

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 151**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/26** (2006.01)

**B01J 27/26** (2006.01)

**C08G 77/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2015 PCT/EP2015/059124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015 WO15176921**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2015 E 15719211 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3145977**

54 Título: **Producción de etoxilatos usando catalizadores de cianuro metálico doble altamente activos**

30 Prioridad:

**19.05.2014 DE 102014209408**

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

**05.06.2018**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FIEDEL, OLGA;  
SCHUBERT, FRANK;  
FIEDEL, MICHAEL y  
KNOTT, WILFRIED**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 671 151 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**

Producción de etoxilatos usando catalizadores de cianuro metálico doble altamente activos

**5 Objeto de la invención:**

La invención se refiere a poliéteres que pueden producirse en presencia de un catalizador de DMC que contiene polietersiloxanos, a procedimientos para la producción de los poliéteres y a su uso, tales como se describen en las presentes reivindicaciones.

10

**Estado de la técnica:**

En la bibliografía se conocen numerosos procedimientos para la producción de poliéteres, tanto como poliéteres puros como con copolímeros adicionales. Además de la catálisis básica se ha establecido en particular también la catálisis con DMC para su utilización en la alcoxilación. Las ventajas de la catálisis con DMC son, entre otras, que pueden ahorrarse etapas de procesamiento y que los productos presentan propiedades especiales, tal como por ejemplo una polidispersidad reducida.

15

La producción y el uso de complejos de cianuro metálico doble como catalizadores de alcoxilación se conoce desde los años 60 y se explica por ejemplo en los documentos US 3.427.256, US 3.427.334, US 3.427.335, US 3.278.457, US 3.278.458, US 3.278.459. Entre los tipos de catalizadores de DMC, desarrollados adicionalmente en los siguientes años y descritos por ejemplo en los documentos US 5.470.813 y US 5.482.908, cada vez más eficaces, se encuentran en especial complejos de cinc-cobalto-hexaciano. Gracias a su buena actividad, para la producción de poliéteres solo se requieren concentraciones de catalizador reducidas.

20

25

Están muy extendidos los poliéteres, que se producen partiendo de un iniciador OH-funcional. Los poliéteres obtenidos a partir del mismo presentan a su vez grupos OH terminales. Así, por ejemplo con el uso de butanol, hexanodiol o glicerina se generan poliéteres con uno, con dos o con tres grupos hidroxilo de extremo de cadena. La funcionalidad OH del poliéter, que resulta así obligatoriamente del número de grupos OH del iniciador, es una característica de propiedad importante, que determina las posibilidades de aplicación de cada poliéter. Los poliéteres, que deben reticularse en la síntesis de poliuretano con isocianatos, presentan habitualmente dos, tres o más funciones OH terminales. La funcionalidad OH determina la densidad de reticulación y con ello de manera decisiva las propiedades de material en el material final reticulado. Son especialmente activos los grupos OH terminales primarios, que se producen, por ejemplo, cuando el monómero, que se polimeriza de manera terminal en el polímero, es un óxido de etileno. Uno de los retos de la catálisis con DMC es que los catalizadores de DMC clásicos reaccionan de manera sensible a pequeños alcoholes iniciadores o también pequeños epóxidos, tal como por ejemplo óxido de etileno. Tales sustancias pueden actuar como una especie de veneno de catalizador, con lo que la actividad del catalizador se reduce claramente o este se desactiva particularmente de manera completa.

30

35

40

Se han investigado mucho las modificaciones de catalizadores de DMC en los últimos años. A este respecto se utilizaron una y otra vez sustancias tensioactivas en la producción de los catalizadores. Los documentos WO 2004/000913 A1, WO 2000/74843 A1 y WO 2000/74845 A1 dan a conocer, por ejemplo, procedimientos para la producción de compuestos de cianuro multimetálico utilizando alcoxilatos de alcoholes grasos o poliéteres de bloque que consisten en bloques de polioxietileno y de polioxipropileno, que pueden obtenerse con los nombres comerciales Plurafac® o Pluronic® (productos de la empresa BASF SE), y su uso para la producción de polieterpolioles. Resulta llamativo que los ejemplos concretos para la producción de poliéteres con los catalizadores de DMC descritos muestran exclusivamente el inicio de la reacción con óxido de propileno.

45

50

El documento EP1256596 A1 da a conocer procedimientos para la producción de catalizadores de DMC, que contienen al menos una sustancia tensioactiva. Igualmente, el documento WO 00/47650 A1 y el documento EP1165658 A1 tratan de catalizadores de DMC, que contienen al menos una sustancia tensioactiva. También en estos casos se muestra mediante los catalizadores de DMC obtenidos exclusivamente la conversión de óxido de propileno.

55

60

65

Los catalizadores de DMC se utilizan, tal como es sabido, además de reacciones adicionales en particular para la alcoxilación de epóxidos. A este respecto, se enumeran una y otra vez los epóxidos conocidos óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno y otros. Aunque el inicio de la reacción, tal como se conoce en general, puede realizarse sin problemas con óxido de propileno y otros epóxidos de masas molares mayores, hay sin embargo solo pocos ejemplos experimentales, en los que una alcoxilación catalizada con DMC se inicie con óxido de etileno puro, o que se produzcan poliéteres a base de óxido de etileno puro por medio de catálisis con DMC. También los ejemplos de los documentos descritos anteriormente muestran el inicio del catalizador de DMC con óxido de propileno. Esto se debe a que los óxidos de etileno actúan en la mayoría de los catalizadores de DMC conocidos en la bibliografía como veneno de catalizador, es decir, bloquean el catalizador, y con ello disminuye drásticamente la actividad del catalizador o se elimina completamente. Por tanto, en la práctica es habitual iniciar los catalizadores en primer lugar con un epóxido muy compatible, por ejemplo óxido de propileno, y solo en la evolución adicional de la reacción añadir óxido de etileno.

- 5 Entretanto, el experto en la técnica conoce algunos catalizadores de DMC modificados, que también mantienen su actividad al menos parcialmente en el caso del inicio con óxido de etileno. Sin embargo, los productos de alcoxilación, en particular poliéteres, producidos con estos catalizadores de DMC modificados presentan frecuentemente malas propiedades físicas. Durante el almacenamiento de poliéteres ricos en óxido de etileno, que se produjeron por medio de catálisis con DMC, se producen frecuentemente en el producto, debido a los diferentes contenidos de EO en las cadenas de poliéter, separaciones de fases. Esta falta de homogeneidad de los etoxilatos tiene como consecuencia que los productos solo pueden utilizarse de manera limitada.
- 10 Por tanto sigue existiendo la necesidad de productos de alcoxilación, que en el caso de un alto porcentaje de reactantes pequeños, tal como por ejemplo óxido de etileno, sean homogéneos y no presenten una separación de fases también tras varias semanas de tiempo de almacenamiento, pero al mismo tiempo presenten las propiedades positivas de los productos de alcoxilación catalizados con DMC, tal como por ejemplo una polidispersidad reducida.
- 15 Por tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar productos de alcoxilación, que presenten un alto porcentaje de reactantes pequeños, tal como por ejemplo óxido de etileno, y al mismo tiempo sean homogéneos y tampoco presenten una separación de fases tras varias semanas de tiempo de almacenamiento, pero con la condición de que se conserven las propiedades positivas de los productos de alcoxilación catalizados con DMC, tal como por ejemplo una polidispersidad reducida. Un objetivo adicional de la invención era ampliar claramente el espectro de productos de alcoxilación que podían producirse hasta la fecha a través de catálisis con DMC.

#### Descripción detallada:

25 El objetivo mencionado anteriormente pudo alcanzarse sorprendentemente utilizando como catalizadores en la alcoxilación catalizadores de DMC, que contienen polietersiloxanos.

Los productos de alcoxilación según la invención, el procedimiento para su producción así como su uso se describirán a continuación a modo de ejemplo, sin que la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo. Si a continuación se indican intervalos, fórmulas generales o clases de compuestos, entonces estos deben comprender no sólo los intervalos o grupos de compuestos correspondientes, que se mencionen explícitamente, sino también todos los intervalos parciales y grupos parciales de compuestos, que puedan obtenerse tomando valores individuales (intervalos) o compuestos. Si en el marco de la presente descripción se citan documentos, entonces su contenido, en particular con respecto a los hechos en cuestión, deberá pertenecer completamente al contenido de divulgación de la presente invención. Si a continuación se facilitan datos en tanto por ciento, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de datos en % en peso. Si a continuación se indican valores medios, entonces se trata, si no se indica lo contrario, del promedio en número. Si a continuación se indican propiedades de materiales, tales como por ejemplo viscosidades o similares, entonces se trata, si no se indica lo contrario, de las propiedades de materiales medidas a 25°C.

