relación Zn:Cl:Br, la composición del catalizador es cercana a la fórmula



El patrón de XRD del catalizador sin secar muestra reflexiones que se producen principalmente a valores d de 2,47 Å (9,7%), 2,44 Å (40,4%), 2,42 Å (14,7%), 2,39 Å (12,4%), 2,37 Å (31,3%), 2,32 Å (11,4%), 2,22 Å (32,1%), 2,14 Å (30,7%), 2,12 Å (14,2%), 2,08 Å (15,3%), 1,96 Å (17%), 1,93 Å (9,3%), 1,90 Å (12,5%), 1,87 Å (9,3%), 1,71 Å (13,3%), 1,70 Å (12,3%), 1,66 Å (10,4%), 1,58 Å (11,7%), 1,54 Å (10%), 1,39 Å (9%), los valores entre paréntesis representan la intensidad relativa de la reflexión respectiva.

Ejemplos de polimerización:

Ejemplos 1-15

Se cargó un autoclave de 300 mL con 40 g de PPG (OH # = 100, F = 1,98) y 50-83 ppm, con respecto a la cantidad total del producto polioli, de uno de los catalizadores de DMC AH, como se muestra en Tabla 1. El reactor se calentó a 130°C y se lavó dos veces con nitrógeno. A continuación, la mezcla de reacción se secó al vacío durante 30 minutos y se añadieron 4,8 mL de óxido de propileno. El tiempo requerido para la activación del catalizador (período

de inducción) también se muestra en la Tabla 1. Después de alcanzar una presión constante, la temperatura se redujo a 100°C y se añadieron otros 145,8 mL de PO. Una vez completada la polimerización, la mezcla de reacción se sometió a vacío durante 30 minutos y el reactor se drenó. Se obtuvieron aproximadamente 180 g de producto en cada experimento exitoso. Los números de OH y las viscosidades de los productos obtenidos se resumen en la Tabla 1.

La viscosidad de los polioles obtenidos se midió a 25°C utilizando un viscosímetro de rotación Rheotec RC 20 con husillo CC 25 DIN (diámetro: 12,5 mm, diámetro interno del cilindro de medición: 13,56 mm) a una velocidad de cizallamiento de 50 s⁻¹.

Tabla 1 (Resumen de los ejemplos de polimerización 1-15).

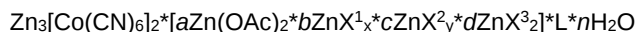
Catalizador/ Ejemplo	Carga de Catalizador [ppm]	Periodo de inducción [min]	# de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad [mPas]
A / 1*	70	2	22,9	3.541
A / 2*	50	2	23,2	5.326
B / 3*	70	No reacción		
C / 4	70	4	23,7	1.520
C / 5	62	14	26,2	1.554
D / 6	83	5	23,2	1.896
D / 7	50	5	22,8	2.590
E / 8	83	4	23,7	1.468
E / 9	62	2	23,3	1.817
F / 10	70	4	23,6	1.467
F / 11	50	7	22,5	2.040
G / 12	76	12	23,6	1.418
G / 13	58	12	24,3	1.454
H / 14	70	3	23,3	1.605
H / 15	50	2	22,4	2.531
* Ejemplo comparativo				

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un catalizador de DMC, que comprende tratar un primer catalizador cristalino de DMC que tiene la fórmula $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ con un ácido de Brønsted seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nítrico y mezclas de los mismos en presencia de un ligando orgánico que es isopropanol.

2. Un catalizador cristalino de DMC que puede ser obtenido mediante el procedimiento de la reivindicación 1.

3. El catalizador de la reivindicación 2 que corresponde a la fórmula



en la que

L es isopropanol;

X se selecciona del grupo que consiste en cloruro, bromuro y nitrato;

a, b, c, d y n son números enteros o fracciones mayores que o iguales a cero, con la condición de que a sea mayor que cero y al menos uno de b, c y d sea diferente de cero; o al menos dos de b, c y d son mayores que cero;

x, y, y z se eligen para que el compuesto sea eléctricamente neutro.

4. El catalizador de DMC de la reivindicación 2, que cristaliza en el sistema de cristal hexagonal.

5. El catalizador de DMC de la reivindicación 2, que muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores d de $6,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $5,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

6. El catalizador DMC de la reivindicación 2, que muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores d de $17,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $15,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $5,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

7. El catalizador de DMC de la reivindicación 2, que muestra en su diagrama de XRD reflexiones correspondientes a valores d de $17,5 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $16,7 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $5,3 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,6 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $4,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $3,8 \pm 0,1 \text{ \AA}$, $2,4 \pm 0,1 \text{ \AA}$.

8. El catalizador de DMC de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, que tiene un contenido de zinc de 26 a 32% en peso.

9. El catalizador de DMC de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, que tiene una relación molar de zinc/cobalto de 1,7 a 2,3.

10. El catalizador de DMC de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, que tiene un área específica, determinada mediante sorción de nitrógeno (isoterma de N_2) de acuerdo con la norma DIN 66134, en el intervalo de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ a $800 \text{ m}^2/\text{g}$.

11. El catalizador de DMC de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, que tiene un diámetro medio de poro BJH (4V/ A), determinado mediante sorción de nitrógeno (isoterma de N_2) de acuerdo con la norma DIN 66134, en el intervalo de $10 \text{ \AA}$ a $150 \text{ \AA}$.

12. El catalizador de DMC de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11, que tiene un volumen de poro N_2 , determinado mediante sorción de nitrógeno (isoterma de N_2) de acuerdo con la norma DIN 66134, en el intervalo de $0,035$ a $0,26 \text{ mL/g}$ para diámetros de poro en el intervalo de 2 a 200 nm .

13. Uso de un catalizador de DMC de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12 en la polimerización de epóxidos; o la copolimerización de epóxidos con lactonas, anhídridos o dióxido de carbono; o en la producción de polioles de poliéter.