

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 400**

51 Int. Cl.:

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/32 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2007 E 10184387 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 2287226**

54 Título: **Poliolos de poliéter carbonato fabricados a través de catálisis de cianuro de metal doble (CMD)**

30 Prioridad:

24.07.2006 US 491680

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

16.10.2019

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**HAIDER, KARL W.;
MCDANIEL, KENNETH G.;
HAYES, JOHN E. DR. y
SHEN, JIANZHONG**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 727 400 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

Poliolos de poliéter carbonato fabricados a través de catálisis de cianuro de metal doble (CMD)

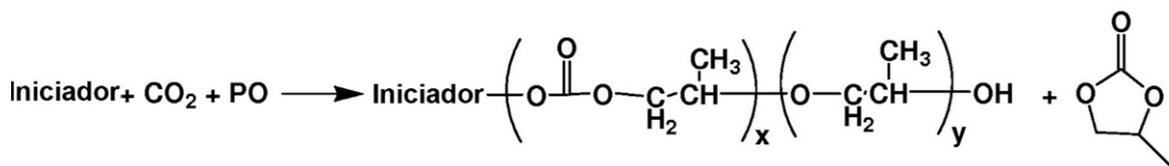
Esta Solicitud es una solicitud divisional del documento WO-A-2008013731. Una segunda solicitud divisional del documento WO-A-2008013731 es el documento EP-A-2 239 291.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general a componentes de producción de poliuretano y más específicamente a poliolos de poliéter carbonato que se fabrican a partir de un óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD).

Antecedentes de la invención

10 La formación de copolímeros de óxido de propileno-dióxido de carbono (PO-CO₂) se ha investigado ampliamente evaluándose un número de catalizadores para la producción de estos materiales. El mayor avance del trabajo hasta la fecha ha sido proporcionar un procedimiento para convertir un gas de invernadero en un producto útil. El éxito de estos estudios se ha limitado porque la mayoría de los catalizadores requiere tiempos de reacción relativamente largos y altas cargas de catalizador. Los catalizadores de cianuro de metal doble muestran el mayor potencial debido a los
15 altos rendimientos y las velocidades de reacción relativamente rápidas que son características de tales catalizadores. Una desventaja del uso de los catalizadores de CMD es la producción de policarbonatos de poliéster mixtos en lugar de monómeros alternantes de policarbonatos puros. Otra desventaja es que los catalizadores de CMD también producen cantidades significativas de subproductos de carbonatos de alquileo cíclicos (de acuerdo con la siguiente ecuación).



20 Esta formación de cantidades más pequeñas de subproducto de carbonato de alquileo se ha mostrado en varias patentes y publicaciones. La cantidad de carbonato cíclico no se da en muchas de esas patentes, por lo que es necesario realizar algunas suposiciones basándose en la similitud de los catalizadores para los que se informan los datos.

25 Por ejemplo, Kuyper y col., en la en la patente de EE.UU. N.º 4.826.953, desvelan el uso de catalizadores de CMD para la producción de poliéter policarbonatos usando complejos basados en hexacianocobaltatos de cinc con glima como el ligando. En la patente '953, Kuyper y col. no listaron la cantidad de carbonato cíclico producida, pero basándose en los datos de la Tabla 1 de la patente '953, las cantidades calculadas de carbonato cíclico parecen variar de aproximadamente el 13 % a aproximadamente el 31 % (véase la tabla a continuación).

30 **Datos basados en la Tabla 1 de la Patente de EE.UU. N.º 4826953***

Ejecución	Producto	Poliol	Carbonato cíclico	Carbonato cíclico (%)
1	1627,8	1419,4	208,4	13
2	1694,2	1352	342,2	20
3	1781,5	1234,6	546,9	31
4	1732,8	1297,9	434,9	25
5	1782,9	1260,5	522,4	29
6	1772,3	1345,2	427,1	24
7	1777,3	1317,1	460,2	26

*Supone que el carbonato de propileno formado es la diferencia entre el rendimiento del producto y el rendimiento de poliol como se analiza en el mismo en la col. 6, línea 62.

