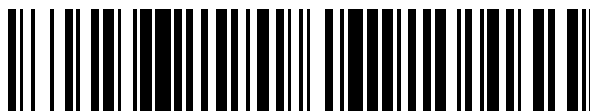


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 648**

51 Int. Cl.:

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 27/26 (2006.01)

C08G 59/68 (2006.01)

C08G 65/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2012 PCT/EP2012/056077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2012 WO12136658**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2012 E 12712277 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 2694210**

54 Título: **Catalizador para la polimerización de un epóxido y para la copolimerización de epóxido con dióxido de carbono**

30 Prioridad:

04.04.2011 DE 102011006730

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

28.10.2019

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**ZANDER, LARS;
KUNZE, CHRISTIANE;
KLEIN, JOHANN;
PAETZOLD, ECKHARD;
MARQUARDT, MARION y
KRAGL, UDO**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

Observaciones :

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

ES 2 728 648 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

Catalizador para la polimerización de un epóxido y para la copolimerización de epóxido con dióxido de carbono

5 La presente invención se encuentra en el campo de los catalizadores tal como se usan, por ejemplo, en procedimientos para la preparación de polímeros. La invención se refiere principalmente a catalizadores a base de compuestos de cianuro de metal doble y proponen un nuevo catalizador de este tipo.

10 Los compuestos complejos de cianuro de metal doble (compuestos complejos de DMC) son conocidos fundamentalmente como catalizadores, por ejemplo, para la polimerización de epóxidos. Pueden prepararse poliéteres que se caracterizan por una distribución particularmente estrecha de masas moleculares, una masa molecular promedio alta y por un muy bajo número de enlaces dobles en los extremos de las cadenas poliméricas, usando catalizadores de este tipo. Sin embargo, los catalizadores de DMC también pueden emplearse para la preparación de otros polímeros, por ejemplo, de poliésteres.

15 Existe un interés creciente en procedimientos para la conversión catalítica de epóxidos y dióxido de carbono en copolímeros que se utilizan como compuestos de partida para espumas, pegamentos, materiales composite, fibras y componentes de fibras, películas, membranas o componentes de membranas y resinas. Procedimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en la publicación DE 197 37 547 A1. Como sistema catalizador se emplea en este caso una mezcla de al menos dos ácidos dicarboxílicos y un compuesto inorgánico de zinc.

20 La publicación WO 2004/087788 A1 describe un procedimiento para la preparación de poliol que comprende la etapa de la reacción de un iniciador con un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de DMC y de un agente de transferencia de cadena estéricamente impedido, donde el "chain transfer agent" puede protonizar el polímero de poliol creciente.

25 La publicación US 5,026,676 describe un catalizador de carboxilato de zinc para la copolimerización de dióxido de carbono con epóxidos, el cual se prepara mediante reacción de óxido de zinc con ácido glutárico o ácido adípico en un disolvente aprótico.

30 La publicación EP 0 222 453 A2 describe un procedimiento para la preparación de policarbonato que comprende la reacción de un compuesto epóxico con dióxido de carbono y se realiza en presencia de un complejo de cianuro de metal doble. El complejo de cianuro de metal doble contiene como ligandos posibles un alcohol, éster, aldehído, acetona, éter, amida, nitrilo, sulfuro o una mezcla de los mismos.

35 Además, la fórmula general del complejo de cianuro de metal doble comprende un hidrocarburo.

40 Son objeto de la publicación EP 0 700 949 A2 catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores de DMC) que comprenden un complejo DMC, un formador de complejo orgánico y, con respecto a la cantidad del catalizador, 5-80% en peso de un poliéter con un peso molecular promedio de número de más de aproximadamente 500.

45 La publicación CN 1459332 A describe un catalizador de DMC que, además de un complejo de cianuro de metal doble, comprende una sal metálica soluble, un formador de complejos orgánico, así como, dado el caso, un poliol de poliéter. La publicación US2007/0191216 describe catalizadores de DMC que tienen alcoholes como formadores de complejos para la polimerización de óxidos de alquileo.

