

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 843**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2015** **PCT/EP2015/064808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016** **WO16001206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2015** **E 15732696 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018** **EP 3164442**

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

30 Prioridad:

03.07.2014 EP 14175607

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

13.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HOFMANN, JÖRG;
BRAUN, STEFANIE;
LAEMMERHOLD, KAI;
WOLF, AUREL y
TRAVING, MICHAEL

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 699 843 T3

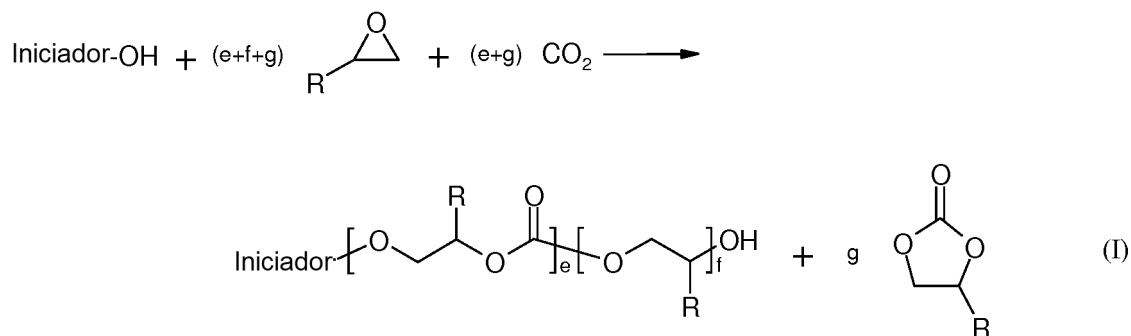
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en presencia de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

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



El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono usando un sistema de catalizador de 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 alquileo con el sistema de catalizador. Solo tras esto se dosifican la cantidad residual de óxido de alquileo 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 alquileo 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 alquileo.

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. En los ejemplos divulga el documento WO-A 2008/092767 un procedimiento (en el sentido de la presente invención un procedimiento semicontinuo CAOS), en el que se disponen sustancia iniciadora con funcionalidad H y catalizador de DMC y se dosifican bajo atmósfera de CO₂ y sustancia iniciadora con funcionalidad H con interrupción, iniciándose la adición de óxido de propileno y sustancia iniciadora con funcionalidad H con un contenido en óxido de propileno libre inferior al 3 % en peso, e interrumpiéndose la adición de estas sustancias con un contenido en óxido de propileno libre del 8 % en peso.

El documento EP 2 703 426 A1 describe un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles, caracterizado porque se dispone en el reactor un agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H, se dosifican de manera continua una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción y se separa la mezcla de reacción resultante de manera continua del reactor.

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles, en el que se consiguiera una alta incorporación de CO₂ en el polietercarbonatopolíol y una selectividad favorable (es decir baja relación de carbonato cíclico con respecto a carbonato unido a polímero lineal) y se posibilitara una conducción del procedimiento estable en la copolimerización (es decir ninguna oscilación de presión y/o temperatura fuerte en la mezcla de reacción de la copolimerización).

Sorprendentemente se encontró que el objetivo de acuerdo con la invención se soluciona mediante 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 (DMC), caracterizado porque

- 5 (α) se dispone eventualmente una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en un reactor en cada caso eventualmente junto con catalizador de DMC,
 (β) se añade eventualmente a la mezcla de la etapa (α) una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C, y en el que se interrumpe entonces la adición del compuesto de óxido de alquileo
 10 y
 (γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como catalizador de DMC durante la adición de manera continua en el reactor, y la concentración de óxido de alquileo libre durante la adición asciende a del 1,5 % al 5,0 % en peso, preferentemente a del 1,5 % al 4,5 % en peso, de manera especialmente preferente a del 2,0 % al 4,0 % en peso (copolimerización), y la mezcla de reacción resultante se descarga de
 15 manera continua del reactor.

Con respecto a la etapa (α):

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

- La cantidad parcial usada eventualmente en la etapa (α) de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede contener el componente K, por ejemplo en una cantidad de al menos 100 ppm, preferentemente de 100 a 10000
 30 ppm.

- 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 no contienen en cada caso grupos con funcionalidad H. Como agente de suspensión puede usarse también una mezcla de dos o varios de estos agentes de suspensión. A modo de ejemplo se mencionan en
 35 este punto los siguientes disolventes polares-apróticos: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (a continuación denominado también como carbonato de propileno cíclico o cPC), 1,3-dioxolan-2-ona (a continuación denominado también como carbonato de etileno cíclico o cEC), acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Al grupo de los disolventes no polares y débilmente polares-apróticos pertenecen por ejemplo éteres, como por ejemplo dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter y tetrahidrofurano,
 40 ésteres, como por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo, hidrocarburos, tales como por ejemplo pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, tales como por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Preferentemente, como agente de suspensión se usan 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno así como mezclas de dos o varios de estos agentes de
 45 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.

- Como agentes de suspensión usados de acuerdo con la invención son igualmente adecuados 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.

- 50 Las lactonas alifáticas o aromáticas en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo, preferentemente

lactonas de anillo de 4 miembros tales como β-propiolactona, β-butirolactona, β-isovalerolactona, β-caprolactona, β-isocaprolactona, β-metil-β-valerolactona,

- lactonas de anillo de 5 miembros, tales como γ-butirolactona, γ-valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilindandihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona,
 55 ona,

lactonas de anillo de 6 miembros, tales como δ-valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidrocincomarina, 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,

- 5 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, lactonas de anillo de número de miembros superior, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona. Se prefiere especialmente ϵ -caprolactona y dihidrocurmarina.

- 10 Las lactidas en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen dos o más enlaces éster en el anillo, preferentemente glicólico (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.

- Los carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno eventualmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato son preferentemente 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-hidroxietil)-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 anhídridos cíclicos son preferentemente 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, 25 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 30 especialmente anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

- Como agente de suspensión puede usarse también una mezcla de dos o varios de los agentes de suspensión mencionados. De manera sumamente preferente se usa en la etapa (α) como agente de suspensión al menos un compuesto seleccionado del grupo que está constituido por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, 35 acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetracloruro de carbono, ϵ -caprolactona, dihidrocurmarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona, anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

- 40 En una forma de realización de la invención se dispone en la etapa (α) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en el reactor eventualmente junto con catalizador de DMC, y a este respecto no se dispone ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor. Como alternativa pueden disponerse en el reactor también en la etapa (α) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, y 45 adicionalmente una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como eventualmente catalizador de DMC.

El catalizador de DMC se usa preferentemente en una cantidad, de modo que el contenido en catalizador de 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.

- 50 En una forma de realización preferente, en la mezcla resultante (i) de una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de 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.

- 55 En una forma de realización preferente alternativa se solicita la mezcla resultante (i) de una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de 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).

El catalizador de 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.