35 La formación de los carbonatos cíclicos reduce los rendimientos y puede aumentar los costes del procedimiento debido a la pérdida de materia prima y los esfuerzos de procesamiento necesarios para retirar los carbonatos de alquileo cíclicos. Como están advertidos aquellos expertos en la materia, si se deja que los carbonatos cíclicos se mantengan en el producto y el carbonato lineal se convierte en poliuretano, los carbonatos cíclicos actúan como plastificantes y modifican las propiedades del producto. Los catalizadores usados en la patente '953 eran a base de hexacianocobaltato de cinc complejado con glima y estos catalizadores se usaron junto con diversas sales tales como sulfato de cinc para aumentar la reactividad del catalizador. Estos catalizadores tienen estructuras cristalinas (Véase, Kuyper y Boxhorn, Journal of Catalysis, 105, pp 163-174 (1987)).

40 La Patente de EE.UU. N.º 4.500.704 de Kruper, Jr., y col., enseña el uso de catalizadores de CMD para producir polímeros basados en óxidos de alquileo y dióxido de carbono como se da en la tabla a continuación. Las cantidades

de carbonatos cíclicos varían del 12 % al 64 % excepto por el óxido de cis-ciclohexeno que no forma carbonato cíclico. La carencia de formación del carbonato cíclico de la reacción de óxido de cis-ciclohexeno y dióxido de carbono puede relacionarse con factores estéricos en la formación de este producto bicíclico y no se cree que refleje los productos obtenidos con otros óxidos de alquileo. Los catalizadores usados en la patente '704 son complejos de glima-hexacianocobaltato de cinc que se sabe por aquellos expertos en la materia que tienen estructuras cristalinas.

Datos tomados de la Patente de EE.UU. 4.500.704 (véase la Tabla 1)

<i>Ej.</i>	<i>Oxirano</i>	<i>Rxn. Temp. (°C)</i>	<i>Rxn. Tiempo (h)</i>	<i>Conversión (%)</i>	<i>Copolímero (%)</i>	<i>Carbonato cíclico (%)</i>	<i>Poliéster (%)</i>
2	Óxido de propileno	35	48	71	76	18	6
3	óxido de etileno	30	84	31	50	40	10
4	óxido de 1-butileno	35	48	38	71	17	12
5	Óxido de propileno	25	84	65	85	12	3
6	Óxido de propileno	40	48	64	66	26	8
7	Óxido de propileno	80	24	55	0	64	36
8	óxido de cis-ciclohexeno	90	24	30	100	0	0

Hinz y col., en la en la patente de EE.UU. N.º 6.762.278, enseñan el uso de catalizadores de CMD cristalinos que tienen estructuras con forma de plaqueta que cuentan más del 30 % de las partículas. La mejora de Hinz y col. recae en el uso de poliéster policarbonatos que tienen polidispersidades más estrechas que se obtienen con otros catalizadores incluso cuando es usa alcohol t-butílico (TBA) como un ligando catalizador. Como puede apreciarse por referencia a la tabla a continuación, los catalizadores comparativos en la patente '278 muestran polidispersidades mayores de 2,37. Los poliéster policarbonatos de los ejemplos de la invención de la patente '278 de Hinz y col. tienen polidispersidades de menos de 1,8. La formación de carbonato de propileno se analiza en algunos de los ejemplos de la patente '278; sin embargo, no se dan las cantidades.

Datos tomados de la Patente de EE.UU. N.º 6.762.278*

<i>Ejemplos comparativos</i>	<i>Polidispersidad</i>		<i>Ejemplos de la invención</i>	<i>Polidispersidad</i>
1	2,99		1	1,63
2	2,53		2	1,69
3	3,85		3	1,73
4	2,37		4	1,62
5	3,36		5	1,16
6	5,52		6	1,26
			7	1,39
			8	1,46
			9	1,58

*Datos de los ejemplos 1-9.

