

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 301**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 65/34 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2015 PCT/EP2015/053692**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2015 WO15128277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2015 E 15708138 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 3110871**

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

30 Prioridad:

26.02.2014 EP 14156831
12.12.2014 EP 14197726

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DR. MÜLLER, THOMAS ERNST;
DR. GÜRTLER, CHRISTOPH;
DR. SUBHANI, MUHAMMAD AFZAL y
PROF. DR. LEITNER, WALTER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 658 301 T3

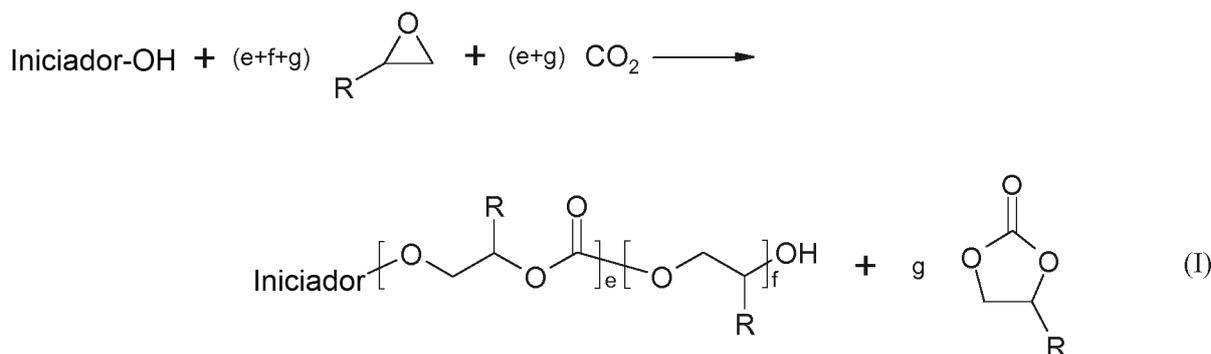
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de poliesterestercarbonatopolioles

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliesterestercarbonatopolioles mediante adición al menos de un óxido de alquileno, al menos de un anhídrido cíclico así como dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble. La invención se refiere además a un poliesterestercarbonatopolíol, que puede obtenerse según este procedimiento.

La preparación de poliesterestercarbonatopolioles mediante reacción catalítica de óxidos de alquileno (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 y g representan un número entero, y en el que debe entenderse el producto mostrado en este caso en el esquema (I) para el poliesterestercarbonatopolíol únicamente de modo que pueden encontrarse en principio bloques con la estructura mostrada en el poliesterestercarbonatopolíol 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 poliesterestercarbonatopolíol 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).



El documento WO 20013/087582 A2 divulga la terpolimerización de óxido de propileno, anhídridos y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en la que se disponen una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor.

El documento EP 11194164.7 divulga la activación de catalizadores de cianuro de metal doble para la copolimerización de óxido de propileno y dióxido de carbono en presencia de anhídridos cíclicos, caracterizada porque en una primera etapa de activación se disponen el catalizador DMC y al menos una sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor. En ambas solicitudes no se ha divulgado una activación del catalizador de cianuro de metal doble en ausencia de sustancias iniciadoras.

El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileno y dióxido de carbono usando un sistema de catalizador de catalizador DMC y un co-catalizador tal como sulfato de cinc. A este respecto se inicia la polimerización, llevando a contacto de manera única una parte del óxido de alquileno con el sistema de catalizador. Solo tras esto se dosifican la cantidad residual de óxido de alquileno y el dióxido de carbono de manera simultánea. La cantidad indicada en el caso del documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los ejemplos 1 a 7 del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileno con respecto al compuesto iniciador con funcionalidad H es alta y tiene el inconveniente de que esto representa un cierto riesgo de seguridad para aplicaciones técnicas debido a la alta exotermia de la homo-polimerización de compuestos de óxido de alquileno.

El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento para la preparación de poliesterestercarbonatopolioles 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, que está libre de agua y que se lleva a contacto en primer lugar con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de que se añada el óxido de alquileno. Las presiones finales de CO₂ de hasta 15.000 kPa exigen requerimientos muy altos al reactor así como a la seguridad. Incluso mediante la presión sumamente alta de 15.000 kPa se incorpora solo aprox. el 33 % en peso de CO₂ hasta como máximo el 42 % en peso de CO₂. Los ejemplos expuestos describen el uso de un disolvente (tolueno), que debe separarse de nuevo térmicamente tras la reacción,

lo que conduce a gasto de tiempo y costes elevado. Además presentan los polímeros con una irregularidad o bien polidispersidad de 2,7 o más una distribución de masa molar muy amplia.

5 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. Este procedimiento tiene por tanto el inconveniente de que deben disponerse una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor.

10 El documento EP-A 2 703 425 A1 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en el que se dispone un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H y se selecciona de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos, en un reactor y se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción de manera continua en el reactor.

15 El documento EP-A 2 604 641 divulga un procedimiento para la preparación de polieterestercarbonatopolioles mediante adición catalítica de dióxido de carbono, óxidos de alquileo y anhídridos cíclicos a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de cianuro de metal doble catalizador (DMC).

20 El documento EP-A 2 604 642 tiene por objeto un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo en una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de catalizador de cianuro de metal doble (DMC), en el que en una primera etapa de activación se disponen el catalizador DMC y al menos una sustancia iniciadora con funcionalidad H y en una segunda etapa de activación mediante adición de al menos un óxido de alquileo, CO₂ y al menos un anhídrido cíclico se activa el catalizador DMC, y en una tercera etapa [etapa de polimerización] se añaden al menos un óxido de alquileo y CO₂.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento del tipo mencionado anteriormente, en el que no debían disponerse sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor. Además debe permitir el procedimiento la preparación de un producto que presente un alto contenido en CO₂ incorporado en el polieterestercarbonatopoliole resultante.

30 El objetivo se solucionó mediante un procedimiento para la preparación de polieterestercarbonatopolioles mediante adición al menos de un óxido de alquileo, al menos de un anhídrido cíclico así como dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (de manera abreviada "catalizador DMC"), en el que el procedimiento está caracterizado porque

35 (α) se dispone un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en un reactor y (γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción de manera continua en el reactor y la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, del anhídrido cíclico y eventualmente del dióxido de carbono se realizan de manera simultánea o de manera secuencial.

40 Por un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, se entiende en el contexto de la presente invención un compuesto líquido a temperatura ambiente (25 °C) y con presión normal (1013 hPa) o una mezcla de compuestos líquidos en estas condiciones, no presentando los compuestos átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff.