Existe una demanda constante de catalizadores que catalicen eficientemente la polimerización de epóxidos para hacer posible, por lo tanto, un procedimiento económico para la preparación de polímeros a base de epóxido.

50 El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar un sistema catalizador que haga posible un control de reacción efectivo con altas frecuencias de rotación (TOF) y/o números de rotación (TON) durante la preparación de homo- y/o copolímeros a partir de epóxidos y opcionalmente otros monómeros.

55 El objetivo se logra según la invención por medio de un catalizador especialmente estructurado. Por lo tanto, es objeto de la presente invención un catalizador para la catálisis de la polimerización de epóxidos, el cual puede obtenerse mezclando

a) al menos un compuesto de cianuro de metal doble,

60 b) al menos un formador orgánico de complejos seleccionado de etanol, alcohol i-propílico, alcohol n-butílico, alcohol i-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol ter-butílico, diglima, 1,4-dioxano, furano y mezclas de dos o más de los compuestos mencionados, y

c) al menos un alcohol primario con 20 átomos de C.

65 El formador de complejos orgánico y el alcohol primario con 20 átomos de C son compuestos diferentes.

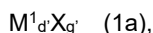
La expresión "polimerización de epóxidos" comprende en el sentido de la presente invención tanto la homopolimerización, como también la copolimerización de epóxidos y, por lo tanto, por ejemplo, la copolimerización de diferentes epóxidos entre sí, así como la copolimerización de uno o de varios epóxidos con dióxido de carbono. Un catalizador según la invención muestra una actividad catalítica sobresaliente durante la polimerización de epóxidos y hace posible, por lo tanto, un procedimiento eficiente y económico para la preparación de homopolímeros y/o copolímeros correspondientes, por ejemplo, de poliéteres, policarbonatos o poli[éteres]-policarbonatos.

Por "epóxidos" se entienden compuestos que contienen al menos un grupo epóxido. Epóxidos para la reacción en el sentido de la presente invención, es decir usando el catalizador según la invención, son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epiclorhidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 1,2-pentileno, óxido de isopentileno, óxido de 1,2-hexileno, óxido de 1,2-heptileno, éter de metil-glicidilo, éter de etil-glicidilo, éter de alilo-glicidilo, éter de fenil-glicidilo, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, éter de toliil-glicidilo, óxidos de ciclohexeno, epóxido de ciclooctano, epóxido de ciclododecano, óxido de (+)-cis-limoneno, óxido de (+)-cis, trans-limoneno y óxido de (-)-cis, trans-limoneno; donde particularmente se prefieren óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de ciclohexeno, epóxido de ciclooctano, epóxido de ciclododecano, óxido de (+)-cis-limoneno, óxido de (+)-cis, trans-limoneno, óxido de (-)-cis, trans-limoneno. Principalmente se prefiere óxido de 1,2-propileno, que habitualmente también se designa simplemente como óxido de propileno.

El término "mezclado" comprende según la invención la puesta en contacto de reactantes de modo que estos intervengan en una reacción química o puedan entrar en una interacción física entre sí, por ejemplo, mediante formación de un compuesto complejo que también puede denominarse, a manera de sinónimo, como compuesto de coordinación.

Por un compuesto de cianuro de metal doble se entiende un compuesto inorgánico que contiene iones cianuro y una cantidad determinada de dos iones de metal diferentes. Los iones de metal pueden diferenciarse en este caso en el metal mismo o en su número de oxidación. Esto significa que: o bien se presentan iones de dos diferentes metales, o que se trata de iones de uno y un mismo metal, pero que se presentan en diferentes estados de oxidación.

El compuesto de cianuro de metal doble puede obtenerse preferiblemente mezclando al menos una sal de la fórmula general (1a)



en la cual M^1 es un ion de Zn, Fe, Co, Mn, Cu, Sn, Pb o de Ni, X es un anión y d' y g' son números enteros > 0 y adoptan valores tales que la sal $M^1_d X_{g'}$ es electroneutra, con al menos un complejo de la fórmula general (1b)

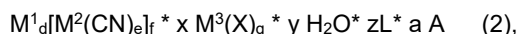


en la cual M^4 es un ion de metal alcalino, M^2 es un ion de Co, Cr, Mn, Ir, Rh, Ru, V o Fe y h' , e' y f' son números enteros > 0 adoptan valores tales que el complejo $M^4_h [M^2(CN)_e]_f$ es electroneutro.