En el documento WO 2006/103214 A1 se desvela un procedimiento para preparar polioles de polietercarbonato en el que un iniciador H-funcional, un óxido de alquileo y dióxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de CMD. El documento WO 2006/103214 A1 se refiere para el catalizador de CMD a la Patente de EE.UU. 6.762.278 y al documento WO 99/16775 A1. El catalizador de CMD usado en el documento WO 2006/103214 A1 se prepara de forma similar a los catalizadores de CMD cristalinos de la patente '278 y el documento WO 99/16775 A1. No se desvelan las cantidades de carbonato cíclico como sub-productos.

S. Chen y col. informan del uso de varios catalizadores de CMD para preparar poliéster policarbonatos y encuentran contenidos de carbonato cíclico que varían de aproximadamente el 13 % a aproximadamente el 17 % (Véase, la Tabla 4 de S Chen y col., J. Polymer, 45(19) 6519-6524, (2004)). Las cantidades de carbonato de propileno son de acuerdo con los intervalos informados en las Patentes de EE.UU. N.º 4.500.704 y 4.826.953. Aunque los autores no informan si los catalizadores que usaron tuvieron estructuras cristalinas o amorfas, se acepta generalmente por aquellos expertos en la materia que las modificadas con glima (1,2-dimetoxietano) tienen una estructura cristalina y que todos los catalizadores usados en el estudio de Chen dieron carbonatos cíclicos en el mismo intervalo.

Datos tomados de S. Chen y col.*

Agente complejante	Carbonato cíclico (%)
1,2-Dimetoxietano	13,1
2-Metoxi Etanol	12,5
1-Metoxi-2-Propanol	14,6
THF	16,2
PPG 1000	15,6
t-Butanol	14,2
Ninguno	16,5
* Datos de la Tabla 3 de S. Chen y col. Véase la Tabla 1 de Chen y col. para datos adicionales.	

La Patente de EE.UU. N.º 6.713.599, de Hinz y col., enseña la adición de un agente de transferencia de cadena estéricamente impedido capaz de protonar el polioliol para reducir la cantidad de la cola de alto peso molecular en un procedimiento de producción de polioliol catalizado por CMD. La invención de Hinz y col., patente '599, también parece mejorar la polidispersidad.

5

Datos tomados de la Patente de EE.UU. N.º 6.713.599

Ejemplo	Polidispersidad	Aditivo
1	1,31	TBA
2	1,36	TBA
3	1,41	2,4,6-tri-t-butil fenol
4	1,39	fenol
5	1,47	catecol
6	1,54	ácido di-t-butilbenzoico
Comparativo 1	1,73	ninguno
Comparativo 2	1,99	dipropilenglicol
Comparativo 3*	1,12	difluorofenol
Comparativo 4*	1,11	agua
Comparativo 5	2,12	Catalizador bajo
Comparativo 6	1,59	Catalizador escaso
*Ejecución desactivada		

Sin embargo, una desventaja de la patente '599 de Hinz y col. cae en la necesidad de añadir un iniciador monofuncional. Como saben aquellos expertos en la materia, los materiales monofuncionales provocan el deterioro en las propiedades poliméricas cuando esos materiales se convierten en poliuretanos.

10 El documento WO 03/029240 A1 desvela la reacción de un óxido de alquileno con dióxido de carbono en presencia de un catalizador de CMD. Se desvela que el catalizador de CMD puede ser amorfo o cristalino. La mejora del documento WO 03/029240 A1 es la preparación de carbonato de alquileno sin el uso de disolventes y catalizadores halogenados. Sin embargo, no se desvela molécula de partida y no se obtiene poliéter carbonato de polioliol.

