

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 828**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/34** (2006.01)

**C08G 64/42** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.01.2016 PCT/EP2016/051611**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.08.2016 WO16120289**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.01.2016 E 16701535 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 3250626**

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

30 Prioridad:

**28.01.2015 EP 15152830**

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

**30.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFMANN, JÖRG;  
MÜLLER, THOMAS, ERNST;  
POHL, MICHAEL y  
LEITNER, WALTER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 714 828 T3

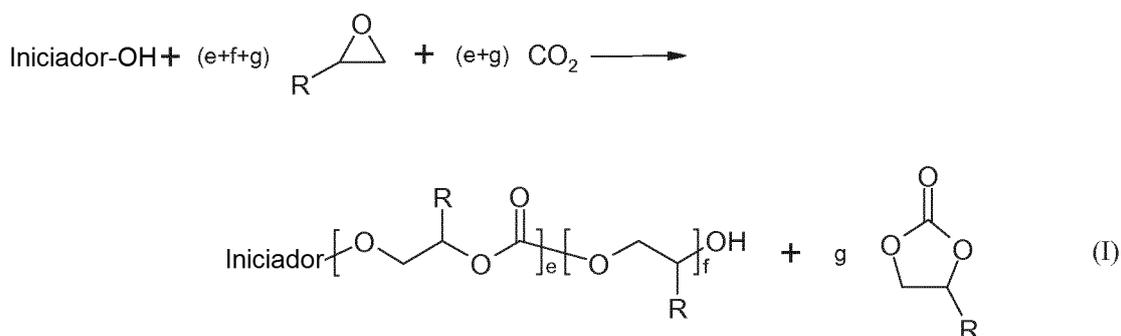
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 (CO<sub>2</sub>) con óxidos de alquileo en presencia de sustancia iniciadora 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 CO<sub>2</sub> en un polímero. Como producto adicional, en realidad producto secundario, se produce el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo para R = CH<sub>3</sub> 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 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 a la sustancia iniciadora con funcionalidad H es alta y tiene el inconveniente de que esto representa un cierto riesgo de seguridad para aplicaciones a gran escala debido a la alta exotermia de la homo-polimerización de compuestos de óxido de alquileo.

El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles alifáticos de alto peso molecular (peso molecular promediado en peso superior a 30000 g/mol), en el que se usa un catalizador del grupo que está constituido por carboxilato de cinc y compuesto de cianuro de metal múltiple, que está libre de agua y que se lleva a contacto en primer lugar con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de que se añada el óxido de alquileo. Las presiones finales de CO<sub>2</sub> de hasta 15.000 kPa exigen requerimientos muy altos al reactor así como a la seguridad. Incluso mediante la presión extremadamente alta de 15.000 kPa se incorporó solo aprox. el 33 % en peso de CO<sub>2</sub> a como máximo el 42 % en peso de CO<sub>2</sub>. Los ejemplos expuestos describen el uso de un disolvente (tolueno), que debe separarse tras la reacción de nuevo térmicamente, lo que conduce a elevado gasto de tiempo y costes. Además, los polímeros con una irregularidad o bien polidispersidad de 2,7 o más presentan una distribución de masa molar muy amplia.

El documento WO-A 2008/092767 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles, caracterizado porque se disponen una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor y porque se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción de manera continua en el reactor. Este procedimiento tiene por tanto el inconveniente de que deben disponerse una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H en el reactor.

Las solicitudes de patente europeas EP 2 703 426 A1 y EP 2 703 425 A1 divulgan procedimientos 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, caracterizados porque se disponen agentes de suspensión que no contienen grupos con funcionalidad H, en un reactor y se dosifican una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H durante la reacción de manera continua en el reactor. El documento EP 2 703 426 A1 divulga además que, a este respecto, la sustancia iniciadora dosificada de manera continua (por ejemplo glicerol) puede mezclarse con bajas cantidades de ácido fosfórico (por ejemplo 90 ppm de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85 %).

Por tanto, el objetivo de la presente invención era facilitar un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos, en el que se consiguiera una selectividad favorable (es decir baja relación de carbonato cíclico con respecto a carbonato lineal unido a polímero).

Sorprendentemente se encontró que el objetivo de acuerdo con la invención se soluciona mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) o en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto, en el que

( $\alpha$ ) se dispone eventualmente una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, en un reactor en cada caso eventualmente junto con catalizador de DMC,

( $\beta$ ) eventualmente a la mezcla de la etapa ( $\alpha$ ) se añade 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,

( $\gamma$ ) se adicionan óxido de alquileo y dióxido de carbono a sustancia iniciadora con funcionalidad H en un reactor en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble o en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol y en el que

( $\delta$ ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ) permanece en el reactor o se transfiere de manera continua a un reactor secundario, en el que en cada caso en el curso de una reacción secundaria se reduce el contenido en óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción,

caracterizado porque durante la reacción secundaria se añade un componente K, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto que contiene un grupo de fósforo-oxígeno-hidrógeno.

Con respecto a la etapa ( $\alpha$ ):

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopoliolos mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancia iniciadora con funcionalidad H puede comprender en particular entonces la etapa ( $\alpha$ ) cuando se realiza el procedimiento en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

La cantidad parcial usada eventualmente en la etapa ( $\alpha$ ) de la sustancia iniciadora con funcionalidad H puede contener el componente K, por ejemplo en una cantidad de al menos 100 ppm, preferentemente de 100 a 10000 ppm.

En el procedimiento de acuerdo con la invención puede disponerse en el reactor en primer lugar una cantidad parcial de la sustancia iniciadora 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 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 suficiente con la pared del reactor o elementos de refrigeración incorporados en el reactor, 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.

