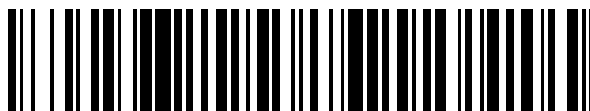


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 076**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08K 5/51 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

C08G 64/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2014** **PCT/EP2014/065992**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015** **WO15014732**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014** **E 14742532 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019** **EP 3027673**

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

30 Prioridad:

02.08.2013 EP 13179165

03.07.2014 EP 14175611

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

04.05.2020

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

LAEMMERHOLD, KAI;

HOFMANN, JÖRG y

NEFZGER, HARTMUT

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 758 076 T3

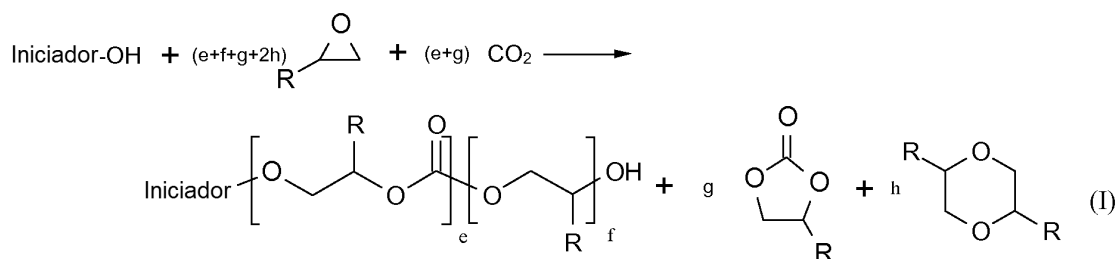
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles

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

La preparación de polietercarbonatopolioles por reacción catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("iniciadores") se ha estudiado intensamente desde hace más de 40 años (por ejemplo, Inoue et al., Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción se representa esquemáticamente en el Esquema (I), en el que R representa un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, que en cada caso puede contener también heteroátomos tales como O, S, Si, etc., y en el que e, f, g y h representan un número entero, y en el que el producto mostrado en este caso en el esquema (I) para el polietercarbonatopolíol debe entenderse únicamente de modo que en principio pueden encontrarse bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonatopolíol obtenido, el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador pueden variar en cambio, y no se limitan al polietercarbonatopolíol que se muestra en el Esquema (I). Esta reacción (véase esquema (I)) es ecológicamente muy ventajosa, dado que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero tal como el CO₂ en un polímero. Como producto adicional, verdaderamente producto secundario, se genera el carbonato cíclico que se muestra en el esquema (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno) así como dioxanos (por ejemplo R = CH₃ dimetildioxano). Los dioxanos también se forman con carga térmica de los polietercarbonatopolioles. Es característico de los polietercarbonatopolioles que contienen estos grupos éter entre los grupos carbonato.



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 con el uso de un sistema catalizador de catalizador de DMC y un cocatalizador tal como sulfato de zinc. A este respecto, la polimerización se inicia poniendo en contacto una parte del óxido de alquileo con el sistema catalítico una vez. Solo después se dosifican simultáneamente la cantidad restante de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo en relación con el compuesto iniciador con funcionalidad H indicada en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los Ejemplos 1 a 7 es alta y tiene la desventaja de que esto representa un cierto riesgo de seguridad para aplicaciones a gran escala debido a la alta exotermia de la homopolimerización 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 promedio en peso superior a 30000 g/mol), en el que se emplea un catalizador del grupo que consiste en carboxilato de zinc y compuesto de cianuro multimetálico, que es anhidro y que en primer lugar se pone en contacto con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de que se añada el óxido de alquileo. Presiones finales de CO₂ de hasta 150 bar plantean altos requisitos en cuanto al reactor, así como en cuanto a la seguridad. Incluso por la muy alta presión de 150 bar, se incorporó solamente aproximadamente el 33 % en peso de CO₂ hasta como máximo el 42 % en peso de CO₂. Los ejemplos presentados describen el uso de un disolvente (tolueno), que tiene que separarse térmicamente nuevamente después de la reacción, lo que lleva a un mayor tiempo y coste. Además, los polímeros con una no uniformidad o polidispersidad de 2,7 o más presentan una distribución de masa molecular muy amplia.