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

- 5 (α -I) una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o agente de suspensión y
- (α -II) se lleva la temperatura de la cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o del agente de suspensión 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
- 10 flujo de gas inerte-dióxido de carbono o un flujo de dióxido de carbono por el reactor,

añadiéndose el catalizador de cianuro de metal doble a la cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o agente 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):

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

- La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno (y eventualmente del dióxido de carbono) puede realizarse en principio de manera distinta. El inicio de la dosificación puede realizarse fuera del vacío o con una presión previa seleccionada previamente. La presión previa se ajusta preferentemente mediante introducción de un gas inerte (tal
- 35 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 en la etapa (α)). El óxido de alquileno puede añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales. Preferentemente, tras la adición de una cantidad parcial de óxido de alquileno se interrumpe la adición del óxido de alquileno hasta la aparición del desarrollo de calor y solo entonces se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquileno. Se prefiere también una activación de dos etapas (etapa β), en la que
- 40

- (β 1) en una primera etapa de activación se realiza la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileno bajo atmósfera de gas inerte y
- 45 (β 2) en una segunda etapa de activación se realiza la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileno 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 alquileno y eventualmente también del dióxido de carbono en el reactor se realiza de acuerdo con la invención de manera continua. El término "de manera continua" usado en el presente documento puede definirse como modo de la 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. Eventualmente, las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas en la
- 50 etapa (γ) contienen al menos 1000 ppm de componente K.
- 55

Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO₂ paulatina o gradualmente durante la adición del óxido de alquileo 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 una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se realiza de manera simultánea o de manera secuencial a la dosificación de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileo con velocidad de dosificación constante o aumentar o reducir la velocidad de dosificación de manera paulatina o gradual o añadir el óxido de alquileo en porciones. Preferentemente se añade el óxido de alquileo con velocidad de dosificación constante a la mezcla de reacción. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polietercarbonatopolioles, entonces pueden dosificarse los óxidos de alquileo de manera individual o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileo o bien de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede realizarse de manera simultánea o de manera 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.

Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopolíol, 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 polietercarbonatopolioles. Es posible alimentar el dióxido de carbono de manera continua o discontinua. La cantidad del dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar 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 polietercarbonatopolioles 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 compuesto iniciador con funcionalidad H y del catalizador de 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 polietercarbonatopolioles 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. En la conducción de la reacción continua de acuerdo con la invención en la que la mezcla de reacción resultante se retira de manera continua del reactor, 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 durante la reacción (etapa γ) asciende de acuerdo con la invención a del 1,5 % al 5,0 % en peso, preferentemente a del 1,5 % al 4,5 % en peso, de manera especialmente preferente a del 2,0 % al 4,0 % en peso (en cada caso c con respecto al peso de la mezcla de reacción). A este respecto se determinó sorprendentemente que en el intervalo de acuerdo con la invención de la concentración de óxido de alquileo libre en la copolimerización se consigue una alta incorporación de CO₂ en el polietercarbonatopolíol y una selectividad favorable (es decir baja relación de carbonato cíclico con respecto a carbonato unido de manera polimérica lineal) con al mismo tiempo realización del proceso estable durante la copolimerización (es decir ninguna oscilación fuerte de presión y/o temperatura en la mezcla de reacción de la copolimerización). Si por el contrario se realiza la copolimerización por debajo del intervalo de acuerdo con la invención de la concentración de óxido de alquileo libre, entonces se determina una selectividad más desfavorable (es decir una relación más alta de carbonato cíclico con respecto a carbonato unido de manera polimérica lineal). Por otro lado, la conducción del proceso durante la copolimerización se vuelve inestable debido a oscilaciones más fuertes de presión y/o de temperatura en la mezcla de reacción de la copolimerización, cuando la concentración de

óxido de alquileo libre en la copolimerización se encuentra por encima del intervalo de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención se preparan los polietercarbonatopolioles 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.

5 Un objeto preferente de la invención es también un procedimiento, en el que en la etapa (γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H que contienen al menos 1000 ppm de componente K, uno o varios óxidos de alquileo así como catalizador de 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 de DMC suspendido en el compuesto iniciador con funcionalidad H.

10 Por ejemplo, para el procedimiento continuo para la preparación de los polietercarbonatopolioles de acuerdo con las etapas (α) y (β) se prepara una mezcla que contiene catalizador de DMC activado, entonces se dosifican de acuerdo con la etapa (γ)

15 (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 de 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.

20 En la etapa (γ) se añade el catalizador de DMC preferentemente suspendido en el compuesto iniciador con funcionalidad H, seleccionándose la cantidad preferentemente de modo que el contenido en catalizador de 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.

25 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 producto polietercarbonatopoliole, usándose inicialmente un catalizador de DMC activado de acuerdo con las etapas (α) y (β) en una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o en agente de suspensión, y añadiéndose durante la copolimerización (γ) el catalizador de 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 de DMC "frescos" sin activación para la cantidad parcial de catalizador de DMC que se añade de manera continua en la etapa (γ). Una activación de catalizadores de 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 "fresco" como catalizador de DMC no activado en forma sólida o en forma de una suspensión en una sustancia iniciadora o un agente de suspensión. La capacidad del presente procedimiento de usar catalizador de DMC fresco, no activado en la etapa (γ) permite ahorros significativos en la preparación comercial de polietercarbonatopolioles y es una forma de realización preferente de la presente invención.

40 El término usado en el presente documento "de manera continua" puede definirse como modo de adición de un catalizador relevante o reactivo de modo que se mantenga una concentración eficaz esencialmente continua del catalizador de 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 de 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 de 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 de 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 realimenta una parte de la mezcla que reacciona en un momento previo en el procedimiento, de manera que se alisan discontinuidades provocadas mediante adiciones incrementales.

55

Etapas (δ)

Opcionalmente, en una etapa (δ) puede transferirse la mezcla de reacción separada en la etapa (γ) de manera continua a un reactor posterior, en el que a modo de una reacción posterior se reduce el contenido en óxido de alquileno 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.

Los polietercarbonatopolioles 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.

Óxidos de alquileno

Generalmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención **óxidos de alquileno** (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileno 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, epiclorhidrina, 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-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente se usan como óxidos de alquileno óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Sustancia iniciadora con funcionalidad H

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, hidroxísteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranoaminas, polietertioles, poliactilopolioles, aceite de ricino, el mono o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos y ésteres de ácidos alquil(C₁-C₂₄)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácidos alquil(C₁-C₂₄)-grasos que contienen en promedio al menos 2 grupos OH por molécula se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos Sovermol® (empresa Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos Soyol® (empresa USSC Co.).

Como sustancias iniciadoras monofuncionales pueden usarse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-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 linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Los alcoholes polihidroxiados adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son por ejemplo alcoholes dihidroxilados (tales como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (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 hidroxil, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con distintas cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancia de los polieterpolioles, que presentan un peso molecular M_n en el intervalo de 18 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Se prefieren polieterpolioles que están constituidos por unidades de óxido de etileno y óxido de propileno que se repiten, preferentemente con una proporción del 35 % al 100 % de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con una proporción del 50 % al 100 % de unidades de óxido de propileno. Según esto puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros de gradientes, copolímeros alternantes o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

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 adipico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxiados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles.

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

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

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.

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 polietercarbonatopolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3 y polieterpolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

La preparación de los polietercarbonatopolioles se realiza mediante adición catalítica de dióxido de carbono y óxidos de alquileño 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.

Preferentemente, la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, que se dosifican durante la reacción de manera continua en el reactor, contienen al menos 1000 ppm, de manera especialmente preferente de 1000 ppm a 10000 ppm de componente K.