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 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, metiletacetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y *N*-metilpirrolidona. Al grupo de los disolventes no polares y débilmente polares-apróticos pertenecen por ejemplo éteres, tal como por ejemplo dioxano, dietiléter, metil-terc-butiléter y tetrahidrofurano, ésteres, tal como por ejemplo acetato de etilo y acetato de butilo, hidrocarburos, tal como por

ejemplo pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, tal como por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Preferentemente, como agente de suspensión se usan 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, tolueno, xileno, etilbenceno, clorobenceno y diclorobenceno así como mezclas de dos o varios de estos agentes de suspensión, prefiriéndose especialmente 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona o una mezcla de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y 1,3-dioxolan-2-ona.

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.

- 10 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, tal como  $\beta$ -propiolactona,  $\beta$ -butirolactona,  $\beta$ -isovalerolactona,  $\beta$ -caprolactona,  $\beta$ -isocaprolactona,  $\beta$ -metil- $\beta$ -valerolactona, lactonas de anillo de 5 miembros, tal como  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilendihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona, lactonas de anillo de 6 miembros, tal como  $\delta$ -valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidrocoumarina, 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, lactonas de anillo de 7 miembros, tal como  $\epsilon$ -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, tal como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

Se prefiere especialmente  $\epsilon$ -caprolactona y dihidrocoumarina.

- 30 Las lactidas en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen dos o más enlaces éster en el anillo, preferentemente glicólido (1,4-dioxano-2,5-diona), L-lactida (L-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), D-lactida, DL-lactida, mesolactida y 3-metil-1,4-dioxano-2,5-diona, 3-hexil-6-metil-1,4-dioxano-2,5-dionas, 3,6-di-(but-3-en-1-il)-1,4-dioxano-2,5-diona (en cada caso incluyendo formas ópticamente activas). Se prefiere especialmente L-lactida.

- 35 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-hidroxietyl)-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etyl]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etyl-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etyl-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.

- 40 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, anhídrido 1,8-naftálico, anhídrido succínico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido tetradecenilsuccínico, anhídrido hexadecenilsuccínico, anhídrido octadecenilsuccínico, anhídrido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido tetrabromoftálico, anhídrido itacónico, anhídrido dimetilmaleico, anhídrido alilnorbornendioico, 3-metilfuran-2,5-diona, 3-metildihidrofuran-2,5-diona, dihidro-2H-piran-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-piran-2,4,6(3H,5H)-triona, 3-etildihidrofuran-2,5-diona, 3-metoxidihidrofuran-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofuran-2,5-diona, N-(2,5-dioxotetrahidrofuran-3-il)formamida y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofuran-2,5-diona. Se prefieren especialmente anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

- 50 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 ( $\alpha$ ) 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, 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,  $\epsilon$ -caprolactona, dihidrocoumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona, anhídrido succínico, anhídrido maleico y anhídrido ftálico.

En una forma de realización de la invención se dispone en la etapa ( $\alpha$ ) 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 ( $\alpha$ ) un agente de suspensión, que no contiene grupos con funcionalidad H, y adicionalmente una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H así como eventualmente catalizador de DMC.

- 5 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 tras la etapa ( $\gamma$ ) 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.

10 En una forma de realización preferente, en la etapa ( $\alpha$ ) en la mezcla resultante (i) de una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de DMC se introduce a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se aplica una presión reducida (absoluto) de 1 kPa a 80 kPa, de manera especialmente preferente de 5 kPa a 20 kPa.

15 En una forma de realización preferente alternativa se solicita en la etapa ( $\alpha$ ) la mezcla resultante (i) de una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) 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).

20 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 ( $\alpha$ )

( $\alpha$ -I) una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o agente de suspensión y

25 ( $\alpha$ -II) se lleva la temperatura de la cantidad parcial de la sustancia iniciadora 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 flujo de gas inerte-dióxido de carbono o un flujo de dióxido de carbono por el reactor,

30 añadiéndose el catalizador de cianuro de metal doble a la cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o agente de suspensión en la etapa ( $\alpha$ -I) o directamente a continuación en la etapa ( $\alpha$ -II), y no conteniendo el agente de suspensión grupos con funcionalidad H.

Con respecto a la etapa ( $\beta$ ):

35 La etapa ( $\beta$ ) sirve para la activación del catalizador de DMC y se refiere por consiguiente a la forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de un catalizador de DMC. Esta etapa ( $\beta$ ) 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, un desarrollo de calor que puede conducir a un pico de temperatura ("hotspot") así como, debido a la reacción de óxido de alquileno y eventualmente CO<sub>2</sub>, 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 de óxido de alquileno, eventualmente en presencia de CO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>, al 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 CO<sub>2</sub>, 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 de la sustancia iniciadora con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, eventualmente con conducción de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

50 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 como por ejemplo nitrógeno o argón) o de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 0,5 kPa a 10.000 kPa, preferentemente a de 1 kPa a 5.000 kPa y preferentemente a de 2 kPa a 5.000 kPa.

En una forma de realización preferente asciende la cantidad de uno o varios óxidos de alquileo usada en la activación en la etapa ( $\beta$ ) 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 ( $\alpha$ )). El óxido de alquileo puede añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales.

5 Preferentemente, tras la adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo se interrumpe la adición del óxido de alquileo hasta la aparición del desarrollo de calor y solo entonces se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquileo. Se prefiere también una activación de dos etapas (etapa  $\beta$ ), en la que

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

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

#### Con respecto a la etapa ( $\gamma$ ):

La dosificación de la sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y eventualmente también del dióxido de carbono puede realizarse de manera simultánea o secuencial (en porciones), por ejemplo puede añadirse la cantidad total de dióxido de carbono, la cantidad de sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o la cantidad de óxidos de alquileo dosificada en la etapa ( $\gamma$ ) de una vez o 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.