De modo particularmente preferido M^1 un ion de Zn, Fe o Ni y de modo muy particularmente preferido un ion de Zn. M^2 es de modo particularmente preferido un ion de Co o Fe y de modo muy particularmente preferido es un ion de Co. M^4 es de modo particularmente preferido un ion de K. X es de modo particularmente preferido un ion haluro y de modo muy particularmente preferido es un ion cloruro. El compuesto de cianuro de metal doble puede obtenerse principalmente mezclando $ZnCl_2$ con $K_3(Co(CN)_6)_3$.

Por un formador orgánico de complejos se entiende un compuesto orgánico que dispone de un grupo funcional que actúa como donante de electrones y, por lo tanto, es capaz de ocupar un sitio de coordinación en un átomo central metálico, o un ion central. En el sentido de la presente invención, los compuestos adecuados como formadores orgánicos de complejos tienen, además, de preferencia, una determinada solubilidad en agua. El formador orgánico de complejos se selecciona de etanol, alcohol i-propílico, alcohol n-butílico, alcohol i-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol ter-butílico, monoglima, diglima, 1,4-dioxano, furano y mezclas de dos o más de los compuestos mencionados. De modo muy particularmente preferido, el formador orgánico de complejos es alcohol ter-butílico o monoglima.

Por un alcohol primario se entiende un alcohol cuyo grupo OH se encuentra presente en forma de grupo $-CH_2-OH$. El alcohol primario con 20 átomos de C puede ser un alcohol, tanto saturado, como también insaturado. El término "alcohol insaturado" comprende alcoholes que tienen uno o varios enlaces dobles o triples, en cuyo caso el alcohol también puede contener una combinación de enlaces dobles y triples. De modo muy particularmente preferido, el alcohol primario es 2-octildodecanol. El catalizador según la invención corresponde preferiblemente a la fórmula general (2)



en la cual M^1 es un ion de Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Sn o Pb,

M^2 es un ion de Co, Fe, Cr, Mn, Ir, Rh, Ru o V,

M^3 es un ion de Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Sn, Pb, Cr, Ir, Rh, Ru o V,

X es un anión, L es un formador orgánico de complejos y A es un alcohol primario con 20 átomos de C,

d, e, f y g son números enteros > 0 y asumen valores tales que el complejo $M^1_d[M^2(CN)_e]_f \cdot x M^3(X)_g$ es electroneutral, y se aplica

$0,1 \leq x \leq 5$; $0,1 \leq y \leq 1$; $0,1 \leq z \leq 1$ y $0,01 \leq a \leq 5$.

En la fórmula general (2), x, y, z y a pueden entenderse en el sentido de que indican la fracción molar promedio del componente respectivo, con respecto a un (único) complejo $M^1_d[M^2(CN)_e]_f$. Los números enteros d, e, f y g, por el contrario, tiene un significado estequiométrico el cual está limitado al complejo $M^1_d[M^2(CN)_e]_f \cdot M^3(X)_g$ y representa un balance de carga completo dentro de este complejo.

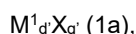
M^1 y M^3 son, independientemente entre sí, de modo preferido, un ion de Zn, Fe o Ni, y preferiblemente es válido que $M^1 = M^3$. M^2 es preferiblemente un ion de Co o Fe. De modo particularmente preferido, M^1 es un ion de Zn y M^2 es un ion de Co. Principalmente, el complejo $M^1_d[M^2(CN)_e]_f$ es de preferencia un hexacianocobaltato(III) de zinc. X es preferiblemente un ion haluro, de modo particularmente preferido Cl^- . Con respecto al formador orgánico de complejos, L, y al alcohol primario A, es válido lo antes expresado con respecto a los representantes preferidos. El alcohol primario A en la fórmula general (2) también puede presentarse en la forma desprotonizada, es decir en forma de alcoholato. El alcoholato es considerado como comprendido por el término "alcohol" a este respecto.