El documento WO-A 2008/058913 desvela un procedimiento para la producción de espumas blandas de poliuretano con una emisión reducida de sustancias orgánicas, presentando los polietercarbonatopolioles usados en el extremo de cadena un bloque de unidades de óxido de alquileo puro.

El documento EP-A 2 530 101 desvela un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles, en los que al menos un óxido de alquileo y dióxido de carbono reaccionan a una sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de DMC. En cambio, el documento EP-A 2 530 101 no desvela cómo los polietercarbonatopolioles pueden estabilizarse frente a la carga térmica, de modo que se obtiene un contenido lo más bajo posible de dioxanos después de la carga térmica.

El documento US-A 4 145 525 desvela un procedimiento para la estabilización térmica de

polialquilencarbonatopolioles. Los polialquilencarbonatopolioles desvelados en el documento US-A 4 145 525 presentan unidades alternas de óxido de alquileo y dióxido de carbono. De acuerdo con la enseñanza del documento US-A 4 145 525, al menos parte de los grupos hidroxilo terminales del polialquilencarbonatopoliole se hace reaccionar con un compuesto de fósforo reactivo frente a grupos hidroxilo con la formación de un compuesto de oxígeno-fósforo. El documento US-A 4 145 525 no divulga ningún polietercarbonatopoliole. En cambio, del documento US-A 4 145 525, el experto en la materia no extrae ninguna enseñanza de cómo pueden producirse polietercarbonatopolioles con un contenido lo más bajo posible de dioxanos mediante adición de uno o varios 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.

Era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación polietercarbonatopolioles, llevando el procedimiento a un producto que presenta un contenido lo más bajo posible de dioxanos después de carga térmica. En particular, el objetivo era proporcionar polietercarbonatopolioles, que tanto después de carga térmica presenta un contenido lo más bajo posible de dioxanos, como son adecuados para la producción de espumas blandas de poliuretano.

Sorprendentemente, se encontró que los polietercarbonatopolioles, que después carga térmica presentan un menor contenido de dioxanos con respecto al estado de la técnica, se obtienen mediante un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles,

(i) en el que uno o varios óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono se añaden a una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliole,

caracterizado porque

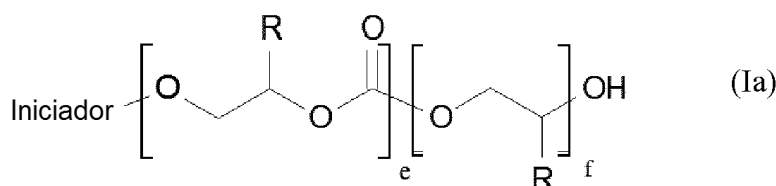
(ii) a la mezcla de reacción obtenida que contiene el polietercarbonatopoliole se añade al menos un componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster trietilico de ácido fosfórico, ácido fosfónico y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Opcionalmente, en el polietercarbonatopoliole que resulta de la etapa (i) antes de la etapa (ii) a una temperatura de 80 °C a 200 °C puede reducirse térmicamente el contenido de constituyentes muy volátiles.

Además, los polietercarbonatopolioles así obtenidos presentan, después del tratamiento térmico, un contenido menor de dioxanos con respecto al estado de la técnica. Por lo tanto, era también objeto de la invención un procedimiento en el que

(iii) en la mezcla de reacción de la etapa (ii) a una temperatura de 80 °C a 200 °C se reduce térmicamente el contenido de constituyentes muy volátiles.

Es característico de los polietercarbonatopolioles preparados de acuerdo con la invención que estos contengan también grupos éter entre los grupos carbonato. Con respecto a la fórmula (Ia), esto significa que la relación de e/f asciende preferentemente a de 2 : 1 a 1 : 20, de manera especialmente preferente de 1,5 : 1 a 1 : 10.



La carga térmica en el procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles ocurre típicamente durante la purificación por procedimientos térmicos tales como, por ejemplo, la evaporación en capa fina. En el caso de carga térmica de polietercarbonatopolioles, puede ocurrir que los dioxanos se formen a partir de las cadenas de éter contenidas en el polietercarbonatopoliole.