20 Es posible aumentar o reducir o dejar igual la presión de CO<sub>2</sub> 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 óxido de alquileo y/o de sustancia iniciadora 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 polietercarbonatopoliolos, 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 (en porciones) 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. A través del tipo y/o el orden de la dosificación de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, de los óxidos de alquileo y/o del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatopoliolos, estadísticos, alternos, a modo de bloque o a modo de gradiente.

35 En una forma de realización preferente se finaliza en la etapa ( $\gamma$ ) la dosificación de la sustancia iniciadora con funcionalidad H temporalmente antes de la adición del óxido de alquileo.

Preferentemente se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol, dado que de manera condicionada por la inercia reactiva de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse por medio de la presión total en las respectivas condiciones de reacción. Como presión total (absoluta) ha resultado ventajoso el intervalo de 1 kPa a 12000 kPa, preferentemente de 10 kPa a 11000 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 10000 kPa para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos. Es posible alimentar el dióxido de carbono de manera continua o discontinua. Esto depende de cómo de rápido se consuman los óxidos de alquileo y si el producto debe contener eventualmente bloques de poliéter libre de CO<sub>2</sub>. La cantidad del dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar también durante la adición de los óxidos de alquileo. El CO<sub>2</sub> 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.

50 Una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención está caracterizada entre otras cosas porque en la etapa ( $\gamma$ ) se añade la cantidad total de la sustancia iniciadora 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 ( $\gamma$ )) para la preparación de los polietercarbonatopoliolos 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, de la sustancia iniciadora 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 la sustancia iniciadora con funcionalidad H a través de puntos de dosificación separados de manera continua a la mezcla de reacción. Esta adición de la sustancia iniciadora con funcionalidad H puede realizarse como dosificación continua en el reactor o en porciones.

Las etapas ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) y ( $\gamma$ ) 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 polietercarbonatopoliolos pueden prepararse en un recipiente agitador, enfriándose el recipiente agitador, dependiendo de la forma de realización y el modo de funcionamiento, a través de superficies de refrigeración que se encuentran en la camisa del reactor, internas y/o que se encuentran en una circulación por bombeo. Tanto en la aplicación semicontinua, en la que se retira el producto solo tras finalizar la reacción, como también en la aplicación continua, en la que el producto se retira de manera continua, 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  $\beta$ ) asciende preferentemente a  $> 0$  a 100 % en peso, de manera especialmente preferente a  $> 0$  a 50 % en peso, lo más preferentemente a  $> 0$  a 20 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción durante la reacción (etapa  $\gamma$ ) asciende preferentemente a  $> 0$  a 40 % en peso, de manera especialmente preferente a  $> 0$  a 25 % en peso, lo más preferentemente a  $> 0$  a 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

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

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

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

Preferentemente se preparan los polietercarbonatopoliolos 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.

Por tanto, objeto de la invención es también un procedimiento, en el que en la etapa ( $\gamma$ ) se dosifican sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido 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 ( $\gamma$ ) el catalizador de DMC suspendido en la sustancia iniciadora con funcionalidad H.

Por ejemplo, para el procedimiento continuo para la preparación de los polietercarbonatopoliolos de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) se prepara una mezcla que contiene catalizadores de DMC activados, entonces se dosifican de acuerdo con la etapa ( $\gamma$ )

( $\gamma$ 1) en cada caso una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono para iniciar la copolimerización, y

( $\gamma$ 2) durante el avance de la copolimerización en cada caso se dosifica de manera continua la cantidad remanente de catalizador de DMC, de sustancia iniciadora con funcionalidad H y óxido de alquileo en presencia de dióxido de carbono, separándose de manera simultánea la mezcla de reacción resultante de manera continua del reactor.

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

10 Preferentemente se realizan las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) 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 ( $\gamma$ ). Sin embargo es posible también realizar las etapas ( $\alpha$ ), ( $\beta$ ) y ( $\gamma$ ) en un reactor.

15 Se ha encontrado también de manera sorprendente que puede usarse el procedimiento de la presente invención para la preparación de grandes cantidades del polietercarbonatopoliol, usándose inicialmente un catalizador de DMC activado de acuerdo con las etapas ( $\alpha$ ) y ( $\beta$ ) en una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o en agente de suspensión, y añadiéndose durante la copolimerización ( $\gamma$ ) el catalizador de DMC sin activación previa.

20 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 ( $\gamma$ ). Una activación de catalizadores de DMC que va a realizarse de manera análoga a la etapa ( $\beta$ ) 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 de DMC "fresco" como catalizador de DMC no activado en forma sólida o en forma de una suspensión en sustancia iniciadora con funcionalidad H o en agente de suspensión. La capacidad del presente procedimiento de usar catalizador de DMC fresco, no activado en la etapa ( $\gamma$ ) permite ahorros significativos en la preparación comercial de polietercarbonatopoliolos y es una forma de realización preferente de la presente invención.

30 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 de manera 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 realimente una parte de la mezcla que reacciona en un momento previo en el procedimiento, de manera que se alisan discontinuidades provocadas mediante adiciones incrementales.

#### Etapa ( $\delta$ )

45 De acuerdo con la etapa ( $\delta$ ) se somete la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ), que contiene en general un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo, en el reactor a una reacción secundaria o se transfiere de manera continua a un reactor secundario para la reacción secundaria, reduciéndose en el curso de la reacción secundaria el contenido en óxido de alquileo libre. En la etapa ( $\delta$ ) se reduce en el curso de la reacción secundaria el contenido en óxido de alquileo libre preferentemente hasta menos de 0,5 g/l, de manera especialmente preferente hasta menos de 0,1 g/l en la mezcla de reacción.