De preferencia, la fracción en peso total del formador orgánico de complejo o de los formadores orgánicos de complejo y del alcohol primario o de los alcoholes primarios en el catalizador según la invención es de 15 a 50% en peso, más preferiblemente de 20 a 40% en peso con respecto a el peso total del catalizador. Por "fracción de peso total" se entiende la suma de las fracciones en peso del formador orgánico de complejo o de los formadores orgánicos de complejo y del alcohol primario o de los alcoholes primarios.

El mezclado de los componentes para la preparación del catalizador según la invención se efectúa preferiblemente en agua.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación del catalizador según la invención que comprende

-mezclar al menos una sal de la fórmula general (1a)



en la cual M^1 es un ion de Zn, Fe, Co, Mn, Cu, Sn-, Pb o Ni, X es un anión y d' y g' son números enteros > 0 y adoptan valores tales que la sal $M^1_d X_{g'}$ es electroneutra, con al menos un complejo de la fórmula general (1b)



en la cual M^4 es un ion de metal alcalino, M^2 es un ion de Co, Cr, Mn, Ir, Rh, Ru, V o Fe y h' , e' y f' son números enteros > 0 y adoptan valores tales que el complejo $M^4_h [M^2(CN)_e]_f$ es electroneutro, con al menos un formador L orgánico de complejos y al menos un alcohol primario con 20 átomos de C en dispersión acuosa,

- separar la fase sólida resultante,

- poner en contacto al menos una vez la fase sólida con una dispersión acuosa de L y A, y

- aislar el producto de reacción obtenido.

Para el formador L orgánico de complejos y el alcohol primario A, así como para M^1 , M^2 y M^4 se aplican en este caso los significados y preferencias que se indicaron antes.

La fase sólida, después de separarse de la dispersión acuosa, preferiblemente se pone en contacto al menos dos veces, más preferiblemente al menos tres veces, con una dispersión acuosa de L y A. "Ponerse en contacto" significa en este caso que los reactantes se combinan de una manera que permita una reacción química o una interacción física.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la polimerización de epóxidos que se caracteriza porque se hace polimerizar al menos un epóxido en presencia de al menos un catalizador según la invención. "Polimerizar"

comprende en este caso tanto la homopolimerización, como también la copolimerización de epóxido(s). El procedimiento según la invención es preferiblemente un procedimiento para la copolimerización de al menos un epóxido y dióxido de carbono (CO₂). En este caso, la polimerización se efectúa en presencia de dióxido de carbono, el cual puede agregarse a la mezcla de reacción principalmente en forma sólida, líquida o gaseosa. De preferencia, una dosificación se efectúa en forma líquida o gaseosa. Un procedimiento de este tipo puede aplicarse, por ejemplo, para la preparación de policarbonato.

La proporción molar de sustrato : catalizador en el contexto de la presente invención es de preferencia de 100 : 1 a 10.000.000 : 1, más preferiblemente de 1.000 : 1 a 5.000.000 : 1.

El procedimiento según la invención se realiza de preferencia a temperaturas de 0 a 300°C, más preferiblemente de 25 a 200°C, de modo particularmente preferido de 50 a 160°C, principalmente de 60 a 140°C.