El anhídrido o los anhídridos se usan preferentemente en una cantidad total de ≥ 1 % en peso hasta ≤ 50 % en peso, preferentemente de ≥ 5 % en peso hasta ≤ 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de óxidos de alquileo dosificados.

45 Con respecto a la etapa (α):

50 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 en la etapa (α) también un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, y adicionalmente una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como eventualmente el 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 de reacción resultante ascienda 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.

55 En una forma de realización preferente, en la mezcla resultante del agente de suspensión y catalizador DMC 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.

5 En una forma de realización preferente alternativa se solicita la mezcla resultante de agente de suspensión y catalizador DMC 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).

10 El catalizador DMC puede añadirse en forma sólida o como suspensión en un agente de suspensión o bien en una mezcla de al menos dos agentes de suspensión. Preferentemente se dispone el agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, junto con el catalizador DMC en el reactor.

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

15 (α -I) el agente de suspensión o una mezcla de al menos dos agentes de suspensión y (α -II) la temperatura del agente de suspensión o de la mezcla de al menos dos agentes de suspensión 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,

20 añadiéndose el catalizador de cianuro de metal doble al agente de suspensión o a la mezcla de al menos dos agentes de suspensión 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):

25 En otra configuración del procedimiento de acuerdo con la invención puede estar prevista a continuación de la etapa (α) una etapa (β), en la que se añade a la mezcla de la etapa (α) una cantidad parcial de óxido de alquileno a temperaturas de 90 °C a 150 °C y después de esto se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileno. 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 una atmósfera de dióxido de carbono.

30 Como activación en el sentido de esta invención se designa una etapa, en la que se añade una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno o una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno y anhídrido cíclico a temperaturas de 90 °C a 150 °C a la suspensión de catalizador DMC y entonces se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileno y/o del anhídrido cíclico, 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
35 reacción de óxido de alquileno y eventualmente anhídrido cíclico y 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 compuesto de óxido de alquileno, eventualmente en presencia de anhídrido cíclico y/o CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición del desarrollo de calor. Eventualmente puede añadirse la cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno en varias etapas individuales, eventualmente en presencia de anhídrido cíclico y/o CO₂, al catalizador
40 DMC y entonces en cada caso se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileno. En este caso, la etapa de procedimiento de la activación comprende el intervalo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno, eventualmente en presencia de anhídrido cíclico y/o CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición del desarrollo de calor tras la adición de la última cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileno. En general puede estar dispuesta previamente a la etapa de activación una etapa para el secado del
45 catalizador DMC y eventualmente del compuesto iniciador con funcionalidad H 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 alquileno (y eventualmente del anhídrido cíclico y/o 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
50 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 alquileno 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 usada
55 en la etapa (α)). Eventualmente se dosifica de manera conjunta con el óxido de alquileno una cantidad parcial del anhídrido cíclico. La cantidad de anhídrido cíclico usada asciende preferentemente a del 0,1 % al 10,0 % en peso,

preferentemente a del 0,5 % al 7,0 % en peso, de manera especialmente preferente a del 1,0 % al 5,0 % en peso (con respecto a la cantidad de agente de suspensión usada en la etapa (α)).

El óxido de alquileo y eventualmente el anhídrido cíclico pueden añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales. Preferentemente, tras la adición de una cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo y eventualmente del anhídrido cíclico se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo y eventualmente del anhídrido cíclico hasta la aparición del desarrollo de calor y solo entonces se añade la siguiente cantidad parcial del compuesto de óxido de alquileo y eventualmente anhídrido cíclico. En una configuración preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la activación en la etapa (β) en dos pasos, en la que

(β 1) en una primera etapa de activación se realiza la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileo y eventualmente anhídrido cíclico 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 y eventualmente anhídrido cíclico bajo atmósfera de dióxido de carbono.

Con respecto a la etapa (γ):

La dosificación de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, de uno o varios óxidos de alquileo, del anhídrido cíclico y eventualmente del dióxido de carbono puede realizarse de manera simultánea o secuencial (en porciones). Preferentemente se realiza la dosificación de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción en el reactor de manera continua y al menos un óxido de alquileo, al menos un anhídrido cíclico y eventualmente el dióxido de carbono se dosifican durante la reacción en el reactor de manera simultánea o secuencial (en porciones). De manera especialmente preferente se realiza la dosificación de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, del al menos un óxido de alquileo, del al menos un anhídrido cíclico y del dióxido de carbono durante la reacción en el reactor simultáneamente y de manera continua. Por ejemplo puede añadirse la cantidad total de dióxido de carbono, la cantidad de sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o la cantidad de óxidos de alquileo y anhídrido cíclico dosificada en la etapa (γ) en 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.

Por el término “copolimerización” se entiende en el contexto de la presente invención la polimerización de al menos dos compuestos monoméricos distintos, es decir comprende también la polimerización de tres monómeros distintos, que se designa en cualquier parte como “terpolimerización”, o también la polimerización de cuatro o más monómeros distintos.

Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO₂ paulatina o gradualmente durante la adición del óxido de alquileo, del anhídrido cíclico y/o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H. 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 de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se realiza de manera simultánea o secuencial a la dosificación de dióxido de carbono.

Es posible dosificar el óxido de alquileo y/o el anhídrido cíclico con velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación de manera paulatina o gradual o añadir el óxido de alquileo y/o el anhídrido cíclico en porciones. Preferentemente se añade el óxido de alquileo y/o el anhídrido cíclico con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileo y/o anhídridos cíclicos para la síntesis de los poliésterestercarbonatopoliol, entonces pueden dosificarse los óxidos de alquileo y/o los anhídridos cíclicos de manera individual o como mezcla.

La adición del óxido de alquileo y del anhídrido cíclico se realiza preferentemente a través de puntos de dosificación separados. Sin embargo puede dosificarse también una mezcla de óxido de alquileo y anhídrido cíclico. La dosificación de los óxidos de alquileo o bien de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede realizarse de manera simultánea 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 o bien las sustancias iniciadoras con funcionalidad H de manera individual o como mezcla. Por medio del tipo y/u orden de la dosificación de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, de los óxidos de alquileo, del anhídrido cíclico y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar poliésterestercarbonatopoliol 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 de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H temporalmente antes de la adición del óxido de alquileo y/o del anhídrido cíclico.

Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el poliésterestercarbonatopoliol, 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 polieterestercarbonatopolioles. 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 si el producto debe contener eventualmente bloques de poliéter libres de CO₂. La cantidad del dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar igualmente durante la adición de los óxidos de alquileo. 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.