50 Cuando la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ) permanece en el reactor, se mantiene preferentemente la mezcla de reacción para la reacción secundaria durante de 10 min a 24 h a una temperatura de 60 °C a 140 °C, de manera especialmente preferente durante e 1 h a 12 h a una temperatura de 80 °C a 130 °C. Preferentemente se agita la mezcla de reacción a este respecto hasta que el contenido en óxido de alquileo libre haya disminuido hasta menos de 0,5 g/l, de manera especialmente preferente hasta menos de 0,1 g/l en la mezcla de reacción. Mediante la reacción de óxido de alquileo libre y eventualmente dióxido de carbono disminuye la presión en el reactor durante la reacción secundaria en la etapa ( $\delta$ ) en general, hasta que se haya conseguido un valor constante.

5 Como reactor secundario 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 secundario a la misma presión que en el aparato de reacción, en el que se realiza la etapa de reacción ( $\gamma$ ). 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 ( $\gamma$ ) 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.

10 Como reactor secundario se usa preferentemente un reactor tubular, pudiéndose usar por ejemplo un reactor tubular individual o también una cascada de varios reactores tubulares, dispuestos en paralelo o conectados linealmente uno detrás de otro. Preferentemente se encuentra el tiempo de permanencia en el reactor tubular a este respecto entre 5 min y 10 h, de manera especialmente preferente entre 10 min y 5 h.

Durante la reacción secundaria (etapa ( $\delta$ )) se añade el componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto, que contiene un grupo de fósforo-oxígeno-hidrógeno.

15 El componente K se añade durante la reacción secundaria preferentemente con un contenido en óxido de alquileo libre de 0,1 g/l a 10 g/l, de manera especialmente preferente de 1 g/l a 10 g/l de óxido de alquileo y lo más preferentemente de 5 g/l a 10 g/l.

20 En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención con uso de un reactor tubular para la reacción secundaria en la etapa ( $\delta$ ) se dosifica el componente K preferentemente en la segunda mitad del recorrido que recorre la mezcla de reacción en el reactor tubular.

#### Componente K

Los compuestos adecuados como componente K están caracterizados porque éstos contienen al menos un grupo de fósforo-oxígeno-hidrógeno. Preferentemente, el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por

25 ácido fosfórico,  
ésteres mono- y dialquílicos de ácido fosfórico,  
ésteres mono- y diarílicos de ácido fosfórico,  
ésteres mono-, y dialcarílicos de ácido fosfórico,  
30  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  
ácido fosfónico,  
ésteres monoalquílicos de ácido fosfónico,  
ésteres monoarílicos de ácido fosfónico,  
ésteres monoalcarílicos de ácido fosfónico,  
35 ácido fosforoso,  
ésteres mono- y dialquílicos de ácido fosforoso,  
ésteres mono- y diarílicos de ácido fosforoso,  
ésteres mono- y dialcarílicos de ácido fosforoso,  
ácido fosfínico.

40 Los ésteres mono- o dialquílicos de ácido fosfórico son preferentemente los ésteres mono- o dialquílicos de ácido orto-fosfórico, ésteres mono-, di- o trialquílicos de ácido pirofosfórico y ésteres mono-, di-, tri-, tetra- o polialquílicos de ácido polifosfórico, de manera especialmente preferente los respectivos ésteres con alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Los ésteres mono- o diarílicos de ácido fosfórico son preferentemente los ésteres mono- o diarílicos de ácido orto-fosfórico, ésteres mono-, di- o triarílicos de ácido pirofosfórico y ésteres mono-, di-, tri-, tetra- o poliarílicos de ácido polifosfórico, de manera especialmente preferente los respectivos ésteres con alcoholes con 6 o 10 átomos de C. Los ésteres mono- o dialcarílicos de ácido fosfórico son preferentemente los ésteres mono- o dialcarílicos de ácido orto-fosfórico, ésteres mono-, di- o trialcarílicos de ácido pirofosfórico y ésteres mono-, di-, tri-, tetra- o polialcarílicos de ácido polifosfórico, de manera especialmente preferente los respectivos ésteres con alcoholes con 7 a 30 átomos de C. Como componente K son adecuados por ejemplo los siguientes compuestos: éster dietílico de ácido fosfórico, éster monoetilico de ácido fosfórico, éster dipropílico de ácido fosfórico, éster monopropílico de ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster monobutílico de ácido fosfórico, éster difenílico de ácido fosfórico, éster dicresílico de ácido fosfórico, fructosa-1,6-bisfosfato, glucosa-1-fosfato, éster bis-(4-nitrofenílico) de ácido fosfórico, éster dibencílico de ácido fosfórico, éster dietil-3-butenílico de ácido fosfórico, éster dihexadecílico de ácido fosfórico, éster difenílico de ácido fosfórico y éster de metacrilato de 2-hidroietilo de ácido fosfórico.

55 Como ésteres monoalquílicos del ácido fosfónico se usan preferentemente los respectivos ésteres con alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Como ésteres monoarílicos del ácido fosfónico se usan preferentemente los respectivos ésteres con alcoholes con 6 o 10 átomos de C. Como ésteres monoalcarílicos del ácido fosfónico se usan preferentemente los respectivos ésteres con alcoholes con 7 a 30 átomos de C.

Como ésteres mono- y dialquílicos del ácido fosforoso se usan preferentemente los ésteres con alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Esto incluye por ejemplo ácido fenilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido dodecilsfosfónico, ácido etilhexilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido metilfosfónico, ácido octadecilsfosfónico. Como ésteres mono- y diarílicos del ácido fosforoso se usan preferentemente los respectivos ésteres con alcoholes con 6 o 10 átomos de C. Como ésteres mono- y dialcarílicos del ácido fosforoso se usan preferentemente los respectivos ésteres con alcoholes con 7 a 30 átomos de C.