Opcionalmente, como etapa (iv), puede seguir una adición adicional de al menos un componente K, para llevar el producto obtenido al contenido deseado de uno o varios componentes K determinados.

Por ejemplo, el componente K en la etapa (ii) y dado el caso en la etapa (iv) se añade en una cantidad de 20 ppm a 1000 ppm.

Son objeto de la invención también mezclas que contienen polietercarbonatopoliole y componente K, conteniendo preferentemente la mezcla polietercarbonatopoliole y componente K en una relación en peso de 200000 : 1 a 1000 : 1, de manera especialmente preferente de 50000 : 1 a 1000 : 1.

Componente K

De acuerdo con la invención, el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster trietilico de ácido fosfórico, ácido fosfónico y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Etapa (i):

La adición de uno o varios óxidos de alquileo y dióxido de carbono en presencia de al menos un catalizador de DMC a una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H ("copolimerización") lleva a una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol y dado el caso carbonato cíclico (véase el esquema (I), por ejemplo, en el caso de la adición de óxido de propileno ($R = CH_3$) por lo tanto, carbonato de propileno) así como dioxanos (por ejemplo, $R = CH_3$ dimetildioxano).

Por ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la etapa (i) se caracteriza porque

(α) se dispone previamente la sustancia iniciadora con funcionalidad H o una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H o un agente de suspensión y, dado el caso, se retiran agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida ("secado"), añadiéndose el catalizador de DMC a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o a la mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H o al agente de suspensión antes o después del secado,

(β) para la activación, se añade una cantidad parcial (con respecto a la cantidad total de la cantidad de óxidos de alquileo empleada en la activación y copolimerización) de óxido de alquileo con respecto a la mezcla resultante de la etapa (α), pudiendo tener lugar esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo dado el caso en presencia de CO_2 , y esperándose en cada caso entonces el pico de temperatura que aparece debido a la siguiente reacción química exotérmica ("hotspot") y/o una caída de presión en el reactor, y pudiendo tener lugar la etapa (β) para la activación también varias veces,

(γ) óxido de alquileo, dióxido de carbono y dado el caso una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H se añaden a la mezcla resultante de la etapa (β),

añadiéndose al menos en una de las etapas (α) o (γ) al menos una sustancia iniciadora con funcionalidad H.

Los agentes de suspensión empleados dado el caso no contienen ningún grupo con funcionalidad H. Como agentes de suspensión son adecuados todos disolventes apróticos polares, apróticos débilmente polares y apróticos no polares, que no contienen, en cada caso, ningún grupo con funcionalidad H. Como agente de suspensión puede emplearse también una mezcla de dos o varios de estos agentes de suspensión. A modo de ejemplo, en este punto se mencionan los siguientes agentes de suspensión apróticos polares: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (en adelante denominado también carbonato de propileno cíclico o cPC), 1,3-dioxolan-2-ona (en adelante también denominado carbonato de etileno cíclico o cEC), acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida y N-metilpirrolidona. Entre el grupo de agentes de suspensión apróticos no polares y débilmente polares figuran, por ejemplo, éteres, tales como, por ejemplo, dioxano, dietil éter, metil-*tert*-butil éter y tetrahidrofurano, ésteres, tales como, por ejemplo, éster etílico de ácido acético y éster butílico de ácido acético, hidrocarburos, tales como, por ejemplo, pentano, n-hexano, benceno y derivados de benceno alquilados (por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, tales como, por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetraclorocarbono. Preferentemente, como agentes de suspensión se emplean 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, se prefiere 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.