40 Por tanto, el objeto de la presente invención son productos de alcoxilación que pueden obtenerse mediante la conversión de al menos un epóxido (A) en presencia de al menos un catalizador de DMC (B), que contiene

- a) uno o varios compuestos de cianuro metálico doble y
- 45 b) uno o varios polietersiloxanos y
- c) opcionalmente uno o varios ligandos de complejos orgánicos diferentes de b),

50 obteniéndose el catalizador de DMC (B) mediante la conversión de sales metálicas solubles en agua con sales de cianuro metálico solubles en agua para dar compuestos de cianuro metálico doble del componente a) en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b).

Un objeto adicional de la presente invención es un procedimiento para la producción de productos de alcoxilación mediante la conversión de al menos un epóxido (A) en presencia de al menos un catalizador de DMC (B), que contiene

- a) uno o varios compuestos de cianuro metálico doble y
- b) uno o varios polietersiloxanos y
- 60 c) opcionalmente uno o varios ligandos de complejos orgánicos diferentes de b),

65 obteniéndose el catalizador de DMC (B) mediante la conversión de sales metálicas solubles en agua con sales de cianuro metálico solubles en agua para dar compuestos de cianuro metálico doble del componente a) en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b).

Los catalizadores según la invención (B) corresponden preferiblemente a las formas de realización descritas a continuación.

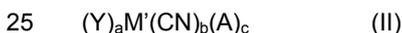
5 En el caso del componente a) se trata de compuestos de cianuro metálico doble, los productos de reacción son sales metálicas solubles en agua del componente a1) y sales de cianuro metálico solubles en agua del componente a2).

10 Las sales metálicas solubles en agua adecuadas para la producción de los compuestos de cianuro metálico doble del componente a1) presentan preferiblemente la fórmula general (I)



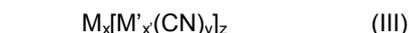
15 en la que M se selecciona de los metales Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo(VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) y Cr (III). Se prefieren especialmente Zn (II), Fe (II), Co (II) y Ni (II). X son aniones iguales o diferentes, preferiblemente iguales, seleccionados preferiblemente del grupo de los halogenuros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, oxalatos o nitratos. El valor para n es 1, 2 o 3. Ejemplos de sales metálicas solubles en agua adecuadas son cloruro de cinc, bromuro 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). También pueden utilizarse mezclas de diferentes sales metálicas solubles en agua.

20 Las sales de cianuro metálico solubles en agua adecuadas para la producción de los compuestos de cianuro metálico doble del componente a2) presentan preferiblemente la fórmula general (II)



30 en la que M' se selecciona de los metales 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). M' se selecciona de manera especialmente preferible de los metales Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II). La sal de cianuro metálico soluble en agua puede contener uno o varios de estos metales. Y son cationes de metales alcalinos o cationes de metales alcalinotérreos iguales o diferentes, preferiblemente iguales. A son aniones iguales o diferentes, preferiblemente iguales, seleccionados del grupo de los halogenuros, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, cianatos, tiocianatos, isocianatos, isotiocianatos, carboxilatos, oxalatos o nitratos. Tanto a como b y c son números enteros, seleccionándose los valores para a, b y c de tal manera que exista la neutralidad eléctrica de la sal de cianuro metálico; a es preferiblemente 1, 2, 3 o 4; b es preferiblemente 4, 5 o 6; c presenta preferiblemente el valor 0.

40 Ejemplos de sales de cianuro metálico solubles en agua adecuadas son hexacianocobaltato(III) de potasio, hexacianoferrato(II) de potasio, hexacianoferrato(III) de potasio, hexacianocobaltato(III) de calcio y hexacianocobaltato(III) de litio. Compuestos de cianuro metálico doble preferidos del componente a) son compuestos de fórmula general (III)



45 en la que M se define tal como en la fórmula (I) y M' tal como en la fórmula (II), y x, x', y y z son números enteros y se seleccionan de tal manera que exista la neutralidad eléctrica del compuesto de cianuro metálico doble. Preferiblemente x es 3, x' es 1, Y es 6 y z es 2, M es Zn(II), Fe(II), Co(II) o Ni(II) y M' es Co(III), Fe(III), Cr(III) o Ir(III).

50 Ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble adecuados del componente a) son hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II). Ejemplos adicionales de compuestos de cianuro metálico doble adecuados pueden tomarse, por ejemplo, del documento US-A 5 158922. De manera especialmente preferible se usa hexacianocobaltato(III) de cinc.

55 Como polietersiloxano del componente b) puede usarse en principio cualquier polietersiloxano. Polietersiloxanos en el sentido de esta invención son todos los compuestos, que contienen tanto un porcentaje de siloxano como un porcentaje de poliéter. Como se ha descubierto, los productos de alcoxilación según la invención, que se produjeron usando catalizadores de DMC (B) que contienen un polietersiloxano del componente b), son homogéneos y extremadamente estables en almacenamiento, también cuando se trata de poliéteres de óxido de etileno puros o de poliéteres, que se iniciaron con óxido de etileno puro. Se ha mostrado que en particular aquellos catalizadores de DMC según la invención (B) generan productos de alcoxilación especialmente estables, en los que la masa molar media calculada del polietersiloxano asciende a desde 300 hasta 50.000 g/mol, preferiblemente desde 500 hasta 60 30.000 g/mol, de manera especialmente preferible desde 600 hasta 10.000 g/mol y/o, preferiblemente y, el polietersiloxano presenta una razón en peso de porcentaje de siloxano con respecto a porcentaje de poliéter de desde 1 a 1 hasta 1 a 10, preferiblemente desde 1 a 1,2 hasta 1 a 8, de manera especialmente preferible desde 1 a 1,5 hasta 1 a 5, y en particular preferiblemente desde 1 a 1,8 hasta 1 a 3, con respecto a la masa molar media calculada del polietersiloxano. En otras palabras, el cociente que se forma a partir de la masa molar media calculada

de porcentaje de siloxano dividida entre la masa molar media calculada de porcentaje de poliéter asciende a desde 0,1 hasta 1, preferiblemente desde 0,2 hasta 0,9, de manera especialmente preferible desde 0,4 hasta 0,6.

5 La masa molar media calculada se determina en el sentido de esta invención tal como sigue: del polietersiloxano utilizado se mide tanto un  $^{29}\text{Si}$ -RMN como un  $^1\text{H}$ -RMN. A partir del  $^{29}\text{Si}$ -RMN se obtienen los porcentajes de unidades de M, D, T y Q. A partir del  $^{29}\text{Si}$ -RMN se obtiene igualmente, si y qué número de unidades de M y D están sustituidas en el siloxano con poliéter u otros grupos. A partir de los datos así obtenidos se calcula la masa molar del porcentaje de siloxano. De manera análoga, a partir del  $^1\text{H}$ -RMN se determinan los porcentajes de los diferentes óxidos de alquileo en el porcentaje de poliéter y los porcentajes de los iniciadores. A partir de los datos así  
10 obtenidos se calcula la masa molar del porcentaje de poliéter. A partir de ambos porcentajes se obtiene la masa molar media calculada del polietersiloxano.  $^{29}\text{Si}$ -RMN y  $^1\text{H}$ -RMN se miden en  $\text{CDCl}_3$  como disolvente. Alternativamente, en particular para el caso en el que los polietersiloxanos individuales sean demasiado complejos, para calcular su masa molar media mediante el método descrito anteriormente, puede determinarse también con  $^1\text{H}$ -RMN antes de la producción del polietersiloxano el poliéter antes de la reacción con el siloxano y calcularse su masa molar media y determinarse con  $^{29}\text{Si}$ -RMN el siloxano antes de la reacción con el poliéter y calcularse su masa molar media. A partir de las masas molares medias calculadas de las dos sustancias de partida poliéter y siloxano, el experto en la técnica puede calcular la masa molar media del producto polietersiloxano.

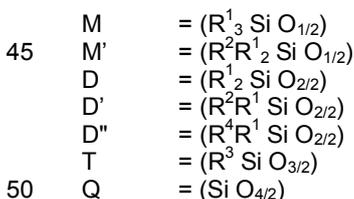
20 A este respecto, para calcular la razón en peso se incluyen todos los restos poliéter hasta el punto de unión al átomo Si ( $\text{R}^2$  en la fórmula IV) completamente en el porcentaje de poliéter y la estructura básica de siloxano con todos los sustituyentes adicionales en el porcentaje de siloxano. Los polietersiloxanos con las razones en peso descritas entre porcentaje de poliéter y porcentaje de siloxano conducen a catalizadores de DMC (B) muy especialmente excelentes, que conducen a productos de alcoxilación especialmente homogéneos y estables en almacenamiento, en comparación con los catalizadores de DMC modificados conocidos en el estado de la técnica o modificados con  
25 otro componente distinto al componente b) definido en el presente documento. También puede ser especialmente ventajoso que, además del polietersiloxano haya un porcentaje, preferiblemente mayor que de 0 a 2 equivalentes molares, con respecto al polietersiloxano, de poliéter puro, que corresponda en su estructura esencialmente al porcentaje de poliéter del polietersiloxano.