De manera especialmente preferente, el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por ácido fosfórico, ácido fosfónico, y ácido fosfínico. Lo más preferentemente, el componente K es ácido fosfórico.

Los alcoholes mencionados en la descripción del componente K con 1 a 30 átomos de C son por ejemplo 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.

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

Pueden usarse también mezclas discrecionales de los compuestos mencionados previamente como componente K. También puede usarse componente K en mezcla con agente de suspensión o en mezcla con ésteres trialquílicos de ácido fosfórico (en particular éster trietilico de ácido fosfórico).

El componente K se usa durante la reacción secundaria preferentemente en una cantidad de 5 ppm a 1000 ppm, de manera especialmente preferente de 10 ppm a 500 ppm, de manera muy especialmente preferente de 20 a 200 ppm, en cada caso con respecto a la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ).

#### Óxidos de alquileo

Generalmente pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención **óxidos de alquileo** (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata por ejemplo de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que está constituido por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de 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 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácidos grasos epoxidados, epoclorhidrina, 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 alquileo 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, -NH<sub>2</sub> (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO<sub>2</sub>H, prefiriéndose -OH y -NH<sub>2</sub>, prefiriéndose especialmente -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona por ejemplo uno o varios compuestos del grupo que está constituido por alcoholes monohidroxilados o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxieésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranoaminas, polietertioles, poliácridatopolioles, 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(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-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(C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>)-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.).

- 5 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-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-1-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Como tioles monofuncionales pueden usarse: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buten-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se mencionan: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Los alcoholes polihidroxilados adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son por ejemplo alcoholes dihidroxilados (tal como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butanodiol, 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 (tal como por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tal como por ejemplo pentaeritritol); polialcoholes (tal como por ejemplo sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites con funcionalidad hidroxilo, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con distintas cantidades de  $\epsilon$ -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 adípico, anhídrido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes alcohol se usan por ejemplo etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan como componente alcohol polieterpolioles dihidroxilados o polihidroxilados, entonces se obtienen poliestereterpolioles que pueden servir igualmente como sustancias iniciadoras para la preparación de los 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 polietercarbonatopoliolios con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3 y polieterpolioliolios con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

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

#### Catalizadores de DMC

10 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 polietercarbonatopoliolios con concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que ya no es necesaria eventualmente una separación del catalizador del producto acabado. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo hexacianocobaltato(III) de cinc) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo terc-butanol) contienen aún un poliéter con un peso molecular promediado en número mayor de 500 g/mol.

Los catalizadores de DMC se obtienen preferentemente

20 (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),

25 (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 con presiones en general de 0,01 kPa a presión normal (101,3 kPa),

30 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.

35 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 los compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (II),

40 
$$M(X)_n \quad (II)$$

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  $Ni^{2+}$ ,

45 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),

50 
$$M_r(X)_3 \quad (III)$$

en la que

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

5 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),



10 en la que

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

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;

15 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

20 M se selecciona de los cationes metálicos  $\text{Mo}^{6+}$  y  $\text{W}^{6+}$

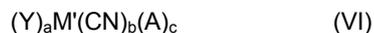
X son uno o varios (es decir distintos) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

25 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.

30 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

35 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) y metal alcalinotérreo (es decir  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ),

40 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.

5 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

10 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

$$x = 3, x' = 1, y = 6 \text{ y } z = 2,$$

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

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

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

20 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.

35 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, polialquilenglicolglidiléter, 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  $\alpha,\beta$ -insaturados o compuestos tensioactivos iónicos o bien compuestos de superficie límite activa iónicos.

45 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 con respecto 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.

50 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.

- 5 En la segunda etapa se realiza el aislamiento del sólido (es decir el precursor del catalizador) de la suspensión mediante técnicas conocidas, tal 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.

15 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 o bien 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 con 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 filtro y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

30 Además de los catalizadores de DMC usados preferentemente a base de hexacianocobaltato de cinc ( $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ ) pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención también otros catalizadores de 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 cinc y/o cobalto. Esto incluye en particular los denominados catalizadores de glutarato de cinc (descritos por ejemplo en M. H. Chisholm *et al.*, *Macromolecules* 2002, 35, 6494), los denominados catalizadores de diiminato de cinc (descritos por ejemplo en S. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284), 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 bimetálicos con ligandos macrocíclicos (descritos por ejemplo en M. R. Kemmer *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 931).

40 Los polietercarbonatopoliolos 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.

Los polietercarbonatopoliolos que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un contenido bajo en productos secundarios y pueden procesarse sin problemas, en particular mediante reacción con diisocianatos y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular para dar espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano se usan preferentemente polietercarbonatopoliolos que se basan en una sustancia iniciadora con funcionalidad H, que tiene una funcionalidad de al menos 2. Además, los polietercarbonatopoliolos 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 polietercarbonatopoliolos que van a usarse deben satisfacer ciertas propiedades de materia como por ejemplo peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

### **Ejemplos**

55 Materias primas:

Sustancias iniciadoras con funcionalidad H

Óxido de  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolipropileno; índice de OH = 260 mg de KOH/g; Arcol Polyol 1004 de la empresa Bayer MaterialScience AG

Óxido de alquileo  
Óxido de propileno (OP)

- 5 Catalizador de DMC  
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:

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

- 20 En el caso del agitador de entrada de gas usado en los ejemplos se trataba de un agitador de eje hueco, en el que se introducía el gas a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción que se encuentra en el reactor a presión. El cuerpo del agitador montado sobre el eje hueco presentaba cuatro brazos, tenía un diámetro de 35 mm y una altura de 14 mm. En cada extremo del brazo estaban montadas dos salidas de gas que presentaban un diámetro de 3 mm. Mediante la rotación del agitador, se generaba un vacío parcial de modo que se aspiraba el gas presente sobre la mezcla de reacción (CO<sub>2</sub> y eventualmente óxido de alquileo) y se introducía a través del eje hueco del agitador en la mezcla de reacción. La denominación "rpm" usada en los ejemplos en relación con el agitador de entrada de gas se refiere al número de revoluciones del agitador por minuto.