El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en presencia de al menos un disolvente. El disolvente se presenta en este caso de preferencia al menos en una cantidad tal que el epóxido que va polimerizarse, o los epóxidos que van a polimerizarse, se dispersa(n) en el disolvente. El disolvente es preferiblemente un compuesto polar, libre de grupos OH. Disolventes adecuados son, por ejemplo, disolventes que contienen halógeno, tales como diclorometano, triclorometano, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano; alcanos y alquenos monohalogenados o polihalogenados; compuestos aromáticos como tolueno; xileno o sus derivados monohalogenados o polihalogenados, tales como bromotolueno, clorotolueno, diclorotolueno, clorobenceno; éteres como éter dietílico, éter dipropílico, éteres cíclicos como tetrahidrofurano y dioxano; nitrilos como, por ejemplo, acetonitrilo y acrilonitrilo; cetonas como, por ejemplo, acetona y butanona, mono- y diarilcetonas; cetonas como, por ejemplo, acetona y butanona, mono- y diarilcetonas; cicloalcanos y cicloalquenos; ésteres como acetato de etilo y mezclas de dos o más de los disolventes antes listados. De preferencia, el disolvente se selecciona de nitrilos, ésteres e hidrocarburos que contienen halógeno, principalmente de diclorometano, triclorometano, bromotolueno, clorotolueno, diclorotolueno, clorobenceno, acetonitrilo, acrilonitrilo y acetato de etilo. De modo particularmente preferido, el disolvente se selecciona de diclorometano, triclorometano, acetonitrilo y acetato de etilo y de modo muy particularmente preferido el disolvente es diclorometano. El contenido de agua desde el disolvente o de los disolventes empleado(s) es preferiblemente de menos de 0,05 % en volumen, con respecto al volumen total del disolvente o de los disolventes empleado(s).

Otro objeto de la presente solicitud es el uso de un catalizador según la invención para la polimerización de al menos un epóxido. El término "polimerización" comprende en este caso tanto homopolimerización, como también copolimerización. Según la invención se prefiere el uso de un catalizador según la invención para la copolimerización de al menos un epóxido con dióxido de carbono.

En la presente invención fundamentalmente pueden ponerse en práctica todas las características descritas en el marco del presente texto, principalmente las formas de realización, los intervalos de las fracciones, los componentes y otras características de la composición según la invención y de los usos según la invención que han sido reconocidos como preferidos y/o especiales, en todas las combinaciones posibles que no se excluyan mutuamente, en cuyo caso las combinaciones de las características reconocidas como preferidas y/o especiales igualmente también son consideradas preferidas y/o especiales.

Ejemplos

Preparación de catalizadores según la invención

Ejemplo 1

(Uso de Eutanol G = 2-octildodecan-1-ol)

Una solución de 6,25 g de cloruro de zinc en 10 ml de agua destilada se adiciona agitando vigorosamente (20.000 rpm) a una solución de 2 g de hexacianocobaltato de potasio y 1 g de Aerosil 380 en 35 ml de agua destilada. Una mezcla de 25 g de t-butanol en 25 ml de agua destilada se agrega a la dispersión y se agita vigorosamente (20.000 rpm) durante 10 minutos. A esto se adiciona una mezcla de 0,5 g de Eutanol G y 0,5 g de t-butanol en 50 ml de agua destilada y se agita durante 3 min a 1000 rpm.

El sólido resultante se aísla y se agita (10.000 rpm) durante 10 minutos con una mezcla de 35 g de t-butanol y 0,5 g Eutanol G en 15 ml de agua destilada. A continuación, se filtra y la torta de filtro se agita (10.000 rpm) con una mezcla de 50 g de t-butanol y 0,25 g de Eutanol G durante 10 minutos. Se filtra de nuevo y el residuo se concentra en el evaporador de rotación a presión reducida.

Se obtiene un sólido blanco en forma de polvo.

Ejemplo 2 (no es según la invención)

(Uso de 1-Dodecanol)

Una solución de 6,25 g de cloruro de zinc en 10 ml de agua destilada se adiciona agitando vigorosamente (20.000 rpm) a una solución de 2 g de hexacianocobaltato de potasio en 35 ml de agua destilada. Una mezcla de 25 g de t-butanol en 25 ml de agua destilada se agrega a la suspensión. A continuación, se agita vigorosamente (20.000 rpm) durante 10 minutos. Luego, a esto se agrega una mezcla de 0,05 g 1-dodecanol y 0,50 g de t-butanol en 50 ml de agua destilada y se agita durante 3 minutos a 1000 rpm.

Mediante filtración se aísla un sólido y se agita (10.000 rpm) con una mezcla de 35 g de t-butanol y 0,05 g de 1-dodecanol en 15 ml de agua destilada durante 10 minutos.