30 Se prefieren especialmente polietersiloxanos del componente b) que comprenden polidialquilsiloxanos, en particular polidimetilsiloxanos, que presentan de 1 a 100, preferiblemente de 1 a 60 unidades de D-siloxano y en los que en una posición el grupo alquilo, en particular el grupo metilo, está cambiado por un poliéter con de 2 a 50, preferiblemente de 3 a 20 unidades de óxido de alquileo, preferiblemente unidades de óxido de etileno. Además se prefiere que el poliéter porte en el extremo libre (es decir no en el extremo, en el que ha tenido lugar la unión al siloxano) un grupo OH.

Polietersiloxanos preferidos del componente b) corresponden a la fórmula (IV)



en la que



d = de 0 a 20; preferiblemente de 1 a 10, de manera especialmente preferible de 1 a 5 y en particular preferiblemente 2;

55 d1 = de 0 a 20; preferiblemente de 1 a 10, de manera especialmente preferible de 0 a 2; en particular preferiblemente 0;

dando como resultado la suma de d y d1 preferiblemente 2;

60 e = de 0 a 300; preferiblemente de 1 a 100, de manera especialmente preferible de 2 a 40, en particular preferiblemente de 0 a 20;

e1 = de 0 a 25; preferiblemente de 0,1 a 15, de manera especialmente preferible de 1 a 10, en particular preferiblemente de 1 a 5;

e2 = de 0 a 10; preferiblemente de 1 a 5, en particular preferiblemente 0;

65 f = de 0 a 10; preferiblemente de 1 a 5, en particular preferiblemente 0;

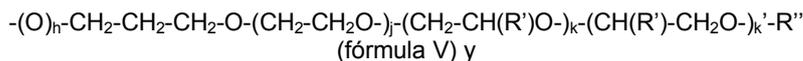
g = de 0 a 10; preferiblemente de 1 a 5, en particular preferiblemente 0;

con la condición de que

la suma de d1 y e1 sea mayor que 0, preferiblemente mayor o igual que 1;

5 R<sup>1</sup> son independientemente entre sí hidrógeno o restos hidrocarbonados lineales o ramificados iguales o diferentes con de 1 a 30 átomos de carbono o también restos hidrocarbonados aromáticos con de 6 a 30 átomos de carbono preferiblemente metilo o fenilo, en particular metilo;

10 R<sup>2</sup> son independientemente entre sí poliéteres iguales o diferentes, pudiendo presentar los poliéteres cadenas laterales, que dado el caso también pueden estar sustituidas con heteroátomos adicionales, preferiblemente R<sup>2</sup> se selecciona del grupo de



15  $-(O)_n-CH_2-CH_2-O-(CH_2-CH_2O)_j-(CH_2-CH(R^1)O)_k-(CH(R^1)-CH_2O)_k'-R''$   
(fórmula VI)

20  $-(O)_n-(CH_2-CH_2O)_j-(CH_2-CH(R^1)O)_k-(CH(R^1)-CH_2O)_k'-R''$   
(fórmula VII)

en las que

25 h es 0 o 1, preferiblemente 0

j es de 0 a 100, preferiblemente mayor que de 0 a 50, de manera especialmente preferible de 2 a 20, en particular de 3 a 10,

30 k+ k' = de 0 a 100, preferiblemente mayor que de 0 a 50, en particular de 2 a 20, en particular 0

con la condición de que la suma de j, k y k' dé como resultado al menos 3 y las unidades con los índices j, k y k' estén dispuestas en cualquier secuencia entre sí, es decir por bloques o distribuidas estadísticamente, en el resto R<sup>2</sup>,

35 R' significa independientemente entre sí un grupo alquilo o arilo dado el caso sustituido, por ejemplo sustituido con restos alquilo, restos arilo o restos halogenoalquilo o halogenoarilo, con de 1 a 12 átomos de C, preferiblemente etilo o metilo, en particular metilo, y

40 R'' significa independientemente entre sí un resto hidrógeno o un grupo alquilo o alquileno con de 1 a 4 átomos de C, un grupo -C(O)-R''' siendo R''' = resto alquilo, un grupo -CH<sub>2</sub>C(O)-CH<sub>2</sub>C(O)-R', un grupo alquilarilo, tal como por ejemplo un grupo bencilo, el grupo -C(O)NH-R', preferiblemente R'' es un resto hidrógeno,

45 R<sup>3</sup> son independientemente entre sí restos iguales o diferentes R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup>, preferiblemente R<sup>1</sup>, de manera especialmente preferible metilo o fenilo, en particular metilo;

50 R<sup>4</sup> son independientemente entre sí restos orgánicos iguales o diferentes con más de 3 átomos de carbono, preferiblemente con de 4 a 30, de manera especialmente preferible con de 4 a 20 átomos de carbono, con la condición de que R<sup>4</sup> sea distinto de R<sup>2</sup>, preferiblemente R<sup>4</sup> se seleccione de -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>(CHOCH<sub>2</sub>), representando (CHOCH<sub>2</sub>) un anillo de epóxido, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>C(O)O-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(OH) siendo n = de 0 a 20, preferiblemente de 1 a 10.

55 Los poliéteres pueden estar unidos tanto a través de un enlace Si-O-C como a través de un enlace Si-C a la estructura principal de siloxano. Se prefiere en el sentido de esta invención el compuesto de Si-C, tal como se obtiene por ejemplo como producto de la hidrosilación. En la fórmula (IV) el resto R<sup>2</sup> siendo h = 1 representa un enlace Si-O-C y el h = 0 preferido un enlace Si-C. Son adecuados de una manera muy especialmente excelente según la invención polietersiloxanos del componente b) según la fórmula (IV) siendo d = 2, d1 = 0, e = de 0 a 40, e1 = de 1 a 5, e2, f y g = 0, R<sup>1</sup> = metilo, R<sup>2</sup> = (fórmula V), (fórmula VI) y/o (fórmula VII) siendo h = 0, j = de 3 a 20, k = de 0 a 20, preferiblemente 0, R' = metilo o etilo y R'' = hidrógeno.

60 Según la invención pueden utilizarse todos los polietersiloxanos que pueden obtenerse.

65 Los catalizadores de DMC (B), que según la presente invención contienen polietersiloxanos del componente b), presentan en el caso de su utilización como catalizador por ejemplo en alcoxilaciones de epóxidos periodos de inducción sorprendentemente cortos y muestran reactividades muy buenas. Además, su actividad catalítica no se ve influida negativamente durante la conversión de altos porcentajes de óxido de etileno u óxido de etileno puro, en

particular también precisamente al inicio de la reacción. Los ejemplos muestran en este caso mejoras sorprendentes del catalizador según la invención, por ejemplo en comparación con los catalizadores de DMC conocidos en el estado de la técnica, que se modificaron con otras sustancias tensioactivas, por ejemplo con productos de conversión de alcoholes grasos con óxidos de alquileo. Es decir, los catalizadores según la invención (B) conducen por un lado a productos de alcoxilación con ventajas considerables con respecto a la estabilidad y la homogeneidad y por otro lado la reacción tiene lugar claramente más rápido y de manera más eficaz.

Ligandos de complejos orgánicos del componente c), que pueden estar contenidos en los catalizadores según la invención (B), son compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro metálico doble. Ligandos de complejos orgánicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Ligandos de complejos orgánicos preferidos son alcoholes alifáticos solubles en agua, tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol y terc-butanol. Se prefiere especialmente terc-butanol.

Si se desea, los catalizadores según la invención (B) pueden presentar como componente adicional d) componentes formadores de complejos adicionales diferentes de b) y c). Preferiblemente, en el caso del componente formador de complejos d) se trata de un componente seleccionado de poliéter, poliéster, policarbonato, glicidil éter, glicósido, éster de ácido carboxílico de alcoholes polivalentes, éster de polialquilenglicolsorbitano, ácido gálico, sales del ácido gálico, éster del ácido gálico, amida del ácido gálico, ciclodextrina, fofato, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato o fosfinito orgánico, un compuesto tensioactivo o surfactante iónico o un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado. De manera especialmente preferible se trata de poliéteres, en particular preferiblemente de polietilenglicoles o polipropilenglicoles, éteres de polietilenglicol y polipropilenglicol, poli(oxietileno)-co-poli(oxipropileno), éteres de poli(oxietileno)-co-poli(oxipropileno).