15 En la Patente de EE.UU. N.º 5.777.177 se desvela un procedimiento para preparar polioles de poliéter en el que un iniciador S_i se carga inicialmente y un iniciador S_c se añade continuamente al reactor. Al menos un 2 % en eq. del iniciador total usado se añade continuamente. Una ventaja del procedimiento desvelado en la patente '177 es la posibilidad de usar polioles de bajo peso molecular como iniciador para polioles de poliéter.

20 Por lo tanto, continúa existiendo una necesidad en la técnica de polioles de poliéter carbonato que contienen un menor nivel de sub-productos de carbonato cíclico que el que se puede lograr mediante los procedimientos actualmente conocidos en la técnica.

Sumario de la invención

25 En consecuencia, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un polioliol de polietercarbonato que comprende: copolimerizar una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 0,069 MPa a 13,79 MPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el procedimiento comprende una cantidad de un Iniciador (S_c) continuamente añadido y un iniciador (S_i) inicialmente cargado; en el que el S_c comprende al menos un 2 % en eq. del iniciador total usado; y en el que el óxido de alquileno y el S_c se añaden continuamente a la reacción durante la copolimerización y en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de sub-producto carbonato cíclico al carbonato total es menos de 0,3 y en el que los porcentajes en peso son a base del peso del polioliol. Debido al nivel disminuido de carbonatos cíclicos, los polioles de poliéter carbonato de la invención pueden encontrar uso en la producción de espumas de poliuretano, elastómeros, revestimientos, sellantes y adhesivos con propiedades

30

mejoradas, tales como compatibilidad con un agente de soplado de dióxido de carbono y resistencia al fuego.

Estas y otras ventajas y beneficios de la presente invención serán evidentes a partir de la Descripción Detallada de la Invención a continuación en el presente documento.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se describirá ahora para fines de ilustración y no de limitación. Excepto en los ejemplos de funcionamiento o cuando se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades, porcentajes, números de OH, funcionalidades, etc., en la memoria descriptiva, deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Los pesos equivalentes y los pesos moleculares dados en el presente documento en Daltons (Da) son pesos equivalentes promedio en número y pesos moleculares promedio en número respectivamente, salvo que se indique lo contrario.

10 La presente invención proporciona un procedimiento para la producción de un polioliol de polietercarbonato que comprende: copolimerizar una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 0,069 MPa a 13,79 MPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el procedimiento comprende una cantidad de un Iniciador (S_c) continuamente añadido y un iniciador (S_i) inicialmente cargado; en el que el S_c comprende al menos un 2 % en eq. del iniciador total usado; y en el que el óxido de alquileno y el S_c se añaden continuamente a la reacción durante la copolimerización y en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de subproducto carbonato cíclico al carbonato total es menos de 0,3 y en el que los porcentajes en peso son a base del peso del polioliol.

15 20 Los presentes inventores han descubierto que usando un catalizador de cianuro de metal doble no cristalino y controlando la presión de dióxido de carbono y la temperatura de la reacción permite la producción de polioles de poliéter carbonato que tienen la incorporación de dióxido de carbono con niveles muy bajos de sub-productos de carbonato cíclico. Los polioles de poliéter carbonato de la presente invención tienen preferentemente una incorporación de dióxido de carbono del 1 % en peso al 40 % en peso, más preferentemente del 1 % en peso al 20 % en peso, a base del peso del polioliol. De esta manera, los polioles de poliéter carbonato de la invención pueden proporcionar compatibilidad con un agente de soplado de dióxido de carbono y resistencia al fuego potenciadas en espumas de poliuretano fabricadas con estos polioles.

25 30 La presión de dióxido de carbono en el procedimiento de la invención varía de 0,069 MPa a 13,79 MPa, más preferentemente de 0,276 MPa a 1,034 MPa. La temperatura de reacción en el procedimiento de la invención puede variar de 50 °C a 190 °C, más preferentemente de 60 °C a 140 °C.