Después de una nueva filtración, el sólido se agita (10.000 rpm) con una mezcla de 50 g de t-butanol y 0,025 g 1-dodecanol durante 10 minutos.

Después de una nueva filtración, el residuo se seca a 50 °C y presión normal.

Se obtiene un sólido blanco en forma de polvo.

Ejemplo 3 (no es según la invención)

(Uso de 10-undecen-1-ol)

A una solución de 3 g de cloruro de zinc en 5 ml de agua destilada se adiciona agitando vigorosamente (20.000 rpm) una solución de 1 g de hexacianocobaltato de potasio en 18 ml de agua destilada a una temperatura de 60 °C. Se agrega una solución de 0,93 g de hidróxido de potasio en 10 ml de agua destilada y se agita durante 5 minutos.

Se añade una mezcla de 16 ml de t-butanol en 12,5 ml de agua destilada a la suspensión. Después de agitar vigorosamente (20.000 rpm) durante 10 minutos 60 °C a éstas se agrega una mezcla de 0,4 ml de t-butanol y 0,022 g de 10-undecen-1-ol en 25 ml de agua destilada y se agita a 1000 rpm durante 3 minutos.

El sólido se aísla mediante filtración y se agita (10.000 rpm) con una mezcla de 22,5 ml de t-butanol y 0,022 g de 10-undecen-1-ol en 7,5 ml de agua destilada durante 10 minutos a 60 °C. A continuación, se filtra, y el residuo obtenido se agita (10.000 rpm) con una mezcla de 32 ml de t-butanol y 0,011 g de 10-undecen-1-ol a 60 °C durante 10 minutos. El sólido se aísla y se seca a 50 °C y presión normal.

Rendimiento: 1,36 g (sólido blanco pulverulento).

Ejemplo 4

(Uso de Eutanol G = 2-Octildodecan-1-ol)

Una solución de 3 g de cloruro de zinc en 30 ml de agua destilada se adiciona agitando vigorosamente (7.000 rpm) a una solución de 0,5 g de hexacianocobaltato de potasio y 0,1 g de Eutanol G en 20 ml de agua destilada. Inmediatamente después de finalizada la adición, se agrega una solución de 13 g de t-butanol en 13 ml de agua destilada a la dispersión y se agita vigorosamente (7.000 rpm) durante 10 minutos. El sólido resultante se aísla y se agita (7.000 rpm) con una mezcla de 1 g de t-butanol y 0,05 g de Eutanol G en 25 ml de agua destilada durante 20 minutos. A continuación, el sólido se separa nuevamente y se agita (7000 rpm) con una mezcla de 20 g de t-butanol y 0,05 g de Eutanol G en 10 ml de agua destilada durante 20 minutos. El sólido se separa nuevamente y se agita (7000 rpm) con una mezcla de 0,05 g de Eutanol G en 25 g de t-butanol durante 20 minutos. Se filtra nuevamente y el residuo se concentra en el evaporador de rotación a presión reducida.

Se obtiene un sólido blanco en forma de polvo.

Homopolimerización de óxido de propileno

Ejemplo 5 (no es según la invención) (autoclave de 1 l)

En una autoclave de 1 l con agitación se pesan 24 g de tripropilenglicol (192,3 g/mol), se purga tres veces y se agita a 70 °C durante una hora al vacío (< 0,1 mbar) y se calienta. Después de enfriar, se agrega 0,1 g del catalizador de DMC del ejemplo 2 (200 ppm), se purga tres veces, se dosifican 20 g de óxido de propileno (PO) y se calienta a 120 °C agitando. A 120 °C inicia la polimerización con un marcado incremento de la temperatura y caída acelerada de la presión. La cantidad restante de PO (456 g) se determina de dosificar a una temperatura de 110 - 125 °C. Después de consumir completamente el PO se agita durante una hora a 120 °C.

Rendimiento: 500 g de polioli de poliéter.