Por tanto, una forma de realización preferida de la presente invención son procedimientos para la producción de productos de alcoxilación y productos de alcoxilación que pueden obtenerse mediante la conversión de al menos un epóxido (A) en presencia de al menos un catalizador de DMC (B), que contiene

- a) uno o varios compuestos de cianuro metálico doble y
- b) uno o varios polietersiloxanos y
- c) uno o varios ligandos de complejos orgánicos diferentes de b)
- d) uno o varios componentes formadores de complejos diferentes de b) y c), preferiblemente poliéter,

obteniéndose el catalizador de DMC (B) mediante la conversión de sales metálicas solubles en agua con sales de cianuro metálico solubles en agua para dar compuestos de cianuro metálico doble del componente a) en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b).

En una forma de realización preferida adicionalmente de la presente invención, los catalizadores de DMC (B) utilizados para la alcoxilación contienen

- a) uno o varios compuestos de cianuro metálico doble seleccionados de hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II),
- b) uno o varios polietersiloxanos
- c) uno o varios ligandos de complejos orgánicos diferentes de b) seleccionados de alcoholes alifáticos,
- d) opcionalmente uno o varios componentes formadores de complejos diferentes de b) y c) seleccionados de poliéter, poliéster, policarbonato, glicidil éter, glicósido, éster de ácido carboxílico de alcoholes polivalentes, éster de polialquilenglicolsorbitano, ácido gálico, sales del ácido gálico, éster del ácido gálico, amida del ácido gálico, ciclodextrina, fofato, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato o fosfinito orgánico, un compuesto tensioactivo o surfactante iónico o un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado,

obteniéndose el catalizador de DMC (B) mediante la conversión de sales metálicas solubles en agua con sales de cianuro metálico solubles en agua para dar compuestos de cianuro metálico doble del componente a) en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b).

En una forma de realización preferida muy especialmente de la presente invención, los catalizadores de DMC (B) contienen

- a) un compuesto de cianuro metálico doble seleccionado de hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II) y

- b) uno o varios polietersiloxanos, preferiblemente de fórmula (IV) en los preferiblemente la masa molar media calculada del polietersiloxano asciende a desde 500 hasta 30.000 g/mol, y el polietersiloxano presenta una razón en peso de porcentaje de siloxano con respecto a porcentaje de poliéter de desde 1 a 1 hasta 1 a 10, preferiblemente desde 1 a 1,2 hasta 1 a 8, de manera especialmente preferible desde 1 a 1,5 hasta 1 a 5, y en particular preferiblemente desde 1 a 1,8 hasta 1 a 3, con respecto a la masa molar media calculada del polietersiloxano, de manera especialmente preferible siendo  $d = 2$ ,  $d1 = 0$ ,  $e =$  de 0 a 40,  $e1 =$  de 1 a 5,  $e2, f$  y  $g = 0$ ,  $R^1 =$  metilo,  $R^2 =$  (fórmula V), (fórmula VI) y/o (fórmula VII) siendo  $h = 0$ ,  $j =$  de 3 a 20,  $k =$  de 0 a 20, preferiblemente 0,  $R' =$  metilo o etilo y  $R'' =$  hidrógeno;
- c) uno o varios alcoholes alifáticos, preferiblemente terc-butanol y
- d) opcionalmente uno o varios poliéteres, preferiblemente polietilenglicoles o polipropilenglicoles,

estando presente al menos un polietersiloxano del componente b) durante la producción de los compuestos de cianuro metálico doble del componente a).

El catalizador (B) puede obtenerse mediante la conversión de sales metálicas solubles en agua con sales de cianuro metálico solubles en agua para dar compuestos de cianuro metálico doble del componente a), teniendo lugar la conversión en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b). Preferiblemente, los catalizadores (B) pueden obtenerse convirtiendo sales metálicas solubles en agua del componente a1), en particular de fórmula (I), con sales de cianuro metálico solubles en agua del componente a2), en particular de fórmula (II), en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b), en particular de fórmula (IV). Sorprendentemente se ha mostrado que la presencia de al menos un polietersiloxano del componente b) durante la producción de los compuestos de cianuro metálico doble del componente a) es decisiva para las propiedades excelentes del catalizador. En estudios extensos pudo mostrarse que una adición posterior de polietersiloxanos a catalizadores de DMC descritos en el estado de la técnica, o a catalizadores de DMC que pueden obtenerse en el mercado no puede conseguir los resultados que alcanzan los catalizadores de DMC según la invención.

Los epóxidos según la invención (A) corresponden preferiblemente a las formas de realización descritas a continuación. Como epóxido (A) puede utilizarse en principio cualquier epóxido. Preferiblemente, los epóxidos (A) corresponden a uno o varios epóxidos seleccionados de los óxidos de alqueno, glicidil éteres y alcoxisilanos sustituidos con grupos epóxido. De manera especialmente preferible, los epóxidos (A) corresponden a uno o varios epóxidos seleccionados de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de isobutileno, óxido de 1,2-dodeceno, óxido de estireno, óxido de ciclohexeno, óxido de vinilciclohexeno, alilglicidil éter, butilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, ciclohexilglicidil éter, bencilglicidil éter, glicidil éter de alcohol graso C12/C14, fenilglicidil éter, p-terc-butilfenilglicidil éter, o-cresilglicidil éter, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo, éster glicidílico del ácido neodecanoico, 1,2-etilglicidil éter, 1,4-butilglicidil éter, 1,6-hexildiglicidil éter, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)dimetoxisilano, bis(3-glicidiloxipropil)diethoxisilano, 3-glicidiloxihexiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxihexiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetildimetoxisilano y/o 3-glicidiloxipropilmetildietoxisilano. De manera especialmente preferible, al menos un epóxido (A) es óxido de etileno. De manera especialmente preferible, en el procedimiento según la invención y para obtener los productos según la invención se utiliza como epóxido (A) al menos el 20% en moles de óxido de etileno, preferiblemente al menos el 30% en moles, de manera especialmente preferible al menos el 40% en moles, en particular preferiblemente al menos el 50% en moles y de manera muy especialmente preferible al menos el 60% en moles de óxido de etileno, con respecto a la cantidad molar total de epóxido (A). En los productos de alcoxilación con altos porcentajes de óxido de etileno se muestran las ventajas de la homogeneidad y de la estabilidad en almacenamiento excepcionalmente alta de manera muy especial.

De manera muy especialmente preferible, en los procedimientos según la invención, mediante los que se obtienen los productos de alcoxilación según la invención, pueden convertirse en una primera etapa catalizador de DMC (B) con óxido de etileno preferiblemente en presencia de iniciador (C), sigue la definición de los iniciadores (C), y en una segunda y dado el caso etapas adicionales se añade óxido de etileno y/o epóxidos adicionales (A) diferentes de óxido de etileno. Se prefiere especialmente que en una última etapa de reacción, después de que todos los epóxidos (A) presentes en la mezcla de reacción se hayan convertido lo máximo posible en la reacción (el experto en la técnica puede estimar el progreso de la reacción en general mediante la monitorización de la presión), se añade otra vez óxido de etileno puro como único epóxido (A). Los productos de alcoxilación así obtenidos tienen al menos una unidad de óxido de etileno en cada extremo de cadena. Estas unidades de óxido de etileno tienen cada una todavía un grupo OH primario, libre, que se caracteriza positivamente por una reactividad especialmente alta.

En procedimientos según la invención para la producción de productos de alcoxilación y productos de alcoxilación que pueden obtenerse mediante este procedimiento se utilizan, además de epóxidos (A) y catalizadores de DMC (B), preferiblemente iniciadores funcionalizados con OH (C). Como iniciador (C) puede utilizarse en principio cualquier compuesto, que porte al menos un grupo OH y no envenene, es decir desactive, el catalizador de DMC. En principio, para ello puede utilizarse por ejemplo cualquier alcohol alifático con al menos 3 átomos de carbono, al igual que alcoholes aromáticos, pudiendo estar dotados los compuestos mencionados anteriormente de grupos funcionales adicionales, siempre que estos no afecten negativamente a la actividad catalítica o también cualquier

tipo de poliéter de cualquier longitud, así como polímeros a base de otros monómeros, que portan al menos una función OH. Iniciadores preferidos (C) se seleccionan del grupo de los alcoholes con al menos 3 átomos de carbono, de los polieteroles o de los fenoles. Iniciadores especialmente preferidos (C) se seleccionan del grupo de alcohol alílico, butanol, octanol, dodecanol, alcohol estearílico, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- y polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di- y polipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol, compuestos que se derivan de compuestos a base de sustancias naturales, que portan grupos hidroxilo, o polieteroles con una masa molar de desde 200 hasta 5000 g/mol. Los iniciadores (C) presentan preferiblemente una masa molar de desde 32 hasta 5000 g/mol, en particular de 58 a 4983 g/mol. Puede ser ventajoso que los iniciadores (C) presenten de 0 a 7, preferiblemente de 1 a 3 grupos hidroxilo.