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 de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Esta adición puede realizarse con una velocidad de dosificación constante, con una velocidad de dosificación variable o en porciones.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado además que la copolimerización (etapa (γ)) para la preparación de los polieterestercarbonatopolioles 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. Si se ajustan temperaturas por debajo de 50 °C, en general se vuelve muy lenta la reacción. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta mucho la cantidad de productos secundarios indeseados.

La dosificación del óxido de alquileo, del anhídrido cíclico, del compuesto iniciador con funcionalidad H 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 compuesto iniciador con funcionalidad H a través de puntos de dosificación separados de manera continua a la mezcla de reacción. Esta adición de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede realizarse como dosificación continua en el reactor o en porciones.

Las etapas (α), (β) y (γ) pueden realizarse en el 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.

Los polieterestercarbonatopolioles pueden prepararse 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 la aplicación semicontinua, en la que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en la aplicación continua, en la 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. La concentración de óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa β) asciende preferentemente a > 0 a 100 % en peso, de manera especialmente preferente a > 0 a 50 % en peso, lo más preferentemente a > 0 a 20 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción (etapa γ) asciende preferentemente a > 0 a 40 % en peso, de manera especialmente preferente a > 0 a 25 % en peso, lo más preferentemente a > 0 a 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

En una forma de realización preferente, se hace reaccionar la mezcla de catalizador DMC activado-agente de suspensión que resulta de acuerdo con las etapas (α) y (β) en el mismo reactor posteriormente con uno o varios óxidos de alquileo, una o varias sustancias iniciadoras y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente se hace reaccionar la mezcla de catalizador DMC activado-agente de suspensión 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.

En la conducción de reacción en un reactor tubular, se bombean continuamente a través de un tubo la mezcla de catalizador activado-agente de suspensión que resulta de acuerdo con las etapas (α) y (β), una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, 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.

Las columnas de burbujas con circulación en bucles pueden usarse igualmente para la preparación de polieterestercarbonatopolioles. 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).

- 5 Preferentemente se preparan los poliesterestercarbonatopoliolios en un procedimiento continuo que comprende tanto una copolimerización continua como también una adición continua de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

10 Por tanto es objeto de la invención también un procedimiento, en el que en la etapa (γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, uno o varios óxidos de alquileo, anhídrido cíclico 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 suspendido en el compuesto iniciador con funcionalidad H.

15 Por ejemplo, para el procedimiento continuo para la preparación de los poliesterestercarbonatopoliolios 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)

20 (γ 1) en cada caso una cantidad parcial de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, 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, de una o varias sustancias iniciadoras 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.

25 En la etapa (γ) se añade el catalizador DMC preferentemente suspendido en el compuesto iniciador con funcionalidad H, seleccionándose la cantidad preferentemente de modo que el contenido en catalizador DMC en el producto de reacción resultante ascienda a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y lo más preferentemente de 50 a 500 ppm.

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 es posible también realizar las etapas (α), (β) y (γ) en un reactor.

30 Se ha encontrado también que puede usarse el procedimiento de la presente invención para la preparación de grandes cantidades del poliesterestercarbonatopoliol, usándose inicialmente un catalizador DMC activado de acuerdo con las etapas (α) y (β) en un agente de suspensión, y añadiéndose durante la copolimerización (γ) el catalizador DMC sin activación previa.

35 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 solo 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 un agente de suspensión o una sustancia iniciadora. La capacidad del presente procedimiento de usar catalizador DMC fresco, no activado en la etapa (γ) permite ahorros significativos en la preparación comercial de poliesterestercarbonatopoliolios y es una forma de realización preferente de la presente invención.

45 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 de manera esencialmente continua una concentración eficaz 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 realimentación, 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)

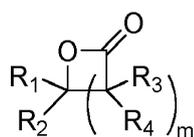
Opcionalmente, en una etapa (δ) puede transferirse la mezcla de reacción separada en la etapa (γ) de manera continua, que contiene en general un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo, a un reactor posterior, en el que a modo de una reacción posterior se reduce el contenido 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..

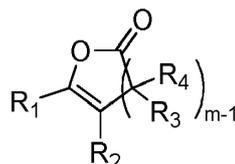
En el procedimiento de acuerdo con la invención se dispone en el reactor inicialmente un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H. A continuación se añade en el reactor la cantidad de catalizador DMC, que preferentemente no está activado, necesaria para la poliadición. El orden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

Los agentes de suspensión usados de acuerdo con la invención no contienen grupos con funcionalidad H. Como agentes de suspensión son adecuados todos los disolventes polares-apróticos, débilmente polares-apróticos y no polares-apróticos, que en cada caso no contienen grupos con funcionalidad H. Como agentes de suspensión pueden usarse también una mezcla de dos o varios de estos agentes de suspensión. A modo de ejemplo se mencionan en este punto los siguientes disolventes polares-apróticos: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación denominado también carbonato de propileno cíclico o CPC), 1,3-dioxolan-2-ona (a continuación denominada también carbonato de etileno cíclico o cEC), acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y *N*-metilpirrolidona. Al grupo de los disolventes no polares y débilmente polares-apróticos pertenecen por ejemplo éteres, tales como por ejemplo dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter y tetrahidrofurano, ésteres, tales como por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo, hidrocarburos, tales como por ejemplo pentano, *n*-hexano, benceno y derivados de benceno 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 más 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. Igualmente como agentes de suspensión, que no contienen grupos con funcionalidad H, son adecuados compuestos que se seleccionan del grupo que está constituido por lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato. Éstos se incorporan conjuntamente tras la adición de la sustancia iniciadora con funcionalidad H en el polieterestercarbonatopoliol obtenido. Como agente de suspensión puede usarse también una mezcla de dos o varios de los agentes de suspensión mencionados.

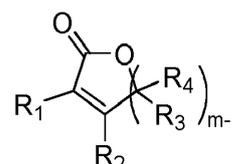
Las **lactonas alifáticas o aromáticas** en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo, preferentemente compuestos de las fórmulas (II), (III) o (IV),



(II)



(III)



(IV)

en las que

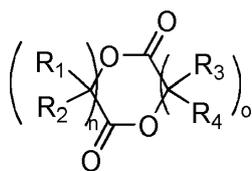
R1, R2, R3 y R4 independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto alquilo C1 a C22 lineal o ramificado que contiene eventualmente heteroátomos, un resto alqueno C1 a C22 lineal o ramificado, mono- o poli-insaturado que contiene eventualmente heteroátomos o un resto arilo C6 a C18 eventualmente mono- o poli-sustituido, que contiene eventualmente heteroátomos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado

de 4 a 7 miembros que contiene eventualmente heteroátomos y/o grupos éter o sistema policíclico, pudiendo estar sustituidos los compuestos de fórmula (II) también con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi, m es un número entero mayor o igual a 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4, y R3 y R4 en unidades de repetición (m > 1) pueden ser distintos en cada caso.