35 Los catalizadores de cianuro de metal doble (CMD) preferidos son aquellos que exhiben un carácter no cristalino (amorfo) tales como se desvelan en las Patentes de EE.UU. N.º 5.482.908 y 5.783.513. Estos catalizadores muestran mejoras significativas sobre los catalizadores previamente estudiados debido a que las cantidades del sub-producto de carbonatos cíclicos son menores. De esta manera, hay una clara ventaja de usar catalizadores de CMD no cristalinos para la producción de estos policarbonatos, debido a las menores cantidades de carbonato de propileno producidas que los catalizadores y los procedimientos en las Patentes de EE.UU. N.º 4.500.704 y 4.826.953.

40 Los catalizadores desvelados en las Patentes de EE.UU. N.º 5.482.908 y 5.783.513 difieren de otros catalizadores de CMD porque estos catalizadores muestran una morfología no cristalina. Además, estos catalizadores se basan en una combinación de ligandos, tales como alcohol t-butílico y un ligando polidentado (polioliol de óxido de polipropileno). Parece que la polidispersidad de los policarbonatos de la invención está relacionada con la cantidad de dióxido de carbono en el polímero, aumentando la polidispersidad con la cantidad de dióxido de carbono en el polímero.

45 La concentración de catalizador de CMD en el procedimiento de la invención se elige para asegurar un buen control de la reacción de polioxiálquilación bajo las condiciones de reacción dadas. La concentración del catalizador está preferentemente en el intervalo del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 0,0024 % en peso al 0,1 % en peso, lo más preferentemente en el intervalo del 0,0025 al 0,06 % en peso, sobre la base del peso del polioliol producido. El catalizador de CMD no cristalino puede estar presente en una cantidad que varía entre cualquier combinación de estos valores, inclusive los valores enumerados.

50 Los compuestos de partida o iniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, monoles C_1 - C_{30} , etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, 2,3 butanodiol, 1,6 hexanodiol, agua, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritrol, α -metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexandimetanol, hidroquinona, resorcinol y similares. También pueden utilizarse mezclas de iniciadores monoméricos o sus oligómeros oxialquilados. Los compuestos iniciadores preferidos son los oligómeros oxialquilados de etilenglicol, propilenglicol, glicerina o trimetilolpropano.

55 El iniciador en la presente invención puede cargarse al reactor antes de la adición de óxido de alquileno o añadirse continuamente durante la oxialquilación en la adición continua del procedimiento de partida como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 5.777.177.

5 Los óxidos de alquileo útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2- y 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno y los óxidos de alquileo superiores tales como los óxidos de α -alquileo C₅-C₃₀. El óxido de propileno solo o mezclas de óxido de propileno con óxido de etileno, lo más preferentemente a una relación de 90:10, se prefieren particularmente para su uso en la presente invención. Otros óxidos de alquileo mezclados con óxido de propileno también pueden resultar útiles en los procedimientos de la invención.

10 Igualmente pueden usarse otros monómeros polimerizables, por ejemplo, anhídridos policarboxílicos (anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido piromelítico, anhídrido metilendometilen tetrahidroftálico, anhídrido endometilen tetrahidroftálico, anhídrido cloréndico y anhídrido maleico), lactonas y otros monómeros como se desvelan en las Patentes de EE.UU. N.º 3.404.109; 5.145.883; y 3.538.043.

Los polioles de poliéter carbonato de la invención pueden hacerse reaccionar con uno o más poliisocianatos para producir espumas de poliuretano, elastómeros, revestimientos, sellantes y adhesivos, como saben aquellos expertos en la materia.