Preferiblemente se usan polieteroles de bajo peso molecular con de 1 a 8 grupos hidroxilo y masas molares promedio en peso de desde 100 hasta 5000 g/mol, que se produjeron preferiblemente a su vez previamente mediante alcoxilación catalizada con DMC o mediante catálisis alcalina, como compuestos iniciadores. Son especialmente adecuados los polipropilenglicoles, polietilenglicoles, poli(etilen)-co-(propilen)glicoles, polibutilenglicoles, poli(propilen)-co-(butilen)glicoles, poli(butilen)-co-(etilen)glicoles, que tienen al menos un grupo OH. Entre estos polialquilenglicoles son en particular ventajosos aquellos compuestos, que se derivan de metanol, butanol, alcohol alílico, octanol, decanol, dodecanol, butanodiol, hexanodiol, glicerina.

En procedimientos según la invención para la producción de productos de alcoxilación y productos de alcoxilación que pueden obtenerse mediante este procedimiento pueden utilizarse, además de epóxidos (A), catalizadores de DMC (B) y dado el caso iniciadores funcionalizados con OH (C), además monómeros adicionales (D). Como monómeros adicionales (D) pueden utilizarse en principio todos los monómeros, que son adecuados para la alcoxilación con epóxidos (A). Ejemplos de tales compuestos son ácidos dicarboxílicos, dióxido de carbono, anhídridos cíclicos, lactonas, por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona,  $\delta$ -valerolactona.

La masa molar Mw de los productos de alcoxilación según la invención es variable a través de amplios intervalos. Preferiblemente, la masa molar Mw de los productos de alcoxilación según la invención asciende a desde 200 hasta 50.000 g/mol, preferiblemente desde 400 hasta 25.000 g/mol, y de manera especialmente preferible desde 600 hasta 15.000 g/mol.

Los productos de alcoxilación preferidos presentan al menos del 30 al 100% en moles, preferiblemente del 40 al 90% en moles de, óxido de etileno, con respecto a la cantidad total de óxidos de alquileo utilizados, es decir con respecto a la cantidad molar total de los epóxidos (A). Los productos de alcoxilación producidos según la invención se caracterizan porque la cantidad de óxido de etileno en todos los productos de alcoxilación está distribuida homogéneamente y la desviación del porcentaje de óxido de etileno de cada producto de alcoxilación individual presenta menos del 10% en peso, en particular menos del 6% en peso con respecto al porcentaje en peso de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción. Esto se muestra igualmente porque los productos de alcoxilación individuales con respecto a todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción, difieren en su porcentaje de óxido de etileno menos de 5 moles, en particular menos de 3 moles del porcentaje molar de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción. En % en moles esto significa que el porcentaje de óxido de etileno de cada producto de alcoxilación individual difieren menos del 30% en moles, en particular menos del 25% en moles y muy especialmente menos del 20% en moles, del porcentaje molar de óxido de etileno promedio con respecto al porcentaje molar de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción. Por el contrario, los productos de alcoxilación, que se produjeron con catalizadores de DMC sin polietersiloxano, presentan claramente diferencias mayores de al menos el 50% en moles con respecto al porcentaje en moles de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción. Esto conduce a que los productos de alcoxilación no producidos según la invención no sean estables en almacenamiento y ya tras un breve tiempo aparezca una separación de fases del producto. Por el contrario, los productos de alcoxilación producidos según la invención son homogéneos, es decir, que se asemejan tanto en la construcción estructural a los productos de alcoxilación individuales, que también en el caso de un almacenamiento de varias semanas no tiene lugar una separación de fases.

Procedimientos según la invención preferidos para la producción de los productos de alcoxilación comprenden las etapas descritas a continuación. Para iniciar la reacción de alcoxilación según el procedimiento según la invención se coloca previamente en el reactor preferiblemente la mezcla de iniciación, que comprende, preferiblemente que consiste en, uno o varios iniciadores OH-funcionales (C) y el catalizador de DMC (B), que dado el caso se suspendió previamente en un agente de suspensión. Como agente de suspensión pueden utilizarse o bien un poliéter o disolventes inertes o ventajosamente también uno o varios iniciadores (C) o alternativamente una mezcla de dichos componentes. A la mezcla de iniciación colocada previamente se le dosifica al menos uno de los epóxidos (A), preferiblemente óxido de etileno. Para iniciar la reacción de alcoxilación y para activar el catalizador de DMC (B) se añade en primer lugar en la mayoría de los casos solo una parte de la cantidad que debe dosificarse en total de epóxido (A). A este respecto, la razón molar de epóxido (A) con respecto a grupos OH del iniciador (C) se encuentra en la fase de inicio preferiblemente a de 0,1 a 10 con respecto a 1, preferiblemente a de 0,2 a 5 con respecto a 1, en particular a de 0,4 a 3 con respecto a 1. Puede ser ventajoso que antes de la adición del epóxido (A) se retiren de la

mezcla de reacción, por ejemplo mediante destilación, las sustancias dado el caso presentes, que inhiben la reacción.

La concentración de catalizador del catalizador (B) en la mezcla de reacción que comprende epóxido (A) y dado el caso compuestos adicionales se encuentra preferiblemente a  $> 0$  a 2.000 wppm (ppm en masa), preferiblemente a de 30 a 500 wppm, con respecto a la masa total de la mezcla de reacción. Preferiblemente, el catalizador se dosifica solo una vez en el reactor. La cantidad de catalizador debe ajustarse preferiblemente de tal manera que haya una actividad catalítica suficiente para el procedimiento. El catalizador puede dosificarse como sólido o en forma de una suspensión de catalizador.

El inicio de la reacción exotérmica puede detectarse, por ejemplo, mediante una monitorización de presión y/o de temperatura. Una caída repentina de la presión en el reactor indica en el caso de óxidos de alquileo gaseosos, que el óxido de alquileo se incorpora, por consiguiente se inicia la reacción y se ha alcanzado el final de la fase de inicio. En el caso de alcoxisilanos epoxifuncionales o glicidil éteres/ésteres no gaseosos se indica el arranque de la reacción mediante la tonalidad térmica que se produce.

Tras la fase de inicio, es decir tras la inicialización de la reacción, se dosifican preferiblemente según la masa molar pretendida o bien al mismo tiempo iniciadores adicionales (C) y epóxido adicional (A) o bien solo epóxido adicional (A). Alternativamente, también puede cualquier mezcla de diferentes epóxidos (A). Los epóxidos que pueden utilizarse según la invención (A) pueden añadirse también unos detrás de otros en cualquier secuencia. La conversión puede realizarse por ejemplo para una reducción de la viscosidad de la mezcla de reacción en un disolvente inerte. Como disolventes inertes son adecuados los hidrocarburos, en particular tolueno, xileno o ciclohexano. En los productos según la invención, la razón molar de la suma de los epóxidos dosificados, incluyendo los epóxidos ya añadidos en la fase de inicio, con respecto al compuesto de iniciación utilizado, en particular con respecto al número de los grupos OH del compuesto iniciador utilizado, asciende a este respecto preferiblemente a de  $1$  a  $10^5$  con respecto a  $1$ , en particular a de  $1$  a  $10^4$  con respecto a  $1$ .

La adición de los compuestos de epóxido tiene lugar preferiblemente a una temperatura de desde 60 hasta 250°C, de manera especialmente preferible a una temperatura de desde 90 hasta 160°C. La presión, a la que tiene lugar la alcoxilación, asciende preferiblemente a de 0,02 bar a 20 bar, de manera especialmente preferible de 0,05 a 10 bar y en particular desde 0,2 hasta 2 bar absolutos. Mediante la realización de la alcoxilación a subpresión puede realizarse la reacción de manera muy segura. Dado el caso, la alcoxilación puede realizarse en presencia de un gas inerte (por ejemplo nitrógeno) o - para la producción de polietercarbonatos - en presencia de dióxido de carbono también a una sobrepresión de entonces preferiblemente de 1 a 20 bar absolutos.

En el procedimiento según la invención pueden utilizarse monómeros adicionales (D). Las lactonas o anhídridos cíclicos de los monómeros (D) que pueden utilizarse para la producción de poliéteres modificados con éster pueden tanto añadirse ya en la fase de inicio a la mezcla de iniciador-catalizador como suministrarse en un momento posterior en paralelo a la dosificación de epóxido. Dichos comonómeros pueden dosificarse también en cada caso unos detrás de otros de manera alternante con epóxidos (A) en el reactor.