Catalizadores de DMC

Los catalizadores de 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 5 158 922). Los catalizadores de 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 polietercarbonatopolioles con concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que ya no es necesaria eventualmente una separación del catalizador del producto acabado. Como catalizador de DMC se usa por ejemplo un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y cobalto. Por ejemplo, los catalizadores de DMC altamente activos contienen un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de cinc), un ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol) y polieterpoliol con un peso molecular promediado en número mayor de 500 g/mol; tales catalizadores se describen por ejemplo en el documento EP-A 700 949.

Los catalizadores de DMC adecuados 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,
- (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),
- (iv) secándose 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 de DMC son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua. Por ejemplo se mezclan una solución acuosa de cloruro de cinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro metálico 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 compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (II),



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+} ,

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 (III),



en la que

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

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 (IV),



en la que

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

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 (V),



en la que

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;

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 hierro(III), 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.

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



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 Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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 de DMC son compuestos de fórmula general (VII)



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

M' se define como en la fórmula (VI) 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 de 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 de DMC 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 hacen reaccionar en la preparación de los catalizadores de DMC en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de cinc), usada en exceso estequiométrico (al menos un 50 % en mol) con respecto a la sal de cianuro metálico (o sea al menos una proporción molar de sal metálica con respecto a la sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol), 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 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. 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 ligando de complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y posterior nuevo aislamiento 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 manera especialmente preferente, la cantidad del ligando de complejo orgánico 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) se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente de una a tres veces, o preferentemente se usa como solución de lavado una solución no acuosa, tal como por ejemplo una mezcla o solución del ligando de complejo orgánico 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 de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa).

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

- 5 Además de los catalizadores de DMC usados preferentemente a base de hexacianocobaltato de cinc ($\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$) pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención también otros catalizadores de complejos metálicos conocidos por el experto por el estado de la técnica para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono a base de los metales zinc y/o cobalto. Esto incluye en particular los denominados catalizadores de glutarato de cinc (descritos por ejemplo en M. H. Chisholm *et al.*, *Macromolecules* 2002, 35, 6494), los
- 10 denominados catalizadores de diiminato de cinc (descritos por ejemplo en S. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284), los denominados catalizadores de salen-cobalto (descritos por ejemplo en los documentos US 7.304.172 B2, US 2012/0165549 A1) y complejos de cinc bimetalicos con ligandos macrocíclicos (descritos por ejemplo en M. R. Kember *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 931).

Componente K

- 15 Los compuestos adecuados como componente K están caracterizados porque éstos contienen al menos un enlace de fósforo-oxígeno. Como componente K son adecuados por ejemplo ácido fosfórico así como sales de ácido fosfórico, haluros de ácido fosfórico, amidas de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfórico y sales de mono- y diéster de ácido fosfórico.

- 20 Por los ésteres mencionados previamente en el componente K y a continuación se entiende en el sentido de la invención en cada caso los ésteres alquílicos, ésteres arílicos y/o derivados de éster alcarílico.

- Como ésteres de ácido fosfórico son adecuados por ejemplo mono-, di- o triésteres de ácido fosfórico, mono-, di-, tri- o tetraésteres de ácido pirofosfórico y mono-, di-, tri-, tetra- o poliésteres de ácido polifosfórico y alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Como componente K son adecuados por ejemplo los siguientes compuestos: éster trietilico de ácido fosfórico, éster dietílico de ácido fosfórico, éster monoetilico de ácido fosfórico, éster tripropílico de ácido fosfórico,
- 25 éster dipropílico de ácido fosfórico, éster monopropílico de ácido fosfórico, éster tributílico de ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster monobutílico de ácido fosfórico, éster trioctílico de ácido fosfórico, éster tris(2-etilhexílico) de ácido fosfórico, éster tris(2-butoxiethyl) de ácido fosfórico, éster difenílico de ácido fosfórico, éster dicresílico de ácido fosfórico, fructosa-1,6-bisfosfato, glucosa-1-fosfato, cloruro de bis(dimetilamida) de ácido fosfórico, éster bis(4-nitrofenílico) de ácido fosfórico, éster ciclopropilmetil-dietílico de ácido fosfórico, éster di
- 30 bencilico de ácido fosfórico, éster dietil-3-butenílico de ácido fosfórico, éster dihexadecílico de ácido fosfórico, cloruro de éster diisopropílico de ácido fosfórico, éster difenílico de ácido fosfórico, cloruro de éster difenílico de ácido fosfórico, éster de metacrilato de 2-hidroxietilo de ácido fosfórico, dicloruro de éster mono(4-clorofenílico) de ácido fosfórico, dicloruro de éster mono(4-nitrofenílico) de ácido fosfórico, dicloruro de éster monofenílico de ácido fosfórico, éster tridecílico de ácido fosfórico, éster tricresílico de ácido fosfórico, éster trimetilico de ácido fosfórico,
- 35 éster trifenílico de ácido fosfórico, tripirolidida de ácido fosfórico, sulfocloruro de fósforo, dimetilamida de dicloruro de ácido fosfórico, éster metílico de dicloruro de ácido fosfórico, bromuro de fosforilo, cloruro de fosforilo, sal de calcio de cloruro de fosforilquinolina y O-fosforiletanolamina, hidrogenofosfatos alcalinos y de amonio, hidrogenofosfatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, fosfatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio.

- 40 Por ésteres del ácido fosfórico (ésteres del ácido fosfórico) se entienden también los productos disponibles mediante propoxilación del ácido fosfórico (por ejemplo, disponibles como Exolit® OP 560).

Como componente K son adecuados también ácido fosfónico y ácido fosforoso así como mono- y diésteres de ácido fosfónico así como mono-, di- y triésteres de ácido fosforoso así como en cada caso sus sales, haluros y amidas.

- Como ésteres de ácido fosfónico son adecuados, por ejemplo, mono- o diésteres de ácido fosfónico, ácidos alquifosfónicos, ácidos arilfosfónicos, ácidos alcóxicarbonilalquifosfónicos, ácidos alcóxicarbonilfosfónicos, ácidos
- 45 cianalquifosfónicos y ácidos cianfosfónicos o mono-, di-, tri- o tetraésteres de ácidos alquildifosfónicos y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C. Como ésteres de ácido fosforoso son adecuados, por ejemplo, mono-, di- o triésteres de ácido fosforoso y alcoholes con de 1 a 30 átomos de C. Esto incluye por ejemplo ácido fenilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilhexilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido metilfosfónico, ácido octadecilfosfónico así como sus mono- y dimetilésteres, -etilésteres, -butilésteres, -
- 50 etilhexilésteres o -fenilésteres, éster dibutílico de ácido butilfosfónico, éster dioctílico de ácido fenilfosfónico, éster trietilico de ácido fosfonofórmico, éster trimetilico de ácido fosfonoacético, éster trietilico de ácido fosfonoacético, éster trimetilico de ácido 2-fosfonopropiónico, éster trietilico de ácido 2-fosfonopropiónico, éster tripropílico de ácido 2-fosfonopropiónico, éster tributílico de ácido 2-fosfonopropiónico, éster trietilico de ácido 3-fosfonopropiónico, éster trietilico de ácido 2-fosfonobutírico, éster trietilico de ácido 4-fosfonocrotónico, ácido (12-fosfonododecil)-fosfónico,
- 55 ácido fosfonoacético, éster P,P-bis-(2,2,2-trifluoretil)-metílico de ácido fosfonoacético, éster P,P-dietil-trimetilsilílico de ácido fosfonoacético, éster P,P-dimetil-terc-butílico de ácido fosfonoacético, sal de calcio de éster P,P-dimetílico de ácido fosfonoacético, éster P,P-dimetiletilico de ácido fosfonoacético, ácido 16-fosfonohexadecanoico, ácido 6-fosfonohexanoico, N-(fosfonometil)-glicina, sal de N-(fosfonometil)-glicina-monoisopropilamina, ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético, ácido (8-fosfono-octil)-fosfónico, ácido 3-fosfonopropiónico, ácido 11-fosfonoundecanoico, éster