Ejemplo 6 (no es según la invención) (autoclave de 100 ml)

5 27 g de Desmophen 2061BD (polipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 2000 g/mol, disponible en la compañía Bayer MaterialScience AG), calentado, y 15 mg de catalizador DMC del ejemplo 3 se pusieron en la autoclave de 100 ml, se purgó 3 veces y se calentó a 110 °C con agitación (1000 rpm). A 110 °C se dosificaron 7,2 ml de PO. La presión se incrementó a 3,5 bar. Después de un tiempo de inducción de 30 minutos, se observó una caída acelerada de presión y un rápido incremento de la temperatura a 150 °C.

10 Rendimiento: 34 g de polioli de poliéter.

Ejemplo 7 (autoclave de 100 ml)

15 27 g de Desmophen 2061BD (polipropilenglicol con un peso molecular de aproximadamente 2000 g/mol, disponible en la compañía Bayer MaterialScience AG) calentado y 15 mg de catalizador de DMC del ejemplo 4 se pusieron en la autoclave de 100 ml, se purgó 3 veces y se calentó a 110 °C con agitación (1000 rpm). A 110 °C se dosificaron 7,2 ml de PO. La presión se incrementó a 3,5 bar. Después de un tiempo de inducción de 7 minutos se observó una caída acelerada de presión y un rápido incremento de temperatura a 170 °C.

20 Rendimiento: 34 g de polioli de poliéter.

REIVINDICACIONES

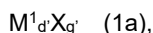
1. Catalizador para la catálisis de la polimerización de epóxidos que puede obtenerse mezclando

a) al menos un compuesto de cianuro de metal doble,

b) al menos un formador orgánico de complejos, seleccionado de etanol, alcohol i-propílico, alcohol n-butílico, alcohol i-butílico, alcohol sec-butílico, alcohol ter-butílico, monoglimal, diglimal, 1,4-dioxano, furano y mezclas de dos o más de los compuestos mencionados y

c) al menos un alcohol primario con 20 átomos de C.

2. Catalizador según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto de cianuro de metal doble puede obtenerse mediante reacción de al menos una sal de la fórmula general (1a)

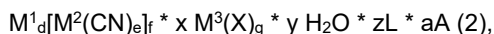


en la cual M^1 es un ion de Zn, Fe, Co, Mn, Cu, Sn, Pb o Ni, X es un anión y d' y g' son números enteros > 0 y adoptan valores tales que la sal $M^{1d'}X_{g'}$ es electroneutral, con al menos un complejo de la fórmula general (1b)



en la cual M^4 es un ion de metal alcalino, M^2 es un ion de Co, Cr, Mn, Ir, Rh, Ru, V o Fe y h' , e' y f' son números enteros > 0 y adoptan valores tales que el complejo $M^{4h}[M^2(CN)_e]_f$ es electroneutral.

3. Catalizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador corresponde a la fórmula general (2)



en la cual M^1 es un ion de Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Sn o Pb,

M^2 es un ion de Co, Fe, Cr, Mn, Ir, Rh, Ru o V,

M^3 es un ion de Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Sn, Pb, Cr, Ir, Rh, Ru o V,

X es un anión, L es un formador orgánico de complejos y A es un alcohol primario con 20 átomos de C,

d, e, f y g son números enteros > 0 y adoptan valores tales que el complejo $M^{1d}[M^2(CN)_e]_f * x M^3(X)_g$ es electroneutral, y se aplica que

$$0,1 \leq x \leq 5; 0,1 \leq y \leq 1; 0,1 \leq z \leq 1 \text{ y } 0,01 \leq a \leq 5.$$

4. Catalizador según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fracción de peso total de formador orgánico de complejos y de alcohol primario sea de 15 a 50% en peso con respecto al peso total del catalizador.

5. Procedimiento para la polimerización de epóxidos, caracterizado porque al menos un epóxido se lleva a polimerización en presencia de al menos un catalizador según al menos una de las reivindicaciones anteriores.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el procedimiento se realiza en presencia de al menos un disolvente.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el procedimiento se realiza como procedimiento para la copolimerización de al menos un epóxido y dióxido de carbono.

8. Uso de un catalizador según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4 para la polimerización de al menos un epóxido.