- 25 La reacción se siguió con ayuda de espectroscopía IR *in situ*. Para ello se usó una matriz FM de la empresa Bruker del tipo n.º 120200MX con una sonda de cabeza de diamante de 3 mm. A través de los datos de calibración de la sonda de cabeza de diamante, a partir de los espectros medidos con ayuda del software PEAXACT de la empresa S-PACT se calcularon los correspondientes perfiles de concentración de los componentes de reacción.

- 30 La proporción de CO<sub>2</sub> incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante ("CO<sub>2</sub> incorporado") así como la relación de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopoliol se determinaron por medio RMN-<sup>1</sup>H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; programa de pulsos zg30, tiempo de espera d1: 10 s, 64 barridos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado.

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

- 35 I1: 1,10 - 1,17 ppm: grupo metilo de las unidades de poliéter, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H,  
I2: 1,25 - 1,34 ppm: grupo metilo de las unidades de policarbonato, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H,  
40 I3: 1,45 - 1,48 ppm: grupo metilo del carbonato cíclico, la superficie de la resonancia corresponde a tres átomos de H,  
I4: 2,95 - 3,00 ppm: grupo CH de óxido de propileno libre, que no ha reaccionado, la superficie de la resonancia corresponde a un átomo de H.

- 45 Están indicadas la relación molar de la cantidad de carbonato de propileno cíclico con respecto a unidades de carbonato lineales en el polietercarbonatopoliol (selectividad g/e) y la relación molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (e/f).

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

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

$$g/e = I3 / I2 \quad \text{(VIII)}$$

- 50 Relación molar de grupos carbonato con respecto a grupos éter en el polietercarbonatopoliol (e/f):

$$e/f = I2 / I1 \quad \text{(IX)}$$

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

$$LC = \frac{0,33 * I2}{0,33 * I2 + I4 + 0,33 * I1} * 100 \quad (X)$$

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

$$LC' = \frac{0,33 * I2 * 102}{N} * 100\% \quad (XI)$$

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

$$N = I2 * 102 + I3 * 102 + I4 * 58 + 0,33 * I1 * 58 \quad (XII)$$

10 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO<sub>2</sub> (masa molar 44 g/mol) y de la de óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno.

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

$$CC' = \frac{I3 * 102}{N} * 100\% \quad (XIII)$$

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

15 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 CO<sub>2</sub>, y polietercarbonatopoliol, constituido por iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> en el polietercarbonatopoliol ("CO<sub>2</sub> 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.

20 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.

#### Ejemplo 1: Preparación de polietercarbonatopoliol con adición de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:

30 Etapa (α):

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador de DMC (18 mg) y sustancia iniciadora (óxido de α,ω-dihidroxipolipropileno; índice de OH = 260 mg de KOH/g; 21,75 g) y la suspensión se agitó durante 30 min a 130 °C en un vacío parcial (5 kPa absolutos) con conducción de argón (800 rpm).

35 Etapa (β):

La suspensión se solicitó entonces con 1.500 kPa de CO<sub>2</sub>, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura. Tras alcanzar de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificó óxido de propileno (OP, 2,2 g) con ayuda de una bomba de HPLC (3 ml/min). El inicio de la polimerización de OP se hizo notable mediante un aumento de la temperatura y mediante una caída de la presión (con respecto a la presión de partida tras la adición de OP). Tras la primera caída de presión se realizaron dos adiciones adicionales de OP (2,2 g; 3 ml/min).

40 Etapa (γ):

La mezcla de reacción se enfrió hasta 100 °C y durante la etapa (γ) se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO<sub>2</sub> con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificó con agitación (800 r/min) óxido de propileno (68 g) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min). El desarrollo de la reacción se siguió con ayuda de espectroscopía IR *in situ*. La concentración de OP se encontraba en este momento en 84,5 g/l.

Etapa ( $\delta$ ):

Tras finalizar la adición de OP se agitó a 100 °C y presión de reacción (1.500 kPa) durante otros 45 min (800 r/min). La concentración de OP había caído hasta este momento hasta 8,8 g/l. A continuación se dosificó componente K (0,01 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) disuelto en éster trietílico de ácido fosfórico ((EtO)<sub>3</sub>PO, 5,35 g) a la mezcla de reacción y se agitó la mezcla de reacción durante otras 12 h a 100 °C. La reacción se siguió durante este tiempo además con ayuda de espectroscopía IR *in situ*. Tras 12 h se finalizó la reacción mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO<sub>2</sub> incorporado en el polietercarbonatopoliol y la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal se determinaron por medio de espectroscopía de RMN-<sup>1</sup>H.

10 Concentración de OP 45 min tras finalizar la adición de OP con adición del componente K: 8,8 g/l

Proporción de CO <sub>2</sub> incorporado:	10,2 % en peso
e/f:	0,18
g/e:	0,11

**Ejemplo 2 (comparación): Preparación de polietercarbonatopoliol sin adición de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>:**Etapa ( $\alpha$ ):

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador de DMC (18 mg) y sustancia iniciadora (óxido de  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolipropileno; índice de OH = 260 mg de KOH/g; 21,75 g) y la suspensión se agitó durante 30 min a 130 °C en un vacío parcial (5 kPa absolutos) con conducción de argón (800 rpm).