pinocólico de ácido fosfórico, fosfito de trilauro, fosfito de tris-(3-etiloxetanil-3-metilo), fosfito de heptaquis(dipropilenglicol), éster bis-(diisopropilamido)-2-cianoetilico de ácido fosforoso, éster bis-(diisopropilamido)-metílico de ácido fosforoso, éster dibutílico de ácido fosforoso, éster (dietilamid)-dibencílico de ácido fosforoso, éster (dietilamido)-diterc-butílico de ácido fosforoso, éster dietílico de ácido fosforoso, éster (diisopropilamido)-dialílico de ácido fosforoso, éster (diisopropilamido)-dibencílico de ácido fosforoso, éster (diisopropilamido)-di-terc-butílico de ácido fosforoso, éster (diisopropilamido)-dimetilico de ácido fosforoso, éster (dimetilamido)-dibencílico de ácido fosforoso, éster de dimetilico de ácido fosforoso, éster dimetil-trimetilsilílico de ácido fosforoso, éster difenílico de ácido fosforoso, dicloruro de éster metílico de ácido fosforoso, cloruro de diisopropilamida de éster mono-(2-cianoetilico) de ácido fosforoso, cloruro de éster (o-fenilénico) de ácido fosforoso, éster tributílico de ácido fosforoso, éster trietilico de ácido fosforoso, éster triisopropílico de ácido fosforoso, éster trifenílico de ácido fosforoso, éster tris-(terc-butil-dimetilsilílico) de ácido fosforoso, éster (tris-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propílico) de ácido fosforoso, éster tris-(trimetilsilílico) de ácido fosforoso, éster dibencílico de ácido fosforoso. Por ésteres de ácido fosforoso se entiende también los productos que pueden obtenerse mediante propoxilación de ácido fosforoso (por ejemplo, disponibles como Exolit® OP 550).

Como componente K son adecuados también ácido fosfínico, ácido fosfonoso y ácido fosfinoso así como en cada caso sus ésteres. Como ésteres de ácido fosfínico son adecuados por ejemplo ésteres de ácido fosfínico, ácidos alquilfosfínicos, ácidos dialquilfosfínicos o ácidos arilfosfínicos y alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Como ésteres de ácido fosfonoso son adecuados por ejemplo mono- y diésteres de ácido fosfonoso o ácido arilfosfonoso y alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Esto incluye por ejemplo ácido difenilfosfínico o 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfafenantreno-10-óxido.

Los ésteres de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso o ácido fosfinoso adecuados como componente K se obtienen por regla general mediante reacción de ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido fosfónico, ácidos alquilfosfínicos, ácidos arilfosfínicos, ácidos alcóxicarbonilalquilfosfínicos, ácidos alcóxicarbonilfosfínicos, ácidos cianoalquilfosfínicos, ácido cianofosfónico, ácidos alquildifosfínicos, ácido fosfonoso, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfinoso o sus derivados halogenados u óxidos de fósforo con compuestos hidroxil con 1 a 30 átomos de C tal como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, metoximetanol, etoximetanol, propoximetanol, butoximetanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, fenol, hidroxiacetato de etilo, hidroxiacetato de propilo, hidroxipropionato de etilo, hidroxipropionato de propilo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2,3-trihidroxipropano, 1,1,1-trimetilolpropano o pentaeritritol.

Los óxidos de fosfina adecuados como componente K contienen uno o varios grupos alquilo, arilo o aralquilo con 1 a 30 átomos de C, que están unidos al fósforo. Los óxidos de fosfina preferentes tienen la fórmula general $R_3P=O$ en la que R es un grupo alquilo, arilo o aralquilo con 1 - 20 átomos de C. Los óxidos de fosfina adecuados son por ejemplo óxido de trimetilfosfina, óxido de tri(n-butil)fosfina, óxido de tri(n-octil)fosfina, óxido de trifenilfosfina, óxido de metildibencilfosfina y sus mezclas.

Además son adecuados como componente K compuestos de fósforo que pueden formar mediante reacción con compuestos con funcionalidad OH (tal como por ejemplo agua o alcoholes) uno o varios enlaces de P-O. Por ejemplo se tienen en cuenta como tales compuestos de fósforo sulfuro de fósforo (V), tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y triyoduro de fósforo.

Pueden usarse también mezclas discrecionales de los compuestos mencionados anteriormente como componente K.

En una forma de realización de la invención se selecciona el componente K de al menos un compuesto del grupo que está constituido por ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, óxidos de fosfina así como sales, ésteres, haluros y amidas del ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, sulfuro de fósforo (V), tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y triyoduro de fósforo.

Preferentemente, el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por

ácido fosfórico,
ésteres mono-, di- o trialquílicos de ácido fosfórico,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfórico,
ésteres mono-, di- o trialcarílicos de ácido fosfórico,
(NH_4)₂HPO₄,
ácido fosfónico,
ésteres mono- o dialquílicos de ácido fosfónico,
ésteres mono- o diarílicos de ácido fosfónico,
mono- o dialcarílicos de ácido fosfónico,
ácido fosforoso,
ésteres mono-, di- o trialquílicos de ácido fosforoso,

ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosforoso,
 ésteres mono-, di- o triarilcarílicos de ácido fosforoso,
 ácido fosfínico,
 ácido fosfonoso y
 ácido fosfinoso.

De manera especialmente preferente, el componente K es ácido fosfórico.

Tras la realización del procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación del polietercarbonatopolíol, la mezcla de reacción resultante contiene el catalizador de DMC por regla general en forma de partículas de sólido dispersadas finas. Por tanto puede ser deseable separar el catalizador de DMC a ser posible de manera completa de la mezcla de reacción resultante. La separación del catalizador de DMC tiene por un lado la ventaja de que el polietercarbonatopolíol resultante satisface los valores límite relevantes de la industria o certificación, por ejemplo, con respecto a contenidos metálicos o con respecto a emisiones que resultan en caso contrario con una permanencia del catalizador activado en el producto y por otro lado sirve para la recuperación del catalizador de DMC.

El catalizador de DMC puede separarse con ayuda de distintos procedimientos en gran parte o completamente: el catalizador de DMC puede separarse, por ejemplo, con ayuda de la filtración con membrana (nano-, ultrafiltración o filtración de flujo transversal), con ayuda de la filtración con formación de torta, con ayuda de la filtración de pre-revestimiento o por medio de centrifugación del polietercarbonatopolíol.