En general, para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse 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 consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-butenio, óxido de 2,3-butenio, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobutenio), óxido de 1-pentenio, óxido de 2,3-pentenio, óxido de 2-metil-1,2-butenio, óxido de 3-metil-1,2-butenio, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-pentenio, óxido de 4-metil-1,2-pentenio, óxido de 2-etil-1,2-butenio, 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-pentenio, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas epoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C1-C24 de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol, y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, alilglicidil éter, metacrilato de glicidilo así como alcanoxisilanos con funcionalidad epóxido tales como 3-glicidiloxi-propil-trimetoxisilano, 3-glicidiloxi-propil-trietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxi-propil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidil-oxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxi-propyltriisopropoxisilano. Como óxidos de alquileo se emplean preferentemente óxido de 1-butenio, óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

Como sustancia iniciadora con funcionalidad H ("iniciador") pueden emplearse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación, que presentan una masa molecular 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 baja masa molecular es una clara ventaja con respecto al uso de iniciadores oligoméricos, que se preparan por medio de una oxialquilación previa. En particular, se consigue una rentabilidad que se permite al omitir un procedimiento de oxialquilación separado.

Grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, preferentemente son -OH y -NH₂, de manera especialmente preferente es -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H, se selecciona, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono- o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, tioalcoholes, hidroxiésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos, y ésteres de ácido graso de alquilo C1-C24, que contienen, de media, al menos 2 grupos OH por molécula. A modo de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácido graso de alquilo C1-C24, que contienen, de media, 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 Germany GmbH & Co. KG) y tipos Soyol®TM (empresa USSC Co.).

Como sustancias iniciadoras mono-H-funcionales, pueden emplearse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propargílico, 2-metil-2-propanol, 1-terc-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfina. 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 pueden mencionarse: 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.

Como alcoholes polihidroxilados adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes dihidroxilados (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tales como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos (tales como, por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxilados (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionales, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados anteriormente con diferentes cantidades de ϵ -caprolactona.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los polieterpolioles, que presentan un peso molecular Mn en el intervalo de 18 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Se prefieren polieterpolioles, que están formados por unidades de repetición de óxido de etileno y óxido de propileno, preferentemente con un porcentaje del 35 al 100 % de unidades de óxido de propileno, de manera especialmente preferente con un porcentaje del 50 al 100 % de unidades de óxido de propileno. En este sentido, puede tratarse de copolímeros estadísticos, copolímeros en gradiente, copolímeros alternos o de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se emplean al menos poliésteres difuncionales. Los poliesterpolioles se componen preferentemente de unidades alternas de ácido y alcohol. Como componentes de ácido se emplean, por ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes de 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, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si como componente de alcohol se emplean polieterpolioles divalentes o polivalentes, entonces se obtienen poliestereterpolioles, que pueden servir asimismo como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles.

Además, como sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden emplearse 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 de policarbonatos se encuentran, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177.

En una forma de realización adicional de la invención, pueden emplearse polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. En particular se emplean polietercarbonatopolioles, que pueden obtenerse según la etapa de procedimiento (i) de acuerdo con la invención descrita en este caso. Estos polietercarbonatopolioles empleados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan previamente en una etapa de reacción

separada para este propósito.

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 emplean o bien individualmente o bien 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 consiste en 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 y polieterpolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

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

Con respecto a la etapa (α):

preferentemente, en la etapa (α), se dispone un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo funcional H, en el reactor, dado el caso junto con catalizador de DMC, y a este respecto no se dispone ninguna sustancia iniciadora con funcionalidad H en el reactor. Como alternativa, también en la etapa (α), puede disponerse un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo funcional H, y adicionalmente una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H así como dado el caso catalizador de DMC en el reactor, o pueden disponerse también en la etapa (α) una cantidad parcial de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H así como, dado el caso, catalizador de DMC en el reactor. Además pueden disponerse también en la etapa (α) la cantidad total de la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H así como, dado el caso, catalizador de DMC en el reactor.

El catalizador de DMC se emplea preferentemente en una cantidad de modo que el contenido de catalizador de DMC en el producto de reacción resultante de acuerdo con la etapa (i) asciende a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y de manera sumamente preferente de 50 a 500 ppm.

En una forma de realización preferida, en la mezcla resultante de catalizador de DMC con agente de suspensión y/o sustancia iniciadora con funcionalidad H a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C se introduce 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 (absoluta) de 10 mbar a 800 mbar, de manera especialmente preferente de 50 mbar a 200 mbar.