A este respecto, la razón molar de los monómeros de epóxido (A) con respecto a anhídridos cíclicos de los monómeros (D) es variable. Habitualmente se utilizan cantidades al menos equimolares de monómeros de epóxido (A) con respecto a anhídridos. Se prefiere el uso de los epóxidos (A) en un exceso molar, para garantizar la conversión de anhídridos completa. Las lactonas de los monómeros (D) pueden añadirse durante la alcoxilación opcionalmente en un déficit o exceso estequiométrico con respecto a los monómeros de epóxido (A). Para la producción de poliéteres modificados con carbonato, la alcoxilación tiene lugar en presencia de dióxido de carbono o bien gaseoso o bien sólido suministrado como hielo seco. Preferiblemente se usa gas de dióxido de carbono, que puede suministrarse tanto ya antes del inicio de la reacción, es decir ya durante la etapa de inicialización, al sistema de iniciador (C) y catalizador de DMC (B), como durante la fase posterior de afluencia de monómeros de epóxido y eventualmente comonómeros adicionales (D). Para aumentar el contenido de carbonato en el producto final, resulta ventajoso, de manera correspondiente al consumo de dióxido de carbono, reconocible en la disminución de presión en el autoclave, dosificar en el transcurso de la conversión dióxido de carbono adicional de manera continua o por porciones. Preferiblemente, la reacción tiene lugar a presión de menos de 100 bar, de manera especialmente preferible a menos de 20 bar.

Tras la adición de monómero y eventual reacción posterior para completar la conversión de monómero de los epóxidos (A) y de los monómeros (D) se retiran los restos eventualmente presentes de monómeros que no han reaccionado completamente (A) y (D) y componentes muy volátiles eventualmente adicionales, habitualmente mediante destilación a vacío, separación de gases u otros métodos de desodorización. La retirada de componentes secundarios muy volátiles puede tener lugar tanto por lotes como de manera continua. En el procedimiento según la invención a base de la catálisis con DMC puede prescindirse en caso normal de una filtración.

Las etapas de procedimiento pueden ejecutarse a temperaturas idénticas o diferentes. La mezcla colocada previamente en el reactor para el inicio de la reacción formada por iniciador (C), catalizador de DMC (B) y dado el caso agente de suspensión puede pretratarse, antes del inicio de la dosificación de monómero de epóxido (A) y

5 dado el caso monómeros adicionales (D), según la enseñanza del documento WO 98/52689 mediante separación. A este respecto, a través de un suministro de reactor se mezcla un gas inerte con la mezcla de reacción y con ayuda de una instalación de vacío conectada al sistema de reactor se retiran de la mezcla de reacción los componentes más volátiles mediante la aplicación de una subpresión. De esta manera sencilla pueden retirarse de la mezcla de reacción sustancias, que pueden inhibir el catalizador, tales como por ejemplo alcoholes inferiores o agua. La adición de gas inerte y la retirada simultánea de los componentes más volátiles pueden ser ventajosas en particular durante el arranque/inicio de la reacción, dado que mediante la adición de los reactantes o mediante reacciones secundarias también pueden llegar compuestos inhibidores a la mezcla de reacción.

10 El objeto de la presente invención se explicará a continuación más detalladamente mediante ejemplos, sin que el objeto de la invención deba limitarse a estas formas de realización a modo de ejemplo.

#### Ejemplos:

15 Productos químicos usados:

Se adquirieron cloruro de cinc ( $\geq 98\%$ ) y hexacianocobaltato(III) de potasio de Sigma-Aldrich. Se adquirió terc-butanol ( $\geq 99\%$ ) de Carl Roth. Se adquirió catalizador de cianuro metálico doble (ARCOL) de Bayer AG. Se adquirió poliéter de bloque Pluronic® 6100 de BASF. Se adquirieron óxido de propileno y óxido de etileno de GHC Gerling, Holz & CO Handels GmbH.

20

Mediciones de GPC:

Se realizaron mediciones de GPC para la determinación de la polidispersidad y de masas molares promedio en peso Mw en las siguientes condiciones de medición: combinación de columnas SDV 1000/10000 Å (longitud 65 cm), temperatura 30°C, THF como fase móvil, velocidad de flujo 1 ml/min, concentración de la muestra 10 g/l, detector RI, la evaluación de los poliéteres tuvo lugar frente a un patrón de polipropilenglicol (76-6000 g/mol).

25

Determinación del contenido de óxido de etileno en el poliéter:

30

La determinación del contenido de EO tuvo lugar con ayuda de la espectroscopia  $^1\text{H-RMN}$ . Se usó un espectrómetro de RMN del tipo Bruker Avance 400, para ello se disolvieron las muestras en  $\text{CDCl}_3$ .

Determinación del índice OH:

35

Se determinaron los índices de hidroxilo según el método DGF C-V 17a (53) de la deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (Sociedad Alemana para la Ciencia de las Grasas). A este respecto, se acetilaron las muestras con anhídrido de ácido acético en presencia de piridina y se determinó el consumo de anhídrido de ácido acético mediante valoración con potasa cáustica 0,5 N en etanol frente a fenoltaleína.

40

La centrífuga usada es de la empresa Sigma Laborzentrifugen GmbH, modelo 4-15.

Ajustes de parámetros:

45 Número de revoluciones:  $8000 \text{ min}^{-1}$

Tiempo de centrifugación: 20 min

RZB : 10375

50

En los siguientes ejemplos se utilizó a modo de ejemplo como componente formador de complejos d) polipropilenglicol (PPG) con la masa molar  $M_{\text{OH}} = 765 \text{ g/mol}$ , que se determinó a través del índice OH.

#### Ejemplo A: Producción de los catalizadores de cianuro metálico doble:

55

Ejemplo A1: Ejemplo comparativo sin aditivo

En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se colocaron previamente 3,68 g de hexacianocobaltato(III) de potasio disueltos en 40 ml de agua destilada y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 50°C. Por separado se produjo una disolución de 13,63 g de cloruro de cinc, 20 ml de terc-butanol en 100 ml de agua destilada y se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a la disolución colocada previamente en el plazo de aproximadamente una hora. A continuación se añadió gota a gota una disolución adicional que consistía en 3,5 g de PPG, 1 ml de agua destilada y 20 ml de terc-butanol a la mezcla de reacción. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se suspendió en el matraz en una disolución de 40 ml de agua destilada y 80 ml de terc-butanol, se filtró de nuevo lavando con la mezcla de terc-butanol/agua

60

65

mencionada anteriormente y a continuación se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 4,93 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

5 Ejemplo A2: Producción de DMC usando un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 36% en peso y un porcentaje de poliéter del 64% en peso

10 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se colocaron previamente 3,68 g de hexacianocobaltato(III) de potasio disueltos en 40 ml de agua destilada y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 50°C. Por separado se produjo una disolución de 13,63 g de cloruro de cinc, 20 ml de terc-butanol, 1 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 36% en peso y un porcentaje de poliéter del 64% en peso en 100 ml de agua destilada y se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a la disolución colocada previamente en el plazo de aproximadamente una hora. A continuación se añadió gota a gota una disolución adicional que consistía en 3,5 g de PPG, 1 ml de agua destilada, 1 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 36% en peso y un porcentaje de poliéter del 64% en peso y 20 ml de terc-butanol a la mezcla de reacción. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se suspendió en el matraz en una disolución de 40 ml de agua destilada y 80 ml de terc-butanol, se filtró de nuevo lavando con la mezcla de terc-butanol/agua mencionada anteriormente y a continuación se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 5,18 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

20 Ejemplo A3: Ejemplo comparativo 3 (Producción de DMC usando Pluronic 6100)

25 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se colocaron previamente 3,68 g de hexacianocobaltato(III) de potasio disueltos en 40 ml de agua destilada y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 50°C. Por separado se produjo una disolución de 13,63 g de cloruro de cinc, 20 ml de terc-butanol, 1 g de Pluronic 6100 en 100 ml de agua destilada y se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a la disolución colocada previamente en el plazo de aproximadamente una hora. A continuación se añadió gota a gota una disolución adicional que consistía en 3,5 g de PPG, 1 ml de agua destilada, 1 g de Pluronic 6100 y 20 ml de terc-butanol a la mezcla de reacción. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se suspendió en el matraz en una disolución de 40 ml de agua destilada y 80 ml de terc-butanol, se filtró de nuevo lavando con la mezcla de terc-butanol/agua mencionada anteriormente y a continuación se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 4,8 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

35 Ejemplo A4: Producción de DMC usando un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso

40 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se colocaron previamente 3,68 g de hexacianocobaltato(III) de potasio disueltos en 40 ml de agua destilada y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 50°C. Por separado se produjo una disolución de 13,63 g de cloruro de cinc, 20 ml de terc-butanol, 1 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso en 100 ml de agua destilada y se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a la disolución colocada previamente en el plazo de aproximadamente una hora. A continuación se añadió gota a gota una disolución adicional que consistía en 3,5 g de PPG, 1 ml de agua destilada, 1 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso y 20 ml de terc-butanol a la mezcla de reacción. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se suspendió en el matraz en una disolución de 40 ml de agua destilada y 80 ml de terc-butanol, se filtró de nuevo lavando con la mezcla de terc-butanol/agua mencionada anteriormente y a continuación se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 4,69 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