Preferentemente, para la separación del catalizador de DMC se usa un procedimiento de varias etapas que está constituido por al menos dos etapas.

Por ejemplo, en una primera etapa se divide la mezcla de reacción que va a filtrarse en una primera etapa de filtración en un flujo parcial mayor (filtrado), en el que una mayor parte del catalizador o todo el catalizador se separó, y un flujo residual menor (material retenido) que contiene el catalizador separado. En una segunda etapa se somete entonces el flujo residual a una filtración *dead-end*. De esto se obtiene otro flujo de filtrado, en el que se separó una mayor parte del catalizador o todo el catalizador, así como un residuo de catalizador de húmedo a en gran parte seco.

Como alternativa, el catalizador contenido en el polietercarbonatopolíol puede someterse sin embargo también en una primera etapa a una adsorción, aglomeración/coagulación y/o floculación, a lo que sigue en una segunda etapa o varias etapas posteriores la separación de la fase sólida del polietercarbonatopolíol. Los adsorbentes adecuados para la adsorción mecánico-física y/o química comprenden entre otros arcillas activadas o no activadas o bien tierras de blanqueo (sepiolita, montmorillonita, talco etc.), silicatos sintéticos, carbón activo, tierras silíceas/tierra de diatomeas y tierras silíceas/tierra de diatomeas activadas en intervalos de cantidad típicos del 0,1 % en peso al 2 % en peso, preferentemente del 0,8 % en peso al 1,2 % en peso, con respecto al polietercarbonatopolíol a temperaturas de 60 °C a 140 °C, preferentemente de 90 °C a 110 °C y tiempos de permanencia de 20 min a 100 min, preferentemente de 40 min a 80 min, pudiéndose realizar la etapa de adsorción, incluyendo el mezclado del adsorbente, de manera discontinua o continua.

Un procedimiento preferente para la separación de esta fase sólida (que está constituida por ejemplo por adsorbente y catalizador de DMC) del polietercarbonatopolíol lo representa la filtración de pre-revestimiento. Según esto se reviste la superficie de filtro dependiendo del comportamiento de filtración que se determina por la distribución del tamaño de partícula de la fase sólida que va a separarse, resistencia específica promedio de la torta de filtro resultante así como la resistencia total de la capa de pre-revestimiento y la torta de filtro, con un coadyuvante de filtración permeable (por ejemplo inorgánico: celite, perlita; orgánico: celulosa) con una densidad de capa de 20 mm a 250 mm, preferentemente de 100 mm a 200 mm ("pre-revestimiento"). La separación de la mayoría de la fase sólida (que está constituida por ejemplo por adsorbente y catalizador de DMC) se realiza a este respecto en la superficie de la capa de pre-revestimiento en combinación con una filtración de profundidad de las partículas más pequeñas dentro de la capa de pre-revestimiento. La temperatura del producto bruto que va a filtrarse se encuentra a este respecto en el intervalo de 50 °C a 120 °C, preferentemente de 70 °C a 100 °C.

Para garantizar un flujo de producto suficiente por la capa de pre-revestimiento y la capa de torta que crece sobre ésta pueden retirarse la capa de torta así como una pequeña parte de la capa de pre-revestimiento (de manera periódica o continua) por medio de un rascador o cuchillo y pueden separarse del proceso. El desplazamiento del rascador o bien del cuchillo se realiza a este respecto con velocidades de avance mínima de aprox. 20 µm/min - 500 µm/min, preferentemente en el intervalo de 50 µm/min - 150 µm/min.

Tan pronto como se haya retirado en gran parte o completamente la capa de pre-revestimiento mediante este procedimiento, se detiene la filtración y se pone una nueva capa de pre-revestimiento sobre la superficie del filtro. Según esto puede estar suspendido el coadyuvante de filtración por ejemplo en carbonato de propileno cíclico.

Normalmente se realiza esta filtración de pre-revestimiento en filtros de tambor a vacío. Para realizar, en el caso de un flujo de alimentación viscoso, caudales de filtrado técnicamente relevantes en el intervalo de 0,1 m³/(m²·h) a 5 m³/(m²·h), puede realizarse el filtro de tambor también como filtro de tambor a presión con diferencias de presión de hasta 600 kPa y más entre el medio que va a filtrarse y el lado del filtrado.

Básicamente puede realizarse la separación del catalizador de DMC de la mezcla de reacción resultante del procedimiento de acuerdo con la invención tanto antes de la separación de partes constituyentes volátiles (tal como por ejemplo carbonato de propileno cíclico) como también tras la separación de partes constituyentes volátiles.

Además puede realizarse la separación del catalizador de DMC de la mezcla de reacción resultante del procedimiento de acuerdo con la invención con o sin la adición adicional de un disolvente (en particular carbonato de propileno cíclico) con el fin de reducir la viscosidad antes o durante las etapas individuales, descritas de la separación de catalizador.

- 5 En una primera forma de realización, la invención se refiere por consiguiente a 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 (DMC), caracterizado porque
- 10 (γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como catalizador de DMC durante la adición de manera continua en el reactor, y la concentración de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción asciende a del 1,5 % al 5,0 % en peso, y la mezcla de reacción resultante se descarga de manera continua del reactor.
- En una segunda forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la primera forma de realización, en el que en la etapa (γ) asciende la concentración de óxido de alquileo libre durante la adición a del
- 15 1,5 % al 4,5 % en peso.
- En una tercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la primera forma de realización, en el que en la etapa (γ) asciende la concentración de óxido de alquileo libre durante la adición a del 2,0 % al 4,0 % en peso.
- En una cuarta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de
- 20 realización 1 a 3, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas en la etapa (γ) contienen al menos 1000 ppm de componente K, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto que contiene un enlace de fósforo-oxígeno o un compuesto de fósforo que mediante reacción con compuestos con funcionalidad OH puede formar uno o varios enlaces de P-O.
- En una quinta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la cuarta forma de
- 25 realización, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas en la etapa (γ) contienen de 1000 ppm a 10000 ppm de componente K.
- En una sexta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 4 o 5, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está
- 30 constituido por ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, óxidos de fosfina, sales de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfórico, haluros de ácido fosfórico, amidas de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, sulfuro de fósforo (V), tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y triyoduro de fósforo.
- En una séptima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas
- 35 de realización 4 o 5, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por ácido fosfórico, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfórico, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfónico, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfórico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ácido fosfónico, ésteres mono- o diarílicos de ácido fosfónico, ésteres mono- o dialarílicos de ácido fosfónico, ácido fosforoso, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosforoso, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosforoso, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfínico, ácido fosfonoso y ácido fosfinoso.
- En una octava forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de
- 40 realización 4 o 5, en el que el componente K es ácido fosfórico.
- En una novena forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 8, en el que antes de la etapa (γ) se dispone en una etapa (α) una cantidad parcial de las sustancias
- 45 iniciadoras con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en un reactor en cada caso eventualmente junto con catalizador de DMC.
- En una décima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la novena forma de realización, en el que en la etapa (α) se usa al menos un agente de suspensión seleccionado del grupo que está
- 50 constituido por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter, tetrahydrofurano, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetracloruro de carbono, ϵ -caprolactona, dihidrocinarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona, anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.
- En una undécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas
- 55 de realización 9 o 10, en el que a continuación de la etapa (α) y antes de la etapa (γ)
- (β) se añade a la mezcla de la etapa (α) una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 °C a 150 °C y en el que se interrumpe entonces la adición del compuesto de óxido de alquileo.
- En una duodécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las
- 60 formas de realización 1 a 11, en el que
- (δ) la mezcla de reacción separada de manera continua en la etapa (γ) se transfiere a un reactor posterior, en el que por medio de una reacción posterior se reduce el contenido de óxido de alquileo libre a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.