- 5 Los compuestos preferentes de las fórmulas (II), (III) o (IV) son lactonas de anillo de 4 miembros tales como β-propiolactona, β-butirolactona, β-isovalerolactona, β-caprolactona, β-isocapro lactona, β-metil-β-valerolactona, lactonas de anillo de 5 miembros, tales como γ-butirolactona, γ-valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilidendihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona,
- 10 lactonas de anillo de 6 miembros, tales como δ-valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidroumarina, 1H-isocromen-1-ona, 8H-pirano[3,4-b]piridin-8-ona, 1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona, 7,8-dihidro-5H-pirano[4,3-b]piridin-5-ona, 4-metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridin-1-ona, 6-hidroxi-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxi-3,4-dihidro-2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxi-1H,3H-benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxi-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona,
- 15 lactonas de anillo de 7 miembros, tales como ε-caprolactona, 1,5-dioxepan-2-ona, 5-metiloxepan-2-ona, oxepan-2,7-diona, tiepan-2-ona, 5-clorooxepan-2-ona, (4S)-4-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 7-butiloxepan-2-ona, 5-(4-aminobutil)oxepan-2-ona, 5-feniloxepan-2-ona, 7-hexiloxepan-2-ona, (5S,7S)-5-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 4-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona,
- 20 lactonas de anillo de número de miembros superior, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

Se prefiere especialmente ε-caprolactona y dihidroumarina.

Las lactidas en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen dos o más enlaces éster en el anillo, preferentemente compuestos de fórmula (V),

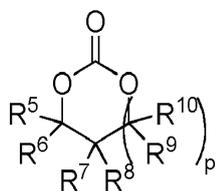


(V)

- 25 en la que R1, R2, R3 y R4 tienen el significado mencionado anteriormente, y n y o independientemente entre sí son un número entero mayor o igual a 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4, y R1 y R2 en unidades de repetición (n>1) y R3 y R4 en unidades de repetición (o > 1) pueden ser distintos en cada caso.

- Los compuestos preferentes de fórmula (V) son glicólido (1,4-dioxano-2,5-diona), L-lactida (L-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), D-lactida, DL-lactida, mesolactida y 3-metil-1,4-dioxano-2,5-diona, 3-hexil-6-metil-1,4-dioxano-2,5-dionas, 3,6-di(but-3-en-1-il)-1,4-dioxano-2,5-diona (en cada caso incluyendo formas ópticamente activas). Se prefiere especialmente L-lactida.
- 30

Como carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato se usan preferentemente compuestos de fórmula (VI),



(VI)

- 35 en la que

R5, R6, R7, R8, R9 y R10 independientemente entre sí representan hidrógeno, un resto alquilo C1 a C22 lineal o ramificado que contiene eventualmente heteroátomos, un resto alqueno C1 a C22 lineal o ramificado, mono- o poli-insaturado que contiene eventualmente heteroátomos o un resto arilo C6 a C18 eventualmente mono- o poli-sustituido, que contiene eventualmente heteroátomos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado que contiene eventualmente heteroátomos de 4 a 7 miembros o sistema policíclico,

40 p es un número entero mayor o igual a 1, preferentemente 1, 2 o 3, y R9 y R10 en unidades de repetición (p > 1) pueden ser distintos en cada caso, y pudiendo estar sustituidos los compuestos de fórmula (VI) también con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

- 45

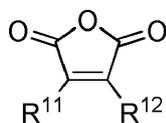
Los compuestos preferentes de fórmula (VI) son carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol (5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, carbonato de 1,3-butanodiol, carbonato de 2-metil-1,3-propanodiol, carbonato de 2,4-pentanodiol, carbonato de 2-metil-butano-1,3-diol, carbonato de TMP-monoaliléter, carbonato de pentaeritritoldialiléter, 5-(2-hidroxi)etil-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etil]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona y 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona. Se prefieren especialmente carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

Los carbonatos cíclicos con menos de tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato pueden usarse igualmente como agente de suspensión, eventualmente de manera conjunta con agentes de suspensión del grupo que está constituido por disolventes polares-apróticos, débilmente polares-apróticos y no polares-apróticos, lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos. Los carbonatos cíclicos preferentes con menos de tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato son 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de 2,3-butanodiol, carbonato de 2,3-pentanodiol, carbonato de 2-metil-1,2-propanodiol, carbonato de 2,3-dimetil-2,3-butanodiol. Sin estar unido a ninguna teoría, los carbonatos cíclicos con menos de tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato no se integran o se integran solo en una baja proporción en la cadena polimérica en las condiciones del procedimiento de acuerdo con la invención para la copolimerización de epóxidos y CO₂.

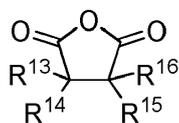
Los polieterestercarbonatopolioles obtenidos de acuerdo con la invención tienen por ejemplo una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 6 y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10000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

Generalmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención **óxidos de alquileo** (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata por ejemplo 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 epoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epíclorhidrina, glicidol, y derivados del glicidol tal como por ejemplo metilglicidiléter, etilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, alilglicidiléter, metacrilato de glicidilo así como alquiloxisilanos con funcionalidad epóxido, tales como por ejemplo 3-glicidiloxi-propiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropilpropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente se usan como óxidos de alquileo óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

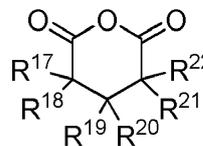
Como **anhídridos cíclicos** se usan preferentemente compuestos de fórmula (VII), (VIII) o (IX),



(VII)



(VIII)



(IX)

en el que

R11 y R12 representan hidrógeno, halógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados, que contienen eventualmente heteroátomos, sustituyentes alqueno C1-C22 lineales o ramificados, que contienen eventualmente heteroátomos, mono- o poliinsaturados o sustituyentes arilo C6-C18 que contienen eventualmente heteroátomos, eventualmente mono- o polisustituidos o R11 y R12 pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene eventualmente heteroátomos de 4 a 7 miembros o sistema policíclico, preferentemente R11 y R12 dan como resultado conjuntamente un anillo de benceno,