Ejemplos

15 La presente invención se ilustra adicionalmente, pero no ha de limitarse, por los siguientes ejemplos. En los ejemplos a continuación, los polioles de poliéter carbonato se fabricaron típicamente como sigue: un triol polioxipropilado iniciado por glicerina de peso molecular de 700 Da nominales (350 g) y la cantidad de catalizador de CMD no cristalino, fabricado de acuerdo con la Patente de EE.UU. N.º 5.482.908 listada a continuación en las tablas se cargaron a un reactor de polioli. La mezcla se calentó a 130 °C y se extrajo al vacío con nitrógeno durante 20 minutos. Inmediatamente antes de que la reacción empezara, la presión se redujo a 689 Pa y se añadieron 53 g de óxido de propileno (OP) para activar el catalizador. Después de que la presión alcanzara la mitad de la presión inicial, la temperatura del reactor se ajustó como se da a continuación en las tablas (90 a 150 °C) y se suministró dióxido de carbono al reactor usando un regulador de presión. Se suministró óxido de propileno (1098 g) durante el tiempo dado a continuación en las tablas. Al final del suministro de OP, la mezcla de reacción se dejó "cocinar al aire libre" durante 20 minutos. El producto de reacción se drenó del reactor siguiendo purga de nitrógeno y vacío.

Ejemplos C1 a 6

30 Como puede apreciarse por referencia a la Tabla I a continuación, los valores de viscosidad para los trioles de 3.000 Da son comparables a todo el triol de OP fabricado en el ejemplo C1. Sin embargo, cuando se añaden cantidades significativas de CO₂ al polioli, la viscosidad tiende a aumentarse. Debido a que el CO₂ puede reducir la actividad de los catalizadores de CMD, se necesita más catalizador para mantener la misma actividad.

Ejemplos 7 a 19

La Tabla II a continuación demuestra los efectos de la temperatura, la cantidad del catalizador y la presión de dióxido de carbono en la incorporación del dióxido de carbono en los poliéteres.

Tabla I

Ej. N.º	Catalizador (ppm)	CO ₂ en MPa	Temp. de Reacción (°C)	Tiempo de suministro de OP (h)	Insaturación	Cola de APM (100k)	n.º de OH	Viscosidad (cSt)	PDI
C1	50	0,552	100	3	0,0033	6003	55,2	3406	2,25
2	50	0,345	130	3	0,0047	161	57	621	1,11
3	50	0,552	130	3	0,0048	140	56,8	685	1,12
4	50	0,827	130	3	0,0048	152	55,6	766	1,17
5	100	0,552	100	3	0,0039	282	53,5	1190	1,26
6	100	0,552	100	6	0,0036	153	54	1071	1,18

35

Tabla II

Ej. N.º	Temp. de reacción (°C)	CO ₂ en MPa	Catalizador (ppm)	RPM	Tiempo de suministro de OP (h)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico/Total (%)	n.º de OH	Viscosidad (cSt)	PDI
7	90	0,276	30	200	6	2,35	0,00	0,0	55,5	816	1,18
8	90	0,276	30	600	2	2,96	0,07	2,3	55,7	1034	1,49
9	90	0,276	200	200	2	1,23	0,00	0,0	55,8	706	1,13
10	90	0,276	200	600	6	4,23	0,65	13,3	55,7	732	
11	100	0,552	100	600	6	9,34	1,52	14,0	53,2	1068	1,06
12	100	0,689	100	600	5	15,40	2,11	12,05	45,8	4268	
13	120	0,483	100	400	3	3,76	1,20	24,2	55,9	671	1,04
14	130	0,276	200	600	6	5,69	0,91	13,8	52,8	840	1,03
15	130	0,483	100	400	3	1,87	0,20	9,7	55,5	672	1,15
16	130	0,483	100	400	3,5	1,60	0,19	10,6	55,8	605	1,09
17	150	0,276	30	200	2	0,52	0,00	0,0	57,1	811	1,33
18	150	0,276	200	600	2	0,28	0,30	51,7	57,9	538	1,02
19	150	0,345	30	200	1	0,24	0,00	0,0	57,9	595	1,1

Ejemplos 20 a 22

Se examinó el efecto de la velocidad de mezcla y los resultados se resumen en la Tabla III a continuación. Sorprendentemente, la cantidad de carbonato cíclico se mantiene baja incluso a los altos niveles de incorporación de carbonato lineal en el poliol.