En una decimotercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 12, en el que la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se seleccionan de al menos uno 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, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, polietercarbonatopolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3 y polieterpolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3.

En una decimocuarta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 13, en el que en la etapa (γ) la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se seleccionan de al menos uno 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, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol.

En una decimoquinta forma de realización, la invención se refiere a 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 complejo metálico a base de metales cinc y/o cobalto, caracterizado porque

(γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como catalizador de complejo metálico a base de metales cinc y/o cobalto durante la adición de manera continua en el reactor, y la concentración de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción asciende a del 1,5 % al 5,0 % en peso, y la mezcla de reacción resultante se descarga de manera continua del reactor.

Los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden procesarse sin problemas, en particular mediante reacción con diisocianatos y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular para dar espumas blandas de poliuretano (tal como por ejemplo espumas blandas de bloque de poliuretano y espumas blandas moldeadas de poliuretano), elastómeros de poliuretano, termoplásticos de poliuretano, espumas duras de poliuretano, para dar materias primas de laca a base de poliuretano y para dar revestimientos a base de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano se usan preferentemente polietercarbonatopolioles que se basan en una sustancia iniciadora con funcionalidad H, que tiene una funcionalidad de al menos 2. Además, los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en aplicaciones tales como formulaciones de agente de lavado y de limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustibles, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de procesamiento para la preparación de papel o material textil o formulaciones cosméticas. El experto sabe que, dependiendo del campo de aplicación respectivo, los polietercarbonatopolioles que van a usarse deben satisfacer ciertas propiedades de materia como por ejemplo peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Por consiguiente, el objeto de la invención es 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 (DMC), caracterizado porque

(γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como catalizador de DMC durante la adición de manera continua en el reactor, y la concentración de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción asciende a del 1,5 % al 5,0 % en peso, y la mezcla de reacción resultante se descarga de manera continua del reactor.

Esta conducción de procedimiento, en la que se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como catalizador de DMC durante la adición de manera continua en el reactor, se designa también como procedimiento continuo CAOS.

Ejemplos

Materias primas:

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

Procedimientos de medición:

Los índices de OH determinados experimentalmente se determinaron de acuerdo con las instrucciones de la norma DIN 53240.

El promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular así como la polidispersidad (M_w/M_n) de los productos 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, 8x300 mm, 5 μ m; detector RID). A este respecto se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida para la calibración.

La proporción de OP libre que resulta en el estado estacionario en la mezcla de reacción durante la copolimerización se determinó por medio de espectroscopía IR online (empresa Bruker Optik GmbH, Matrix-MF exproof, Methode nach Herstellerangabe, Kalibration Einzelstoffe).

La proporción de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante ("CO₂ incorporado") así como la relación de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopoliol se determinaron por medio de RMN-¹H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulso zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en el RMN-¹H (con respecto a TMS = 0 ppm)

5 son tal como sigue:

resonancia de carbonato cíclico (que se formó como producto secundario) en 4,5 ppm, carbonato que resulta de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias en de 5,1 a 4,8 ppm), OP que no ha reaccionado con resonancia en 2,4 ppm, polieterpoliol (es decir sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias en de 1,2 a 1,0 ppm.

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

F(4,5) = área de la resonancia en 4,5 ppm para carbonato cíclico (corresponde a un átomo de H)

F(5,1-4,8) = área de la resonancia en 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliol y un átomo de H para carbonato cíclico.

15 F(2,4) = área de la resonancia en 2,4 ppm para OP libre, que no ha reaccionado

F(1,2-1,0) = área de la resonancia en 1,2-1,0 ppm para polieterpoliol.

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

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

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

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

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

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

25 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y de la de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno.

La proporción en peso (en % en peso) de carbonato cíclico (CC') en la mezcla de reacción se calculó según la fórmula (XI),

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

30 calculándose el valor de N según la fórmula (X).

Para calcular a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción la composición con respecto a la proporción de polímero (que está constituida por poliéter, que estaba constituido por óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO₂, y polietercarbonatopoliol, constituido por iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron matemáticamente las partes constituyentes no poliméricas de la mezcla de reacción (es decir carbonato de propileno cíclico así como óxido de propileno eventualmente existente, que no ha reaccionado). La proporción en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en una proporción en peso de dióxido de carbono por medio del factor F=44/(44+58). La indicación del contenido en CO₂ en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véase los siguientes ejemplos y la tabla 1) está normalizada con respecto a la molécula de polietercarbonatopoliol, que se ha producido en la copolimerización y las etapas de activación.

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

45 Ejemplo 1:

Preparación de la mezcla de catalizador-iniciador 1: Se suspendieron 14,5 g de catalizador de DMC en 1000 g de una mezcla de iniciador de monopropilenglicol/glicerol en la relación en peso de monopropilenglicol/glicerol de 15/85,

conteniendo la mezcla de iniciador 180 ppm de H_3PO_4 .

En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) y tubo de descarga de producto se dispusieron una suspensión de 14,9 g de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta aprox. 100 °C y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{\text{abs}} = 10$ kPa con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a 110 °C, con agitación (316 r/min) 500 g de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la activación se dosificaron óxido de propileno con 6,6 kg/h y mezcla de catalizador-iniciador 1 con 0,22 kg/h al mismo tiempo en el reactor. A este respecto se redujo la temperatura de reacción hasta 105 °C y la mezcla de reacción se extrajo a través del tubo de descarga de producto del reactor, manteniéndose el nivel de llenado de manera constante en un volumen de reacción V_r de 27,4 dm³. Para completar la reacción se transportó la mezcla de reacción a través de un reactor tubular calentado ($T = 105$ °C; volumen de reacción V_r 10,4 dm³). La separación del carbonato de propileno cíclico del polietercarbonatopoliol se realizó en un evaporador de capa fina ($T = 140$ °C, $p_{\text{abs}} < 0,3$ kPa, 400 r/min).

En la siguiente tabla 1 están indicados:

- la proporción de OP libre que resulta en el estado estacionario en la mezcla de reacción durante la copolimerización,
- la selectividad, es decir la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal formado durante la copolimerización así como
- datos analíticos con respecto al polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO_2 incorporado, la polidispersidad y el índice de hidroxilo (OHZ)).

Ejemplo 2:

Preparación de la mezcla de catalizador-iniciador 2: Se suspendieron 7,0 g de catalizador de DMC en 1000 g de monopropilenglicol.