R13, R14, R15 y R16 representan hidrógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados, que contienen eventualmente heteroátomos, sustituyentes alqueno C1-C22 lineales o ramificados, que contienen eventualmente heteroátomos, mono- o poliinsaturados o sustituyentes arilo C6-C18 que contienen eventualmente heteroátomos, eventualmente mono- o polisustituidos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene eventualmente heteroátomos de 4 a 7 miembros o sistema policíclico y R17, R18, R19, R20, R21 y R22 representan hidrógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados, que

contienen eventualmente heteroátomos, sustituyentes alqueno C1-C22 lineales o ramificados, que contienen eventualmente heteroátomos, mono- o poliinsaturados o sustituyentes arilo C6-C18 que contienen eventualmente heteroátomos, eventualmente mono- o polisustituidos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene eventualmente heteroátomos de 4 a 7 miembros o sistema policíclico, y pudiendo estar sustituidos los compuestos de fórmula (VII) y (VIII) y (IX) también con cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

Los compuestos preferentes de fórmula (VII), (VIII) o (IX) son anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido difénico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido metiltetrahidroftálico, anhídrido norbornendioico y sus productos de cloración, anhídrido succínico, anhídrido glutárico, anhídrido diglicólico, anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenilsuccínico, anhídrido octadecenilsuccínico, anhídrido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido itacónico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido alilnorbornendioico, 3-metilfuran-2,5-diona, 3-metildihidrofuran-2,5-diona, dihidro-2H-piran-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-piran-2,4,6(3H,5H)-triona, 3-etildihidrofuran-2,5-diona, 3-metoxidihidrofuran-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofuran-2,5-diona, N-(2,5-dioxotetrahidrofuran-3-il)formamida y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofuran-2,5-diona. Se prefieren especialmente anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

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 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, hidroxieésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, politercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos 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®TM (empresa USSC Co.).

Como sustancias iniciadoras monofuncionales pueden usarse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-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 linoléico, 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, metilpentanodioles (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 trimetilolpropano, 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 hidroxilada, 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.

5 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, 10 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxilados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los polieterestercarbonatopolioles.

15 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.

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

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

30 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, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y polieterpolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

35 La preparación de los polieterestercarbonatopolioles se realiza mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Por "con funcionalidad H" se entiende en el sentido de la invención el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula de la sustancia iniciadora.

40 Los catalizadores DMC para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5158 922). Los catalizadores DMC, que se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta y permiten la preparación de polieterestercarbonatopolioles con concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que ya no es necesaria en general una separación del catalizador del producto acabado. 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.

45 Los catalizadores DMC de acuerdo con la invención se obtienen preferentemente

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

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

compuesto de cianuro de metal doble) y eventualmente otros componentes formadores de complejo.

Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores DMC de acuerdo con la invención son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

5 Por ejemplo se mezclan una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro metálico tal como por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade a la suspensión formada dimetoxietano (Glyme) o *terc*-butanol (preferentemente en exceso con respecto al hexacianocobaltato de cinc).

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



en la que

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

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

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

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

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



en la que

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

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

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

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

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



en la que

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

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

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

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

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



en la que

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

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

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

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

Ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de hierro(II), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). Pueden usarse también mezclas de distintas sales metálicas.

50 Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro de metal doble tienen

preferentemente la fórmula general (XIV)



en la que

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

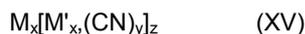
Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que está constituido por metal alcalino (es decir Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺) y metal alcalinotérreo (es decir Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺),

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

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

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

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



en la que M se define como en la fórmula (X) a (XIII) y

M' se define como en la fórmula (XIV), y

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

Preferentemente es

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

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

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

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

Los ligandos de complejo orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores DMC se han divulgado por ejemplo en los documentos US 5 158 922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086).

Por ejemplo como ligandos de complejo orgánicos se usan compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble. Los ligandos de complejo orgánicos preferentes son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Los ligandos de complejo orgánicos especialmente preferentes son éteres alifáticos (tal como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como también grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo etilenglicol-mono-terc-butiléter, dietilenglicol-mono-terc-butiléter, tripropilenglicol-mono-metiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol). Los ligandos de complejo orgánicos más preferentes se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que está constituido por dimetoxietano, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butiléter y 3-metil-3-oxetano-metanol.

Opcionalmente se usan en la preparación de los catalizadores DMC de acuerdo con la invención uno o varios componentes formadores de complejo de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicolsorbitano, polialquilenglicolglicidiléter, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniletiléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o 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 usan en la preparación de los catalizadores DMC de acuerdo con la invención en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc) en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en mol) con respecto a la sal de cianuro metálico (o sea al menos una proporción molar de sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo *terc*-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato de cinc), agua, sal metálica en exceso y el ligando de complejo orgánico.

El ligando de complejo orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o éste se añade directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal de cianuro metálico y el ligando de complejo orgánico con fuerte agitación. Opcionalmente se trata la suspensión formada en la primera etapa a continuación con un componente formador de complejo adicional. El componente formador de complejo se usa a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Un procedimiento preferente para la realización de la primera etapa (es decir la preparación de la suspensión) se realiza usando una boquilla mezcladora, de manera especialmente preferente usando un dispositivo dispersante de chorro tal como se ha descrito por ejemplo 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 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 de acuerdo con la invención. Preferentemente se encuentra la cantidad del ligando de complejo orgánico en la solución de lavado acuosa entre el 40 % y el 80 % en peso, con respecto a la solución total.

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

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

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

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

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

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

La invención se explica en más detalle a continuación por medio de los ejemplos.

EjemplosMaterias primas:*Compuestos iniciadores con funcionalidad H*

DPG: dipropilenglicol

5 *Epóxidos*

OP: óxido de propileno

Anhídridos

AM: anhídrido maleico

Agente de suspensión

10 cPC: carbonato de propileno cíclico

Catalizador

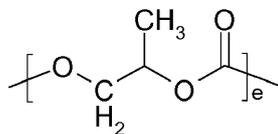
Como catalizador DMC se usó en todos los ejemplos catalizador DMC preparado de acuerdo con ejemplos 6 en el documento WO 01/80994 A1.

Procedimientos:

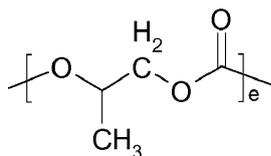
- 15 Las reacciones de polimerización se realizaron en un reactor a presión de 300 ml de la empresa Parr. El reactor a presión usado en los ejemplos tenía una altura (interior) de 10,16 cm y un diámetro interno de 6,35 cm. El reactor estaba equipado con una camisa de calentamiento eléctrica (510 vatios de máxima potencia de calentamiento). La contra-refrigeración consistía en un tubo de inmersión doblado en forma de U con 6 mm de diámetro externo, que sobresalía hasta 5 mm de la base en el reactor y por el que se hizo fluir agua de refrigeración de aproximadamente
- 20 10 °C. El flujo de agua se conectó y se desconectó a través de una válvula magnética. Además, el reactor estaba equipado con un tubo de entrada así como un detector de temperatura con 1,6 mm de diámetro, que sobresalía hasta 3 mm de la base en el reactor.