Etapa ( $\beta$ ):

La suspensión se solicitó entonces con 1.500 kPa de CO<sub>2</sub>, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura. Tras alcanzar de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificó óxido de propileno (OP, 2,2 g) con ayuda de una bomba de HPLC (3 ml/min). El inicio de la polimerización de OP se hizo notable mediante un aumento de la temperatura y mediante una caída de la presión (con respecto a la presión de partida tras la adición de OP). Tras la primera caída de presión se realizaron dos adiciones adicionales de OP (2,2 g; 3 ml/min).

Etapa ( $\gamma$ ):

La mezcla de reacción se enfrió hasta 100 °C y durante las siguientes etapas se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO<sub>2</sub> con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificó con agitación (800 r/min) óxido de propileno (68 g) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min). El desarrollo de la reacción se siguió con ayuda de espectroscopía IR *in situ*.

Etapa ( $\delta$ ):

Tras finalizar la adición de OP se agitó a 100 °C y presión de reacción (1.500 kPa) durante otros 45 min (800 r/min). La concentración de OP había caído hasta este momento hasta 8,8 g/l. A continuación se agitó la mezcla de reacción durante otras 12 h a 100 °C. La reacción se siguió durante este tiempo además con ayuda de espectroscopía IR *in situ*. Tras 12 h se finalizó la reacción mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante. La proporción de CO<sub>2</sub> incorporado en el polietercarbonatopoliol y la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal se determinaron por medio de espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H.

Concentración de OP 45 min tras finalizar la adición de OP:	8,8 g/l
Proporción de CO <sub>2</sub> incorporado:	10,1 % en peso
e/f:	0,17
g/e:	0,16

**Ejemplo 3 (comparación): Preparación de polietercarbonatopoliol con adición de éster trietílico de ácido fosfórico ((EtO)<sub>3</sub>PO):**Etapa ( $\alpha$ ):

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador de DMC (18 mg) y sustancia iniciadora (óxido de  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolipropileno; índice de OH = 260 mg de KOH/g; 21,75

g) y la suspensión se agitó durante 30 min a 130 °C en un vacío parcial (5 kPa absolutos) con conducción de argón (800 rpm).

Etapa ( $\beta$ ):

- 5 La suspensión se solicitó entonces con 1.500 kPa de CO<sub>2</sub>, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura. Tras alcanzar de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificó óxido de propileno (OP, 2,2 g) con ayuda de una bomba de HPLC (3 ml/min). El inicio de la polimerización de OP se hizo notable mediante un aumento de la temperatura y mediante una caída de la presión (con respecto a la presión de partida tras la adición de OP). Tras la primera caída de presión se realizaron dos adiciones adicionales de OP (2,2 g; 3 ml/min).

Etapa ( $\gamma$ ):

- 10 La mezcla de reacción se enfrió hasta 100 °C y durante las siguientes reacciones se mantuvo la presión en el reactor a presión mediante dosificación posterior de CO<sub>2</sub> con ayuda de un regulador de flujo másico en 1.500 kPa. Se dosificó con agitación (800 r/min) óxido de propileno (68 g) a través de una bomba de HPLC (1 ml/min). El desarrollo de la reacción se siguió con ayuda de espectroscopía IR *in situ*.

Etapa ( $\delta$ ):

- 15 Tras finalizar la adición de OP se agitó a 100 °C y presión de reacción (1.500 kPa) durante otros 45 min (800 r/min). La concentración de OP había caído hasta este momento hasta 8,8 g/l. A continuación se dosificó (EtO)<sub>3</sub>PO (5,35 g) a la mezcla de reacción y se agitó la mezcla de reacción durante otras 12 h a 100 °C. La reacción se siguió durante este tiempo además con ayuda de espectroscopía IR *in situ*. Tras 12 h se finalizó la reacción mediante enfriamiento del reactor a presión en un baño de hielo, se descargó la sobrepresión y se analizó el producto resultante.
- 20 La proporción de CO<sub>2</sub> incorporado en el polietercarbonatopoliol y la relación de carbonato cíclico con respecto a lineal se determinaron por medio espectroscopía RMN-<sup>1</sup>H.

Concentración de OP 45 min tras finalizar la adición de OP:	8,8 g/l
Proporción de CO <sub>2</sub> incorporado:	10,0 % en peso
e/f:	0,17
g/e:	0,15

**Ejemplo 4 (comparación): Preparación de polietercarbonatopoliol con adición de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y (EtO)<sub>3</sub>PO en la etapa ( $\alpha$ ):**

- 25 Etapa ( $\alpha$ ):

En un reactor a presión de 300 ml equipado con un agitador de entrada de gas se dispuso una mezcla de catalizador de DMC (18 mg), sustancia iniciadora (óxido de  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolipropileno; 435 g/mol; 21,75 g) y componente K (0,01 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) disuelto en éster trietilico de ácido fosfórico (EtO)<sub>3</sub>PO, 5,35 g) y la suspensión se agitó durante 30 min a 130 °C en un vacío parcial (5 kPa absolutos) con conducción de argón (800 rpm).

- 30 Etapa ( $\beta$ ):

La suspensión se solicitó entonces con 1.500 kPa de CO<sub>2</sub>, pudiéndose observar una ligera caída de la temperatura. Tras alcanzar de nuevo una temperatura de 130 °C se dosificó óxido de propileno (OP, 2,2 g) con ayuda de una bomba de HPLC (3 ml/min).

- 35 No se observó ni un aumento de la temperatura ni una caída de la presión (con respecto a la presión de partida tras la adición de OP).

La espectroscopía IR *in situ* mostró un aumento de la concentración de óxido de propileno durante la etapa ( $\beta$ ). También tras 2 h se observó la elevada concentración de óxido de propileno. No tuvo lugar ninguna reacción de óxido de propileno (ninguna reacción).