En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) y tubo de descarga de producto se dispusieron una suspensión de 14,9 g de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta aprox. 100 °C y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{\text{abs}} = 10$ kPa con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a 110 °C, con agitación (316 r/min) 500 g de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la activación se dosificaron óxido de propileno con 6,58 kg/h y mezcla de catalizador-iniciador 2 con 0,31 kg/h al mismo tiempo en el reactor. A este respecto se redujo la temperatura de reacción hasta 105 °C y la mezcla de reacción se extrajo a través del tubo de descarga de producto del reactor, manteniéndose el nivel de llenado de manera constante en un volumen de reacción V_r de 27,4 dm³. Para completar la reacción se transportó la mezcla de reacción a través de un reactor tubular calentado ($T = 105$ °C; volumen de reacción V_r 10,4 dm³). La separación del carbonato de propileno cíclico del polietercarbonatopoliol se realizó en un evaporador de capa fina ($T = 140$ °C, $p_{\text{abs}} < 0,3$ kPa, 400 r/min).

En la siguiente tabla 1 están indicados:

- la proporción de OP libre que resulta en el estado estacionario en la mezcla de reacción durante la copolimerización,
- la selectividad, es decir la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal formado durante la copolimerización así como
- datos analíticos con respecto al polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO_2 incorporado, la polidispersidad y el índice de hidroxilo (OHZ)).

Ejemplo de comparación 3:

En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) se dispusieron una suspensión de 14,9 g de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta aprox. 100 °C y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{\text{abs}} = 10$ kPa con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a 110 °C, con agitación (316 r/min) 500 g de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la activación se dosificaron 33,58 kg de óxido de propileno con 8,2 kg/h así como 1,1 kg de una mezcla de monopropilenglicol/glicerol en la relación en peso de 15/85 (mezclándose la mezcla con 180 ppm de H_3PO_4) con 0,29 kg/h al mismo tiempo en el reactor a 105 °C. Mediante dosificación posterior regulada continua de CO_2 se mantuvo la presión en el reactor de manera constante con 7.400 kPa. Tras finalizar la adición de OP se agitó a 105 °C y presión de reacción hasta agotar el consumo de CO_2 con 316 r/min. La separación del carbonato de propileno cíclico del polietercarbonatopoliol se realizó a través de

un evaporador de capa fina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p < 0,3\text{ kPa}$, 400 r/min). La proporción de OP libre que se ajusta durante la reacción en el reactor era casi constante.

En la siguiente tabla 1 están indicados:

- la proporción de OP libre resultante en la mezcla de reacción durante la copolimerización,
- 5 - la selectividad, es decir la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal formado durante la copolimerización así como
- datos analíticos con respecto al polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO_2 incorporado, la polidispersidad y el índice de hidroxilo (OHZ).

Ejemplo de comparación 4:

- 10 En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) se dispusieron una suspensión de 14,25 g de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta
- 15 aprox. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{\text{abs}} = 10\text{ kPa}$ con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, con agitación (316 r/min) 560 g
- 20 de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la activación se dosificaron 31,90 kg de óxido de propileno con 7,6 kg/h así como 1,5 kg del iniciador monopropilenglicol con 0,40 kg/h al mismo tiempo en el reactor a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mediante dosificación posterior regulada continua de CO_2 se mantuvo la presión en el reactor de manera constante con 7.400 kPa. Tras finalizar la adición de OP se agitó a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presión de reacción hasta
- agotar el consumo de CO_2 con 316 r/min. La separación del carbonato de propileno cíclico del polietercarbonatopoliol se realizó a través de un evaporador de capa fina ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p < 0,3\text{ kPa}$, 400 r/min). La proporción de OP libre que se ajusta durante la reacción en el reactor era casi constante.

En la siguiente tabla 1 están indicados:

- la proporción de OP libre resultante en la mezcla de reacción durante la copolimerización,
- 25 - la selectividad, es decir la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal formado durante la copolimerización así como
- datos analíticos con respecto al polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO_2 incorporado, la polidispersidad (PDI) y el índice de hidroxilo (OHZ).

Ejemplo de comparación 5:

- 30 Preparación de la mezcla de catalizador-iniciador 3: Se suspendieron 85,9 g de catalizador de DMC en 5000 g de una mezcla de iniciador de monopropilenglicol/glicerol en la relación en peso de monopropilenglicol/glicerol de 15/85, conteniendo la mezcla de iniciador 130 ppm de H_3PO_4 .

- En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) y tubo de descarga de producto se dispusieron una suspensión de 2,5 g de catalizador de DMC (preparado de
- 35 acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta aprox. $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{\text{abs}} = 10\text{ kPa}$ con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a $115\text{ }^{\circ}\text{C}$, con agitación (316 r/min) 500 g de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la
- 40 activación se ajustó la mezcla de reacción hasta una temperatura de $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se dosificaron óxido de propileno con 7,06 kg/h y mezcla de catalizador-iniciador 3 con 0,254 kg/h al mismo tiempo en el reactor. A este respecto se extrajo la mezcla de reacción a través del tubo de descarga de producto continuamente del reactor, manteniéndose el nivel de llenado de manera constante en un volumen de reacción V_r de $27,4\text{ dm}^3$. Para completar la reacción se transportó la mezcla de reacción a través de un reactor tubular calentado ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$; volumen de reacción V_r $10,4\text{ dm}^3$). La separación del carbonato de propileno cíclico del polietercarbonatopoliol se realizó en un evaporador de
- 45 capa fina ($T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{abs}} < 0,3\text{ kPa}$, 400 r/min).

En la siguiente tabla 1 están indicados:

- la proporción de OP libre que resulta en el estado estacionario en la mezcla de reacción durante la copolimerización,
- 50 - la selectividad, es decir la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal formado durante la copolimerización así como
- datos analíticos con respecto al polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO_2 incorporado, la polidispersidad y el índice de hidroxilo (OHZ).

Ejemplo de comparación 6:

- 55 Preparación de la mezcla de catalizador-iniciador 4: Se suspendieron 17,2 g de catalizador de DMC en 5000 g de una mezcla de iniciador de monopropilenglicol/glicerol en la relación en peso de monopropilenglicol/glicerol de 15/85,

conteniendo la mezcla de iniciador 130 ppm de H_3PO_4 .

En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) y tubo de descarga de producto se dispusieron una suspensión de 0,5 g de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta aprox. 100 °C y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{abs} = 10$ kPa con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a 115 °C, con agitación (316 r/min) 500 g de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la activación se ajustó la mezcla de reacción hasta una temperatura de 105 °C y se dosificaron óxido de propileno con 7,06 kg/h y mezcla de catalizador-iniciador 4 con 0,254 kg/h al mismo tiempo en el reactor. A este respecto se extrajo la mezcla de reacción a través del tubo de descarga de producto de manera continua del reactor, manteniéndose el nivel de llenado de manera constante en un volumen de reacción V_r de 27,4 dm³. La proporción de OP libre en la mezcla de reacción aumenta continuamente durante la dosificación continua de los productos de partida. A partir de una proporción de OP libre del 5,5 % en peso ya no era posible ninguna conducción estable del proceso debido a las fuertes oscilaciones de presión y temperatura. Por tanto el ensayo tuvo que interrumpirse.

Ejemplo 7:

Preparación de la mezcla de catalizador-iniciador 5: Se suspendieron 34,5 g de catalizador de DMC en 5000 g de una mezcla de iniciador de monopropilenglicol/glicerol en la relación en peso de monopropilenglicol/glicerol de 15/85, conteniendo la mezcla de iniciador 130 ppm de H_3PO_4 .