En una forma de realización preferida alternativa, la mezcla resultante de catalizador de DMC con agente de suspensión y/o sustancia iniciadora con funcionalidad H se somete a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C al menos una vez, preferentemente tres veces con 1,5 bar a 10 bar (absoluta), de manera especialmente preferente de 3 bar a 6 bar (absoluta) 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 se reduce la sobrepresión a aproximadamente 1 bar (absoluta).

El catalizador de DMC puede añadirse, por ejemplo, en forma sólida o como suspensión en uno o varios agente(s) de suspensión o como suspensión en una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H.

En una forma de realización preferida adicional, en la etapa (α)

se dispone (α -I) agente de suspensión y/o una cantidad parcial o la cantidad total de sustancia iniciadora con funcionalidad H presentada y

(α -II) la temperatura del agente de suspensión y/o de la sustancia iniciadora con funcionalidad H se lleva hasta 50 a 200 °C, preferentemente de 80 a 160 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C y/o la presión en el reactor se reduce a menos de 500 mbar, preferentemente de 5 mbar a 100 mbar, conduciéndose dado el caso una corriente de gas inerte (por ejemplo de argón o nitrógeno), una corriente de gas inerte-dióxido de carbono o una corriente de dióxido de carbono a través del reactor,

añadiéndose el catalizador de cianuro de metal doble al agente de suspensión y/o a la sustancia iniciadora con funcionalidad H en la etapa (α -I) o inmediatamente a continuación en la etapa (α -II), y no conteniendo el agente de suspensión grupos con funcionalidad H.

Con respecto a la etapa (β):

La etapa (β) sirve para activar el catalizador de DMC. Esta etapa puede llevarse a cabo dado el caso bajo atmósfera de gas inerte, bajo una atmósfera de mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono. Como activación en el sentido de esta invención se denomina una etapa en la que se añade una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 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 posterior, un desarrollo de calor, que puede llevar a un pico de temperatura ("hotspot"), así como, debido a la reacción de óxido de alquileno y dado el caso CO₂, una caída de presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, con respecto al catalizador de DMC hasta la aparición de desarrollo de calor. Dado el caso, la cantidad parcial de óxido de alquileno puede añadirse en varias etapas individuales, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC y entonces interrumpirse en cada caso la adición del óxido de alquileno. En este caso, la etapa de procedimiento de la de activación comprende el periodo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta la aparición de desarrollo de calor después de la adición de la última cantidad parcial de óxido de alquileno. En general, antes de la etapa de activación puede ir una etapa de secado del catalizador de DMC y dado el caso de la sustancia iniciadora con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, dado el caso con el paso de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno (y dado el caso del dióxido de carbono) puede tener lugar en principio de diferente manera. El inicio de la dosificación puede tener lugar desde el vacío o en una presión previa previamente seleccionada. La presión previa se ajusta preferentemente mediante la introducción de un gas inerte (tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón) o de dióxido de carbono, ascendiendo la presión (absoluta) a de 5 mbar a 100 bar, preferentemente de 10 mbar a 50 bar y preferentemente de 20 mbar a 50 bar.

En una forma de realización preferida, la cantidad de uno o varios óxidos de alquileno empleados en la activación en la etapa (β) asciende a del 0,1 al 25,0 % en peso, preferentemente del 1,0 al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 2,0 al 16,0 % en peso (con respecto a la cantidad de agente de suspensión y/o sustancia iniciadora con funcionalidad H empleada en la etapa (α)). El óxido de alquileno puede añadirse en una etapa o en porciones en varias cantidades parciales. Preferentemente, después de la adición de una cantidad parcial de óxido de alquileno, la adición del óxido de alquileno se interrumpe hasta que se produce el desarrollo de calor y solo entonces se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquileno. También se prefiere una activación en dos pasos (etapa β), en el que

- (β 1) en un primer paso de activación, la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileno tiene lugar bajo atmósfera de gas inerte, y
- (β 2) en un segundo paso de activación, la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileno tiene lugar bajo atmósfera de dióxido de carbono.

Con respecto a la etapa (γ):

Para el procedimiento de acuerdo con la invención, se ha encontrado que la etapa (γ) se lleva a cabo ventajosamente a de 50 a 150 °C, preferentemente a de 60 a 145 °C, de manera especialmente preferente llevado a de 70 a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 a 130 °C. Por debajo de 50 °C, la reacción se desarrolla solo muy lentamente con la formación de un polietercarbonatopoliol. A temperaturas por encima de 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta considerablemente.