5 **Ejemplos 23 a C26**

Se examinó el efecto del tipo de catalizador de CMD. La Tabla IV a continuación da las cantidades de carbonato cíclico formado usando tres catalizadores diferentes. Los Ejemplos 23, 24 y 25 usaron catalizadores no cristalinos fabricados de acuerdo con la Patente de EE.UU. N.º 5.482.908 y el Ejemplo C26 (glima) usó un catalizador cristalino. El Ejemplo 23 empleó un catalizador de CMD modificado con TBA y ácido cólico.

10

Tabla III

Ej. N.º	RPM	CO ₂ en MPa	Temp. de Reacción (°C)	Catalizador (ppm)	Tiempo de suministro de OP (h)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico/Total (%)	n.º de OH	Viscosidad (cSt)	PDI
20	600	0,827	90	200	2	16,81	1,88	10,1	51	2381	1,31
21	600	0,827	90	200	2	17,26	1,84	9,6	50,9	2531	1,24
22	1200	0,827	90	200	2	16,06	1,55	8,9	49	2499	1,36

Tabla IV

Ej. N.º	Morfología del catalizador	Catalizador (ppm)	CO ₂ en MPa	Temp. de Reacción (°C)	Carbonato lineal (%)	Carbonato cíclico (%)	Carbonato cíclico/Total (%)	n.º de OH	PDI
23	no cristalino	200	0,827	90	16,8	2,2	11,6	50,3	1,6
24	no cristalino	200	0,827	90	17,3	1,8	9,4	50,9	1,2
25	no cristalino	200	0,827	90	16,8	1,9	10,1	51	1,3
C26	Glima	500	0,827	90	7,8	6,6	45,8	54,9	

El ámbito de la invención ha de medirse por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un polioliol de polietercarbonato que comprende:
 - 5 copolimerizar una molécula de partida con dióxido de carbono, a una presión que varía de 0,069 MPa a 13,79 MPa y un óxido de alquileno, a una temperatura que varía de 50 °C a 190 °C y en presencia del 0,001 % en peso al 0,2 % en peso de un catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino, en el que el procedimiento comprende una cantidad de un Iniciador (S_c) continuamente añadido y un iniciador (S_i) inicialmente cargado;
 - 10 en el que el S_c comprende al menos un 2 % en eq. del iniciador total usado;
 - y en el que el óxido de alquileno y el S_c se añaden continuamente a la reacción durante la copolimerización y en el que el polioliol tiene un contenido de dióxido de carbono incorporado del 1 % en peso al 40 % en peso, en el que la relación de sub-producto carbonato cíclico al carbonato total es menos de 0,3 y en el que los porcentajes en peso son a base del peso del polioliol.
 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula de partida se elige de monoles C_1 - C_{30} , etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,3 propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,2 butanodiol, 1,3 butanodiol, 2,3 butanodiol, 1,6 hexanodiol, agua, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, α -metilglucósido, sorbitol, manitol, hidroximetilglucósido, hidroxipropilglucósido, sacarosa, 1,4-ciclohexanodiol, ciclohexandimetanol, hidroquinona, resorcinol y alcoxilatos de los mismos.
 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula de partida se elige de oligómeros alcoxilados de etilenglicol, propilenglicol, glicerina y trimetilolpropano.
 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la molécula de partida se añade antes del óxido de alquileno.
 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno se elige de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno, óxidos de α -alquileno C_5 - C_{30} , anhídridos policarboxílicos y lactonas y mezclas de los mismos.
 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el óxido de alquileno es óxido de propileno.
 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de cianuro de metal doble (CMD) no cristalino es un hexacianocobaltato de cinc.
 8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión de dióxido de carbono varía de 0,276 MPa a 1,034 MPa.
 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura varía de 60 °C a 140 °C.