En un reactor a presión de 60 l lavado con nitrógeno con dispositivo de dosificación de gas (tubo de entrada de gas) y tubo de descarga de producto se dispusieron una suspensión de 1,0 g de catalizador de DMC (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, ejemplo 6 de allí) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó hasta aprox. 100 °C y se inertizó durante 1 h con una presión $p_{abs} = 10$ kPa con N_2 . A continuación se ajustó el reactor con CO_2 hasta obtener una presión de 7.400 kPa. En el reactor se dosificaron a 115 °C, con agitación (316 r/min) 500 g de óxido de propileno (OP) en el intervalo de 2 min. El arranque de la reacción se hizo notable mediante una punta de temperatura ("hotspot") y mediante una caída de la presión. Tras realizar la activación se ajustó la mezcla de reacción hasta una temperatura de 105 °C y se dosificaron óxido de propileno con 7,06 kg/h y mezcla de catalizador-iniciador 5 con 0,254 kg/h al mismo tiempo en el reactor. A este respecto se extrajo la mezcla de reacción a través del tubo de descarga de producto de manera continua del reactor, manteniéndose el nivel de llenado de manera constante en un volumen de reacción V_r de 27,4 dm³. Para completar la reacción se transportó la mezcla de reacción a través de un reactor tubular calentado ($T = 120$ °C; volumen de reacción V_r 10,4 dm³). La separación del carbonato de propileno cíclico del polietercarbonatopoliol se realizó en un evaporador de capa fina ($T = 160$ °C, $p_{abs} < 0,3$ kPa, 400 r/min).

En la siguiente tabla 1 están indicados:

- la proporción de OP libre que resulta en el estado estacionario en la mezcla de reacción durante la copolimerización,
- la selectividad, es decir la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal formado durante la copolimerización así como
- datos analíticos con respecto al polietercarbonatopoliol resultante (contenido en CO_2 incorporado, la polidispersidad y el índice de hidroxilo (OHZ)).

Tabla 1: Resultados de la preparación de polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Proporción de OP libre [% en peso]	CO_2 incorporado [% en peso]	Selectividad cíclico / lineal	PDI	OHZ [mg de KOH/g]
1	2,0	21,93	0,19	1,12	49,6
2	2,7	21,63	0,11	1,10	54,5
3*)	2,0	20,40	0,18	1,11	52,0
4*)	2,5	18,83	0,11	1,12	55,3
5*)	1,1	19,7	0,44	1,09	56,5
6*)	5,5	-	-	-	-
7	3,1	20,5	0,17	1,09	55,9
*) ejemplo de comparación					

De los resultados representados en la tabla 1 es evidente que de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención ("procedimiento continuo CAOS"), que se diferencia del estado de la técnica porque se dosifica también el catalizador de DMC de manera continua y el contenido de óxido de alquileo libre se mantiene durante la copolimerización en el intervalo de acuerdo con la invención, es claramente elevado el contenido en CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante en comparación con el procedimiento del estado de la técnica ("procedimiento semicontinuo CAOS") (comparación del ejemplo 1 con el ejemplo de comparación 3 o bien el ejemplo 2 con ejemplo de comparación 4); la incorporación elevada de CO₂ se hace notable también en que se consigue una masa molar promedio más alta del polietercarbonatopoliol resultante y con ello es en cada caso más bajo el índice de hidroxilo resultante en los correspondientes ejemplos de acuerdo con la invención (1 o bien 2) en comparación con los ejemplos de comparación (3 o bien 4).

Una comparación del ejemplo 7 con el ejemplo de comparación 5 muestra que con la realización del procedimiento continuo CAOS en el intervalo de acuerdo con la invención de la concentración de óxido de alquileo libre se obtiene una incorporación elevada de CO₂ y una selectividad claramente más favorable (es decir relación más baja de carbonato cíclico con respecto al lineal) que con la realización del procedimiento por debajo del intervalo de acuerdo con la invención de la concentración de óxido de alquileo libre. El ejemplo de comparación 6 muestra que por encima del intervalo de acuerdo con la invención de la concentración de óxido de alquileo libre ya no es posible ninguna conducción estable del proceso debido a fuertes oscilaciones de temperatura y presión.

REIVINDICACIONES

1. 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 (DMC), **caracterizado porque**
- 5 (γ) durante la adición se dosifican de manera continua en el reactor una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como catalizador de DMC, y la concentración de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción asciende a del 1,5 % al 5,0 % en peso, y la mezcla de reacción resultante se descarga de manera continua del reactor.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (γ) la concentración de óxido de alquileo libre durante la adición asciende a del 1,5 % al 4,5 % en peso.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la etapa (γ) la concentración de óxido de alquileo libre durante la adición asciende a del 2,0 % al 4,0 % en peso.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas en la etapa (γ) contienen al menos 1000 ppm de componente K, en donde el componente K se selecciona de al menos un compuesto que contiene un enlace de fósforo-oxígeno o un compuesto de fósforo que mediante reacción con compuestos con funcionalidad OH puede formar uno o varios enlaces de P-O.
- 15 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las sustancias iniciadoras con funcionalidad H usadas en la etapa (γ) contienen de 1000 ppm a 10000 ppm de componente K.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, óxidos de fosfina así como sales, ésteres, haluros y amidas de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido fosforoso, ácido fosfínico, ácido fosfonoso, ácido fosfinoso, sulfuro de fósforo (V), tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y triioduro de fósforo.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por
- 25 ácido fosfórico,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfórico,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfónico,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosforoso,
30 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,
ácido fosfónico,
ésteres mono- o dialquílicos de ácido fosfónico,
ésteres mono- o diarílicos de ácido fosfónico,
ésteres mono- o dialcarílicos de ácido fosfónico,
35 ácido fosforoso,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosforoso,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfinoso,
ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido fosfonoso,
ácido fosfínico,
40 ácido fosfonoso y
ácido fosfinoso.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 o 5, en el que el componente K es ácido fosfórico.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que antes de la etapa (γ) se dispone en una etapa (α) una cantidad parcial de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en un reactor en cada caso eventualmente junto con catalizador de DMC.
- 45 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que en la etapa (α) se usa al menos un agente de suspensión seleccionado del grupo que está constituido por 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetracloruro de carbono, ϵ -caprolactona, dihidrocoumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona, anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.
- 50 11. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10, en el que a continuación de la etapa (α) y antes de la etapa (γ)
- 55 (β) se añade a la mezcla de la etapa (α) una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 °C a 150 °C y en el que se interrumpe entonces la adición del compuesto de óxido de alquileo.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que (δ) la mezcla de reacción separada de manera continua en la etapa (γ) se transfiere a un reactor posterior, en el que por medio de una reacción posterior se reduce el contenido de óxido de alquileo libre hasta menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se seleccionan de al menos uno 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, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, polietercarbonatopoliolios con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una
10 funcionalidad de 2 a 3 y polieterpolioliolios con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que en la etapa (γ) la una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H se seleccionan de al menos uno 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, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol.
15
15. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolios 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 complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto, **caracterizado porque**
20 (γ) se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H así como un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto durante la adición de manera continua en el reactor, y la concentración de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción asciende a del 1,5 % al 5,0 % en peso, y la mezcla de reacción resultante se descarga de manera continua del reactor.