- En el caso del agitador de entrada de gas usado en los ejemplos se trataba de un agitador de eje hueco, en el que se introducía el gas a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. El agitador montado sobre el eje hueco presentaba cuatro brazos, tenía un diámetro de 35 mm y una altura de 14 mm. En cada extremo del brazo estaban montadas dos salidas de gas que presentaban un diámetro de 3 mm. Mediante la rotación del agitador, se generaba un vacío parcial de modo que se aspiraba el gas presente sobre la mezcla de reacción (CO₂ y eventualmente óxido de alquileo) y se introducía a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. La designación rpm se refiere al número de revoluciones del agitador por minuto.

- 30 a) en la terpolimerización de óxido de propileno, anhídridos y CO₂ resultó, además del carbonato de propileno cíclico, el polieterestercarbonatopoliol, que por un lado contiene unidades de policarbonato mostradas en la fórmula (XVIa),



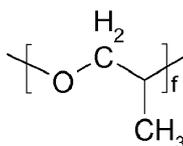
o bien



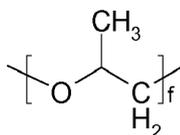
35

(XVIa)

y que contiene por otro lado unidades de poliéter mostradas en la fórmula (XVIb).



o bien



(XVIb)

La caracterización de la mezcla de reacción se realizó mediante espectroscopía de RMN-¹H.

- 5 La proporción de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a poliesterestercarbonatopoliol (selectividad; proporción g/e) así como la proporción de los monómeros que no han reaccionado (óxido de propileno R_{OP}, anhídrido maleico R_{AM} en % en mol) se determinaron por medio de espectroscopía de RMN-¹H. Para ello se disolvió en cada caso una muestra de la mezcla de reacción obtenida tras la reacción en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de la empresa Bruker (AV400, 400 MHz).
- 10 A continuación se diluyó la mezcla de reacción con diclorometano (20 ml) y se condujo la solución por un evaporador de película descendente. La solución (0,1 kg en 3 h) goteó 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 por 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 0,3 kPa. La mezcla de reacción purificada de partes constituyentes fácilmente volátiles (epóxidos que no han reaccionado, carbonato cíclico, disolvente) se recogió en el extremo inferior del tubo calentado en un recipiente.
- 15

- 20 La proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el poliesterestercarbonatopoliol (proporción e/f) así como la proporción molar del anhídrido incorporado en el polímero se determinaron por medio de espectroscopía de RMN-¹H. Una muestra de la mezcla de reacción purificada se disolvió para ello en cada caso en cloroformo deuterado y se midió en un espectrómetro de la empresa Bruker (AV400, 400 MHz).

Las resonancias relevantes en el espectro de RMN-¹H (con respecto a TMS = 0 ppm), que se usaron para la integración, son tal como sigue:

- 25 11: 1,10 - 1,17 ppm: grupo metilo de las unidades de poliéter, la superficie de resonancia corresponde a tres átomos de H,
 12: 1,25 - 1,34 ppm: grupo metilo de las unidades de policarbonato, la superficie de resonancia corresponde a tres átomos de H,
 13: 1,45 - 1,48 ppm: grupo metilo del carbonato cíclico, la superficie de resonancia corresponde a tres átomos de H,
 30 14: 2,95 - 3,00 ppm: grupo CH de óxido de propileno libre que no ha reaccionado, la superficie de resonancia corresponde a un átomo de H,
 15: 6,22-6,29 ppm: grupo CH del doble enlace obtenido en el polímero a través de la incorporación de anhídrido maleico, la superficie de resonancia corresponde a dos átomos de H,
 35 16: 7,05 ppm: grupo CH de anhídrido maleico libre que no ha reaccionado, la superficie de resonancia corresponde a dos átomos de H.

Están indicadas la proporción molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato en el poliesterestercarbonatopoliol (selectividad g/e) y la proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el poliesterestercarbonatopoliol (e/f) así como las proporciones del óxido de propileno que no ha reaccionado (en % en mol) y anhídrido maleico (en % en mol).

- 40 Considerando las intensidades relativas, se calcularon los valores como sigue:

Proporción molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato en el poliesterestercarbonatopoliol (selectividad g/e):

$$g/e = I3 / I2 \quad (XIII)$$

Proporción molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el poliesterestercarbonatopoliol (e/f):

45
$$e/f = I2 / I1 \quad (XIV)$$

La proporción de unidades de carbonato en las unidades de repetición del poliesterestercarbonatopoliol:

$$A_{\text{carbonato}} = [(I2/3) / ((I1/3)+(I2/3)+(I5/2))] \times 100\% \quad (\text{XV})$$

La proporción de los dobles enlaces que resultan a través de la incorporación del anhídrido maleico en las unidades de repetición del poliesterestercarbonatopoliol:

$$A_{\text{doble enlace}} = [(I5/2) / ((I1/3)+(I2/3)+(I5/2))] \times 100\% \quad (\text{XVI})$$

5 La proporción molar del óxido de propileno que no ha reaccionado (R_{OP} en % en mol) con respecto a la suma de la cantidad de óxido de propileno usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{OP} = [I4 / ((I1/3)+(I2/3)+(I3/3)+I4)] \times 100\% \quad (\text{XVII})$$

10 La proporción molar del anhídrido maleico que no ha reaccionado (R_{AM} en % en mol) con respecto a la suma de la cantidad de anhídrido maleico usada en la activación y la copolimerización, se calcula según la fórmula:

$$R_{AM} = [I6 / (I5 + I6)] \times 100\% \quad (\text{XVIII})$$

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

15 El promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular de los polietercarbonatopoliolos producidos se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Gelpermeationschromatographie, Teil 1 - Tetrahydrofuran als Elutionsmittel" (sistema de CPG SECURITY de PSS Polymer Service, velocidad de flujo 1,0 ml/min; columnas: 2xPSS SDV linear M, 83300 mm, 5 μ m; detector RID). A este respecto se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración. La polidispersidad se calculó como la proporción M_w/M_n .