Ejemplo A5: Ejemplo comparativo 2 (ARCOL tratado con un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso)

55 En un matraz de múltiples bocas con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se vertieron 0,5 g de catalizador ARCOL en una disolución de 0,5 ml de agua destilada, 10 ml de terc-butanol y 2 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso y se agitó 60 min a TA. Se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 0,552 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

Ejemplo A6: (no según la invención) Producción de DMC usando un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso solo en disolución de PPG

65 En un matraz de múltiples bocas equipado con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se colocaron previamente 3,32 g de hexacianocobaltato(III) de

potasio disueltos en 40 ml de agua destilada y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 50°C. Por separado se produjo una disolución de 13,63 g de cloruro de cinc, 20 ml de terc-butanol en 100 ml de agua destilada y se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a la disolución colocada previamente en el plazo de aproximadamente una hora. A continuación se añadió gota a gota una disolución adicional que consistía en 3,5 g de PPG, 1 ml de agua destilada, 1 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso y 20 ml de terc-butanol a la mezcla de reacción. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se suspendió en el matraz en una disolución de 40 ml de agua destilada y 80 ml de terc-butanol, se filtró de nuevo lavando con la mezcla de terc-butanol/agua mencionada anteriormente y a continuación se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 4,5 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

Ejemplo A7: (no según la invención) Producción de DMC usando un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso solo en disolución de lavado

En un matraz de múltiples bocas equipado con agitador de paletas planas KPG, refrigerador de reflujo, tubo de alimentación de gas inerte y sensor de temperatura se colocaron previamente 3,32 g de hexacianocobaltato(III) de potasio disueltos en 40 ml de agua destilada y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno hasta 50°C. Por separado se produjo una disolución de 13,63 g de cloruro de cinc, 20 ml de terc-butanol en 100 ml de agua destilada y se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a la disolución colocada previamente en el plazo de aproximadamente una hora. A continuación se añadió gota a gota una disolución adicional que consistía en 3,5 g de PPG, 1 ml de agua destilada y 20 ml de terc-butanol a la mezcla de reacción. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se filtró la suspensión generada. La torta de filtración se suspendió en el matraz en una disolución de 40 ml de agua destilada, 1 g de un polietersiloxano con un porcentaje de siloxano del 32% en peso y un porcentaje de poliéter del 68% en peso y 80 ml de terc-butanol, se filtró de nuevo y a continuación se secó a 70°C en una estufa de secado durante la noche. Se obtuvo como producto 5,07 g de polvo blanco, que se conservó sobre CaCl<sub>2</sub> en el desecador.

#### Ejemplo B: Producción de polieterpolioles (etoxilatos):

En los siguientes ejemplos se utilizó como poliéter iniciador a modo de ejemplo monobutil éter de poli(oxipropileno) con la masa molar  $M_{OH} = 384$  g/mol, que se determinó a través del índice OH. En principio pueden realizarse las síntesis con cualquier iniciador, que presente uno o varios grupos hidroxilo y que sea adecuado para su utilización en reacciones catalizadas con DMC.

Ejemplo B1: Catalizador del ejemplo A1

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A1 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la reacción y una caída de presión interna se dosificaron en primer lugar 252 g más de óxido de etileno. Dado que no se observó ninguna reducción de la presión en el reactor, se interrumpió la adición de óxido de etileno y se desodorizó el reactor.

Ejemplo B2: Catalizador del ejemplo A2

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A2 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la reacción y una caída de presión interna se dosificaron con enfriamiento en primer lugar 252 g más de óxido de etileno. Le siguió una reacción posterior de 40 minutos a 130°C con desgasificación posterior. A este respecto, se eliminaron mediante destilación los porcentajes volátiles tal como el óxido de etileno restante a vacío a 130°C. El producto de alcoxilación se enfrió hasta menos de 90°C y se descargó del reactor.

El producto tenía según la GPC una masa molar promedio en peso de 783 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1,1. El índice OH determinado asciende a 72,5.

Periodo de inducción: 27 min

Ejemplo B3: (Ejemplo comparativo) Catalizador del ejemplo A3

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A3 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la

reacción y una caída de presión interna se dosificaron con enfriamiento 252 g más de óxido de etileno, registrándose en el transcurso de la polimerización una disminución de la velocidad de reacción. Le siguió una reacción posterior de 40 minutos a 130°C con desgasificación posterior. A este respecto, se eliminaron mediante destilación los porcentajes volátiles tal como el óxido de etileno restante a vacío a 130°C. El producto de alcoxilación se enfrió hasta menos de 90°C y se descargó del reactor.

El producto tenía según la GPC una masa molar promedio en peso de 929 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1,11. El índice OH determinado asciende a 69,0.

Periodo de inducción: 44 min

Ejemplo B4: Catalizador del ejemplo A4

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A4 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la reacción y una caída de presión interna se dosificaron con enfriamiento en primer lugar 252 g más de óxido de etileno. Le siguió una reacción posterior de 40 minutos a 130°C con desgasificación posterior. A este respecto, se eliminaron mediante destilación los porcentajes volátiles tal como el óxido de etileno restante a vacío a 130°C. El producto de alcoxilación se enfrió hasta menos de 90°C y se descargó del reactor.

El producto tenía según la GPC una masa molar promedio en peso de 810 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1,09. El índice OH determinado asciende a 72,8.

Periodo de inducción: 24 min

Ejemplo B5: (Ejemplo comparativo) Catalizador del ejemplo A5

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A5 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la reacción y una caída de presión interna se dosificaron con enfriamiento 252 g más de óxido de etileno. Le siguió una reacción posterior de 40 minutos a 130°C con desgasificación posterior. A este respecto, se eliminaron mediante destilación los porcentajes volátiles tal como el óxido de etileno restante a vacío a 130°C. El producto de alcoxilación se enfrió hasta menos de 90°C y se descargó del reactor.

El producto tenía según la GPC una masa molar promedio en peso de 895 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1,08. El índice OH determinado asciende a 67,1.

Periodo de inducción: 38 min

Ejemplo B6: (no según la invención) Catalizador del ejemplo A6

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A6 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la reacción y una caída de presión interna se dosificó con enfriamiento en primer lugar óxido de etileno adicional. Tras haber añadido ya 252 g de óxido de etileno, la presión interna en el reactor no cayó completamente hasta el valor original, de modo que al final de la polimerización tuvo que eliminarse mediante destilación una cantidad residual de EO.

Ejemplo B8: (Ejemplo comparativo) Catalizador del ejemplo A7

En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC A7 y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Dado que tras 130 min la presión interna no caía hasta el valor original y tampoco disminuyó más, se eliminó mediante destilación la cantidad restante de EO y se interrumpió la reacción de polimerización.

Ejemplo B7: ARCOL como catalizador

- En un autoclave de 5 litros se colocaron previamente como iniciador 255 g de monobutil éter de poli(oxipropileno) y 96 mg de catalizador de DMC ARCOL y se calentaron con agitación hasta 130°C. El reactor se evacuó hasta una presión interna de 30 mbar, para retirar de manera destilativa las sustancias contenidas volátiles eventualmente presentes. Para activar el catalizador de DMC se suministró una porción de 40 g de óxido de etileno. Tras el arranque de la reacción y una caída de presión interna se dosificaron con enfriamiento en primer lugar 252 g más de óxido de etileno. Le siguió una reacción posterior de 40 minutos a 130°C con desgasificación posterior. A este respecto, se eliminaron mediante destilación los porcentajes volátiles tal como el óxido de etileno restante a vacío a 130°C. El producto de alcoxilación se enfrió hasta menos de 90°C y se descargó del reactor.
- El producto tenía según la GPC una masa molar promedio en peso de 914 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1,07. El índice OH determinado asciende a 69,2.

Periodo de inducción: 41 min

- El catalizador A4, que se produjo usando un polietersiloxano, muestra en comparación con el catalizador ARCOL del estado de la técnica así como el catalizador A3 producido usando poliéter de bloque Pluronic 61000 un comportamiento de arranque más rápido durante la fase de activación y por consiguiente es el más activo catalíticamente.
- Además, los catalizadores, que durante la síntesis de su polietersiloxano no se añadieron durante la precipitación del complejo de hexacianocobaltato de cinc, sino en una etapa posterior, eran inactivos durante la etoxilación.