**Tabla 1:** Resumen de los resultados

Ejemplo	Momento de adición del componente K	Cantidad del componente K (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) [ppm] <sup>a)</sup>	Relación de carbonato cíclico / lineal [g/e]	Proporción de CO <sub>2</sub> incorporado [% en peso]
1	En la etapa ( $\delta$ ): 45 min tras finalizar la adición de OP con [OP] = 8,8 g/l	100	0,11	10,2

(continuación)

Ejemplo	Momento de adición del componente K	Cantidad del componente K (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) [ppm] <sup>a)</sup>	Relación de carbonato cíclico / lineal [g/e]	Proporción de CO <sub>2</sub> incorporado [% en peso]
2 (comp.)	-	0	0,16	10,1
3 (comp.)	-	0	0,15	10,0
4 (comp.)	En la etapa ( $\alpha$ )	100	Ninguna reacción	
a) La cantidad indicada de componente K se refiere al contenido (ppm) en la mezcla de reacción. [OP] Concentración de óxido de propileno comp. = ejemplo de comparación				

5 Una comparación de los resultados del ejemplo 1 y ejemplo de comparación 2 demuestra que en el caso de una adición de acuerdo con la invención de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se obtiene una relación más baja de carbonato de propileno cíclico con respecto a carbonato lineal con contenido en CO<sub>2</sub> comparable del polietercarbonatopoliol obtenido (ejemplo 1) que sin adición de componente K (ejemplo de comparación 2). El ejemplo de comparación 3 muestra que la adición de (EtO)<sub>3</sub>PO no tiene ninguna influencia sobre la formación de carbonato de propileno cíclico. El ejemplo de comparación 4 demuestra que el caso de una adición de componente K en la etapa del secado (etapa ( $\alpha$ )) no muestra el catalizador de DMC ninguna actividad en la copolimerización.

10

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliol mediante adición de óxidos de alquileo y dióxido de carbono a sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) o en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto, en el que
- 5       (γ) se adicionan óxido de alquileo y dióxido de carbono a sustancia iniciadora con funcionalidad H en un reactor en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble o en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales cinc y/o cobalto, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol y en el que
- 10       (δ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) permanece en el reactor o se transfiere de manera continua a un reactor secundario, en el que en cada caso en el curso de una reacción secundaria se reduce el contenido en óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción,
- caracterizado porque** durante la reacción secundaria se añade un componente K, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto que contiene un grupo de fósforo-oxígeno-hidrógeno.
- 15       2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente K se añade durante la reacción secundaria con un contenido en óxido de alquileo libre de 0,1 g/l a 10 g/l, preferentemente de 1 g/l a 10 g/l, de manera especialmente preferente de 5 g/l a 10 g/l de óxido de alquileo.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el componente K se usa durante la reacción secundaria en una cantidad de 5 ppm a 1000 ppm, con respecto a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ).
- 20       4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que antes de la etapa (γ) (β) para la activación se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo usada en la activación y copolimerización) de óxido de alquileo a una mezcla de sustancia iniciadora con funcionalidad H y catalizador de DMC o a una mezcla de agente de suspensión y catalizador de DMC, en el que esta adición de la cantidad parcial de óxido de alquileo puede realizarse eventualmente en presencia de CO<sub>2</sub>, y en el que entonces se espera en cada caso el pico de temperatura ("hotspot") que se produce debido a la reacción
- 25       química exotérmica siguiente y/o una caída de la presión en el reactor, y en el que la etapa (β) para la activación puede realizarse también varias veces.
- 30       5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en una primera etapa (α) se dispone la sustancia iniciadora con funcionalidad H o un agente de suspensión y se separan eventualmente agua y/u otros compuestos volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), en el que se añade el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o al agente de suspensión antes o tras el secado.
- 35       6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (γ) se dosifican óxido de alquileo, sustancia iniciadora con funcionalidad H y catalizador de DMC durante la reacción de manera continua en el reactor en presencia de dióxido de carbono y se separa la mezcla de reacción resultante de manera continua del reactor.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por
- 40       ácido fosfórico,  
ésteres mono- y dialquílicos de ácido fosfórico,  
ésteres mono- y diarílicos de ácido fosfórico,  
ésteres mono-, y dialcarílicos de ácido fosfórico,
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,
- 45       ácido fosfónico,  
ésteres monoalquílicos de ácido fosfónico,  
ésteres monoarílicos de ácido fosfónico,  
ésteres monoalcarílicos de ácido fosfónico,  
ácido fosforoso,  
ésteres mono- y dialquílicos de ácido fosforoso,  
ésteres mono- y diarílicos de ácido fosforoso,
- 50       ésteres mono- y dialcarílicos de ácido fosforoso,  
ácido fosfínico.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que está constituido por ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido fosfínico.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente K es ácido fosfórico.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona 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 funcionalidad de 2 a 3 y polieterpoliolios con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3.
- 5
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en la etapa ( $\delta$ ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ) se transfiere de manera continua a un reactor secundario, en el que el reactor secundario es un reactor tubular.
- 10
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que en la etapa ( $\delta$ ) se dosifica el componente K en la segunda mitad del recorrido que recorre la mezcla de reacción en el reactor tubular.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en la etapa ( $\delta$ ) se reduce en el curso de una reacción secundaria el contenido en óxido de alquileo libre hasta menos de 0,5 g/l en la mezcla de reacción.
- 15
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el componente K se usa durante la reacción secundaria en una cantidad de 10 ppm a 500 ppm, con respecto a la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ).
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el componente K se usa durante la reacción secundaria en una cantidad de 20 a 200 ppm, con respecto a la mezcla de reacción obtenida en la etapa ( $\gamma$ ).