Ejemplo 1: preparación de un poliesterestercarbonatopoliol con adición de anhídrido maleico en la etapa β y γ

20 Etapa α :

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

25 La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO_2 , pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura. Tras conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de una mezcla de monómeros (5 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

30 Etapa γ :

La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO_2 con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de una mezcla de monómeros (5 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de la mezcla de monómeros se dosificaron con agitación 2,4 g de dipropilenglicol a través de una bomba de HPLC separada (0,05 ml/min). Tras finalizar la adición de óxido de propileno se agitó la mezcla de reacción aún otros 30 min a 110 °C. Mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO_2 incorporada en el poliesterestercarbonatopoliol, la proporción de unidades de carbonato con respecto a éter, el peso molecular obtenido, el índice de polidispersión (PDI) y el índice de OH están indicados en la tabla 1.

35

40

Ejemplo 2: preparación de un polieterestercarbonatopoliol con adición de anhídrido maleico en la etapa γ

Etapa α :

5 En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

10 La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO₂, pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura, y al conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de óxido de propileno se repitió dos y tres veces.

Etapa γ :

15 La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO₂ con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de una mezcla de monómeros (5 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de la mezcla de monómeros se dosificaron con agitación 2,4 g de dipropilenglicol a través de una bomba de HPLC separada (0,05 ml/min). Tras finalizar la adición de óxido de propileno se agitó la mezcla de reacción aún otros 30 min a 110 °C. Mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO₂ incorporada en el polieterestercarbonatopoliol, la proporción de unidades de carbonato con respecto a éter, el peso molecular obtenido, el índice de polidispersión (PDI) y el índice de OH están indicados en la tabla 1.

20

Ejemplo 3 (comparación): preparación de un polieterestercarbonatopoliol con adición de anhídrido maleico en la etapa β

25 Etapa α :

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

30 La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO₂, pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura. Tras conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de una mezcla de monómeros (5 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

35 Etapa γ :

La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO₂ con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de óxido de propileno se dosificaron con agitación 2,4 g de dipropilenglicol a través de una bomba de HPLC separada (0,05 ml/min). Tras finalizar la adición de óxido de propileno se agitó la mezcla de reacción aún otros 30 min a 110 °C. Mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO₂ incorporada en el polieterestercarbonatopoliol, la proporción de unidades de carbonato con respecto a éter, el peso molecular obtenido, el índice de polidispersión (PDI) y el índice de OH están indicados en la tabla 1.

40

45

Ejemplo 4 (comparación): preparación de un polieterestercarbonatopoliol con adición de anhídrido maleico en la etapa α

Etapa α :

50 En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg), anhídrido maleico (0,45 g) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO₂, pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura. Tras conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de óxido de propileno se repitió dos y tres veces.

Etapa γ :

La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO₂ con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de óxido de propileno se detuvo la reacción mediante enfriamiento del reactor con agua helada, dado que no se observó ninguna reacción.

Ejemplo 5 (comparación): preparación de polietercarbonatopoliol sin adición de anhídrido maleico

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO₂, pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura. Tras conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de óxido de propileno con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de óxido de propileno se repitió dos y tres veces.

Etapa γ :

La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO₂ con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de óxido de propileno a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de óxido de propileno se dosificaron con agitación 2,4 g de dipropilenglicol a través de una bomba de HPLC separada (0,05 ml/min). Tras finalizar la adición de óxido de propileno se agitó la mezcla de reacción aún otros 30 min a 110 °C. Mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO₂ incorporado en el polieterestercarbonatopoliol, la proporción de unidades de carbonato con respecto a éter, el peso molecular obtenido, el índice de polidispersión (PDI) y el índice de OH están indicados en la tabla 1.

Tabla 1: resumen de los resultados de la preparación de polieterestercarbonatopoliol con variación del momento de adición del anhídrido cíclico

Ejemplo	Momento de adición			Incorporación de CO ₂ [% en peso]	e/f [-]	M _n [g/mol]	PDI	Índice de OH [mg _{KOH} ·g ⁻¹]
	etapa α	etapa β	etapa γ					
1	sin MA	con MA	con MA	12,4	0,25	5939	1,7	28,8
2	sin MA	sin MA	con MA	12,0	0,23	5429	2,0	28,8
3 (Vgl.)	sin MA	con MA	sin MA	10,7	0,19	5905	1,9	29,9
4 (Vgl.)	con MA	sin MA	sin MA	No se obtuvo ningún producto.				
5 (Vgl.)	sin MA	sin MA	sin MA	10,4	0,18	6943	2,4	26,2
Vgl.: ejemplo de comparación								

Los ejemplos 1-2 y ejemplos de comparación 3-4 demuestran que en el caso de una adición de anhídridos cíclicos en la etapa de polimerización (etapa γ) (ejemplo 1) y eventualmente también en la segunda etapa de activación (etapa β) (ejemplo 2) se eleva la proporción del dióxido de carbono incorporado en el polímero, mientras que en comparación con una adición de anhídrido cíclico solo durante la segunda etapa de activación (etapa β) (ejemplo de comparación 3) o la primera etapa de activación (etapa α) (ejemplo de comparación 4) se obtiene una proporción más baja de dióxido de carbono incorporado en el polímero. Igualmente se eleva la proporción del dióxido de

carbono incorporado en el polímero en comparación con la correspondiente copolimerización de óxido de alqueno y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo de comparación 5).

Ejemplo 6: preparación de un polieterestercarbonatopoliol con adición de anhídrido maleico (10 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) en la etapa β y γ

5 Etapa α :

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

10 La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO₂, pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura. Tras conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de una mezcla de monómeros (10 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

15 Etapa γ :

La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO₂ con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de una mezcla de monómeros (10 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de la mezcla de monómeros se dosificaron con agitación 2,4 g de dipropilenglicol a través de una bomba de HPLC separada (0,05 ml/min). Tras finalizar la adición de óxido de propileno se agitó la mezcla de reacción aún otros 30 min a 110 °C. Mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO₂ incorporada en el polieterestercarbonatopoliol, la proporción de unidades de carbonato con respecto a éter, el peso molecular obtenido, el índice de polidispersión (PDI) y el índice de OH están indicados en la tabla 2.

Ejemplo 7: preparación de un polieterestercarbonatopoliol con adición de anhídrido maleico (20 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) en la etapa β y γ

Etapa α :

30 En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador DMC (22,5 mg) y carbonato de propileno cíclico (30 g) y se agitó durante 30 min a 110 °C en vacío parcial (5 kPa) con conducción de argón a través de la mezcla de reacción (800 rpm).