- El experto en la técnica conoce que, con la adición de óxido de etileno, los productos se vuelven sólidos con un porcentaje creciente de EO o en caso de que la adición no tenga lugar de manera uniforme, se producen efectos de separación en el producto. Para mostrar que los etoxilatos, que con el catalizador ARCOL y el catalizador A4 conducen a diferentes productos, se enfriaron los productos acabados hasta temperatura ambiente, se centrifugaron y se estudiaron ambas fases (fase superior líquida y la inferior sólida) por medio de <sup>1</sup>H-RMN y GPC. En la tabla siguiente se resumen los resultados del estudio.

Poliéter	Porcentaje de EO (moles)	ΔPorcentaje de EO (moles)	M <sub>n</sub> (g/mol)	Aspecto de la muestra
B2 fase superior	9,12	1,99	798	ligeramente amarilla, opaca
B2 fase inferior	11,11		859	
B4 fase superior	9,77	1,21	828	ligeramente amarilla, opaca
B4 fase inferior	10,98		875	
B5 fase superior	10,29	8,46	798	de dos fases, sólido blanco y sobrenadante transparente
B5 fase inferior	18,75		1009	
B7 fase superior	10,53	6,15	842	de dos fases, sólido blanco y sobrenadante transparente
B7 fase inferior	16,68		1006	

- El estudio de las dos fases separadas mediante centrifugación de los productos mostró que la adición de óxido de etileno no tenía lugar de manera uniforme durante la catálisis con Arcol. Esto condujo a que el etoxilato de dos fases consistía en un porcentaje (sólido) rico en EO y el poliéter restante todavía líquido claramente más pobre en EO. En el caso de los poliéteres B2 y B4 no se observó ninguna separación de fases, la diferencia mínima en la cantidad de EO en ambas fases confirma la adición uniforme del monómero a los extremos de cadena.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de productos de alcoxilación mediante la conversión de al menos un epóxido (A) en presencia de al menos un catalizador de DMC (B), que contiene

- 5 a) uno o varios compuestos de cianuro metálico doble y  
b) uno o varios polietersiloxanos,

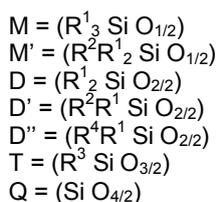
10 obteniéndose el catalizador de DMC (B) mediante la conversión de sales metálicas solubles en agua con sales de cianuro metálico solubles en agua para dar compuestos de cianuro metálico doble del componente a) en presencia de al menos un polietersiloxano del componente b).

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polietersiloxano del componente b) presenta una razón en peso de porcentaje de siloxano con respecto a porcentaje de poliéter de desde 1 a 1 hasta 1 a 10, preferiblemente desde 1 a 1,2 hasta 1 a 8, de manera especialmente preferible desde 1 a 1,5 hasta 1 a 5, y en particular preferiblemente desde 1 a 1,8 hasta 1 a 3, con respecto a la masa molar media calculada del polietersiloxano.

20 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el polietersiloxano del componente b) del catalizador de DMC (B) es un polietersiloxano de fórmula (IV)



25 en la que



35  $d =$  de 0 a 20;  
 $d1 =$  de 0 a 20;  
 $e =$  de 0 a 300;  
 $e1 =$  de 0 a 25;  
 $e2 =$  de 0 a 10;  
 $f =$  de 0 a 10;  
 $g =$  de 0 a 10;

45 con la condición de que

la suma de  $d1$  y  $e1$  sea mayor que 0, preferiblemente mayor o igual que 1;

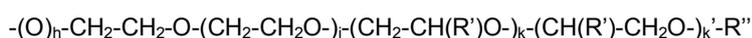
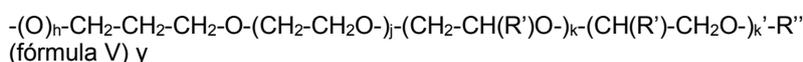
50  $R^1$  son independientemente entre sí hidrógeno o restos hidrocarbonados lineales o ramificados iguales o diferentes con de 1 a 30 átomos de carbono o restos hidrocarbonados aromáticos con de 6 a 30 átomos de carbono;

$R^2$  son independientemente entre sí poliéteres iguales o diferentes, pudiendo presentar los poliéteres cadenas laterales, que dado el caso también pueden estar sustituidas con heteroátomos adicionales,

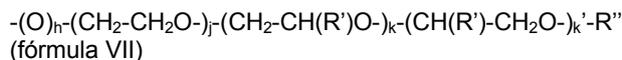
55  $R^3$  son independientemente entre sí restos iguales o diferentes  $R^1$  o  $R^2$ ,

$R^4$  son independientemente entre sí restos orgánicos iguales o diferentes con de 4 a 30 átomos de carbono, con la condición de que  $R^4$  sea distinto de  $R^2$ .

60 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque  $R^2$  en la fórmula (IV) son independientemente entre sí poliéteres iguales o diferentes de fórmula V o fórmula VI o fórmula VII



(fórmula VI)



- 5  
siendo
- h 0 o 1,
- 10 j de 0 a 100,
- k + k' = de 0 a 100,
- 15 con la condición de que la suma de j, k y k' dé como resultado al menos 3,
- R' significa independientemente entre sí un grupo alquilo o arilo dado el caso sustituido con de 1 a 12 átomos de C y
- 20 R'' significa independientemente entre sí un resto hidrógeno o un grupo alquilo con de 1 a 4 átomos de C.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizado porque los polietersiloxanos del componente b) del catalizador de DMC (B) son polietersiloxanos de fórmula (IV) siendo d = 2, d1 = 0, e = de 0 a 40, e1 = de 1 a 5, e2, f y g = 0, R1 = metilo, R2 = (fórmula V), (fórmula VI) y/o (fórmula VII) siendo h = 0, j = de 3 a 20, k = de 0 a 20, preferiblemente 0, R' = metilo o etilo y R'' = hidrógeno.
- 25 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al menos el 30% en moles de los epóxidos (A), con respecto a la cantidad molar total de los epóxidos (A), son óxido de etileno.
- 30 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, convirtiéndose al menos un epóxido (A) y al menos un iniciador (C) seleccionado del grupo de los alcoholes que comprenden al menos 3 átomos de carbono, de los polieteroles y/o de los fenoles, seleccionado de manera especialmente preferible del grupo de alcohol alílico, butanol, octanol, dodecanol, alcohol estearílico, 2-etilhexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, propilenglicol, di-, tri- y polietilenglicol, 1,2-propilenglicol, di- y polipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrol, sorbitol y/o polieteroles con una masa molar de desde 200 hasta 5000 g/mol en presencia de al menos un catalizador de DMC (B).
- 35 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador de DMC (B) contiene
- 40 a) uno o varios compuestos de cianuro metálico doble seleccionados de hexacianocobaltato(III) de cinc, hexacianoiridato(III) de cinc, hexacianoferrato(III) de cinc y hexacianocobaltato(III) de cobalto(II),
- b) uno o varios polietersiloxanos
- 45 c) uno o varios ligandos de complejos orgánicos diferentes de b) seleccionados de alcoholes alifáticos,
- d) opcionalmente uno o varios componentes formadores de complejos diferentes de b) y c) seleccionados de poliéter, poliéster, policarbonato, glicidil éter, glicósido, éster de ácido carboxílico de alcoholes polivalentes, éster de polialquilenglicolsorbitano, ácido gálico, sales del ácido gálico, éster del ácido gálico, amida del ácido gálico, ciclodextrina, fofato, fosfito, fosfonato, fosfonito, fosfinato o fosfinito orgánico, un compuesto tensoactivo o surfactante iónico o un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado,
- 50 convirtiéndose óxido de etileno y dado el caso epóxidos adicionales (A) así como al menos un iniciador OH-funcional (C) en presencia del catalizador de DMC (B).
- 55 9.- Producto de alcoxilación que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 10.- Producto de alcoxilación según la reivindicación 9, caracterizado porque presenta al menos del 30 al 100% en moles de óxido de etileno, con respecto a la cantidad molar total de los epóxidos (A).
- 60 11.- Producto de alcoxilación según la reivindicación 10, caracterizado porque la desviación del porcentaje de óxido de etileno de cada producto de alcoxilación individual asciende preferiblemente a menos del 10% en peso, en particular menos del 6% en peso con respecto al porcentaje en peso de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción.
- 65 12.- Producto de alcoxilación según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el porcentaje de óxido de etileno de cada producto de alcoxilación individual difiere menos del 30% en moles, en particular menos del 25% en moles y

muy especialmente menos del 20% en moles, del porcentaje molar de óxido de etileno promedio con respecto al porcentaje en moles de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción.

- 5 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el porcentaje de óxido de etileno de cada producto de alcoxilación individual difiere menos del 30% en moles, en particular menos del 25% en moles y muy especialmente menos del 20% en moles, del porcentaje molar de óxido de etileno promedio con respecto al porcentaje en moles de óxido de etileno promediado entre todos los productos de alcoxilación, que se produjeron en una reacción.

10