Etapa β :

35 La suspensión se calentó entonces hasta 130 °C y se solicitó con 1.500 kPa de CO₂, pudiéndose observar un ligero descenso de la temperatura. Tras conseguir de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificaron 3,0 g de una mezcla de monómeros (10 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) con ayuda de una bomba de HPLC (1 ml/min). La mezcla de reacción se agitó durante 20 min a 130 °C (800 rpm). La adición de 3,0 g de la mezcla de monómeros se repitió dos y tres veces.

Etapa γ :

40 La temperatura se reguló posteriormente hasta 110 °C y durante la siguiente etapa se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO₂ con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificaron con agitación otros 60,2 g de una mezcla de monómeros (10 % en peso de anhídrido maleico disuelto en óxido de propileno) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min), agitándose la mezcla de reacción adicionalmente (800 r/min). Diez minutos tras el inicio de la adición de la mezcla de monómeros se dosificaron con agitación 2,4 g de dipropilenglicol a través de una bomba de HPLC separada (0,05 ml/min). Tras finalizar la adición de óxido de propileno se agitó la mezcla de reacción aún otros 30 min a 110 °C. Mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo se finalizó la reacción, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO₂ incorporada en el polieterestercarbonatopoliol, la proporción de unidades de carbonato con respecto a éter, el peso molecular obtenido, el índice de polidispersión (PDI) y el índice de OH están indicados en la tabla 2.

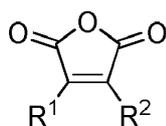
Tabla 2: resumen de los resultados de la preparación de poliesterestercarbonatopoliol con variación de la cantidad del anhídrido cíclico añadido

Ejemplo	[AM]*	Incorporación de CO ₂	e/f	M _n	PDI	Índice de OH
	[% en peso]	[% en peso]	[-]	[g/mol]		[mg _{KOH} ·g ⁻¹]
1	5	12,5	0,25	5939	1,7	28,8
6	10	13,6	0,30	6810	2,1	27,8
7	20	17,4	0,56	6890	1,1	28,2
5 (Vgl.)	0	10,7	0,19	6943	2,4	26,2
Vgl.: ejemplo de comparación; * [AM] es la proporción de AM disuelto en OP						

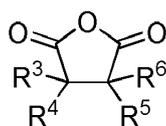
5 Los ejemplos 1, 6 y 7 demuestran que una cantidad más grande de anhídrido conduce a un aumento de la incorporación de dióxido de carbono (proporción e/f más alta) en el poliesterestercarbonatopoliol obtenido. Igualmente se eleva la proporción del dióxido de carbono incorporado en el polímero en comparación con la correspondiente copolimerización de óxido de alquileo y dióxido de carbono en ausencia de un carbonato cíclico (ejemplo de comparación 5).

REIVINDICACIONES

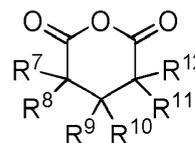
1. Procedimiento para la preparación de polieterestercarbonatopolioles mediante adición al menos de un óxido de alquileo, al menos de un anhídrido cíclico así como dióxido de carbono a una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, **caracterizado porque**
- 5 (α) se dispone en un reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H, y
 (γ) durante la reacción se dosifican de manera continua en el reactor una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H y de manera simultánea o secuencial se realizan la dosificación de uno o varios óxidos de alquileo, del anhídrido cíclico y eventualmente del dióxido de carbono.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** durante la disposición del agente de suspensión no se dispone en el reactor ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H o se dispone en el reactor una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la etapa (α) se dispone el agente de suspensión junto con el catalizador de cianuro de metal doble.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado porque** a continuación de la etapa (α)
- 15 (β) se añade a la mezcla de la etapa (α) una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C y después de esto se interrumpe la adición del compuesto de óxido de alquileo y/o del anhídrido cíclico, en donde la etapa (β) se realiza en particular bajo una atmósfera de gas inerte, bajo una atmósfera de una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado porque** en la etapa (β)
- 20 (β1) 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
 (β2) 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.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa
- 25 (γ) se dosifican de manera continua en el reactor la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo y el anhídrido cíclico en presencia de dióxido de carbono.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa
- 30 (γ) se finaliza la dosificación de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H temporalmente antes de la adición del óxido de alquileo y/o del anhídrido cíclico.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en la etapa
- 40 (γ) se dosifica de manera continua en el reactor el catalizador de cianuro de metal doble y se separa de manera continua del reactor la mezcla de reacción resultante, en donde se añade de manera continua el catalizador de cianuro de metal doble en particular suspendido en el compuesto iniciador con funcionalidad H.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** en una etapa (δ) posterior a la etapa (γ) se transfiere la mezcla de reacción separada de manera continua en la etapa (γ) con un contenido en óxido de alquileo del 0,05 % al 10 % en peso a un reactor posterior y en éste se somete a una reacción posterior, de manera que se reduce el contenido en óxido de alquileo libre hasta menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agente de suspensión se selecciona del grupo que comprende o que está constituido por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno, diclorobenceno, así como mezclas de éstos.
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el agente de suspensión se selecciona del grupo que comprende o que está constituido por lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato.
- 45 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como anhídrido cíclico se usa al menos un compuesto de fórmula (II), (III) o (IV),



(II)



(III)



(IV)

en las que

- R1 y R2 representan hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C22, alquenilo C1-C22 o arilo C6-C18 o R1 y R2 son miembros de un anillo de 4 a 7 miembros o de un sistema policíclico,
- 5 R3, R4, R5 y R6 representan hidrógeno, alquilo C1-C22, alquenilo C1-C22 o arilo C6-C18 o son miembros de un anillo de 4 a 7 miembros o de un sistema policíclico y R7, R8, R9, R10, R11 y R12 representan hidrógeno, alquilo C1-C22, alquenilo C1-C22 o arilo C6-C18 o son miembros de un anillo de 4 a 7 miembros o de un sistema policíclico, en donde el anhídrido cíclico en particular se selecciona del grupo que está constituido por anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico así como mezclas de éstos.
- 10 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona del grupo que comprende o que está constituido por alcoholes, aminas, tioles, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxieésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, policarbonatopolioles, polietercarbonatopolioles, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, el mono- o diglicérido del ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos,
- 15 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.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona del grupo que comprende o 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,
- 20 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, polieterpolioles di- y trifuncionales o mezclas de éstos, en donde el polieterpoliol está constituido por una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional y óxido de propileno o una sustancia iniciadora di- o tri-H-funcional, óxido de propileno y óxido de etileno y el polieterpoliol presenta en particular un peso molecular M_n en el intervalo de 62 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque**
- 25 (γ) la dosificación de la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, del al menos un óxido de alquileo, del al menos un anhídrido cíclico y del dióxido de carbono se realiza de manera simultánea y de manera continua durante la reacción en el reactor.