La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno y del dióxido de carbono puede tener lugar simultánea, alternativa o secuencialmente, pudiendo añadirse donde la cantidad total de dióxido de carbono de una vez o dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Es posible durante la adición del óxido de alquileno aumentar o reducir gradualmente o por etapas la presión de CO₂. Preferentemente, la presión total se mantiene constante durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxidos de alquileno tiene lugar simultánea, alternativa o secuencialmente a la dosificación de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileno con una tasa de dosificación constante o aumentar o reducir gradualmente o por etapas la tasa de dosificación o añadir el óxido de alquileno en porciones. Preferentemente, el óxido de alquileno se añade a la mezcla de reacción con tasa de dosificación constante. Si se emplean varios óxidos de alquileno para la síntesis de los polietercarbonatopolioles, entonces los óxidos de alquileno pueden dosificarse individualmente o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileno puede tener lugar simultánea, alternativa o secuencialmente a través de dosificaciones (adiciones) separadas en cada caso o a través de una o varias dosificaciones, pudiendo dosificarse los óxidos de alquileno individualmente o como mezcla. A través del tipo y/o el orden de la dosificación de los óxidos de alquileno y/o del dióxido de carbono, es posible sintetizar polietercarbonatopolioles estadísticos, alternantes, de tipo bloque o en gradiente.

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 debido a la inercia de reacción del dióxido de carbono, es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse a través de la presión total en las condiciones de reacción respectivas. La presión total (absoluta) ha resultado ser ventajosa el intervalo de 0,01 a 120 bar, preferentemente de 0,1 a 110 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 100 bar para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopolioles. Es posible suministrar el dióxido de carbono de forma continua o discontinua. Esto depende de cómo de rápido se consuman los óxidos de alquileno y el CO₂ y de si el producto contendrá, dado el caso, bloques de poliéter libres de CO₂ o bloques con diferente contenido de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar también con la adición de los óxidos de alquileno. En función de las condiciones de reacción seleccionadas, es posible introducir el CO₂ en estado gaseoso, líquido o supercrítico en el reactor. CO₂ puede añadirse también como sólido al reactor y entonces, bajo las condiciones de

reacción seleccionadas, pasar al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o supercrítico.

En un procedimiento con dosificación de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en la etapa (y), puede tener lugar la dosificación de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, de uno o varios óxido(s) de alquileo y, dado el caso, también del dióxido de carbono simultánea o secuencialmente (en porciones), por ejemplo, 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 (y) se añaden de una vez o de manera continua. El término usado en este caso "continuo" puede definirse como modo de adición de un reactivo de modo que se mantenga una concentración eficaz para la copolimerización del reactivo, es decir, por ejemplo, la dosificación puede tener lugar con una velocidad de dosificación constante, con una tasa de dosificación variable o en porciones.

Es posible durante la adición del óxido de alquileo y/o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, aumentar o reducir la presión de CO₂ gradualmente o por etapas o dejarla igual. Preferentemente, la presión total se mantiene constante durante la reacción mediante una dosificación posterior de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios óxido(s) de alquileo y/o de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H tiene lugar simultánea o secuencialmente a la dosificación de dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileo con una tasa de dosificación constante o aumentar o reducir gradualmente o por etapas la tasa de dosificación o añadir el óxido de alquileo en porciones. Preferentemente, el óxido de alquileo se añade a la mezcla de reacción con tasa de dosificación constante. Si se emplean varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polietercarbonatopolioles, entonces los óxidos de alquileo pueden dosificarse individualmente o como mezcla. La dosificación de los óxidos de alquileo o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H puede tener lugar simultánea o secuencialmente a través de dosificaciones (adiciones) separadas en cada caso o a través de una o varias dosificaciones, pudiendo dosificarse los óxidos de alquileo o las sustancias iniciadoras con funcionalidad H individualmente 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 polietercarbonatopolioles estadísticos, alternantes, de bloque o en gradiente.

En una forma de realización preferida, en la etapa (y), la dosificación de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H se termina en el tiempo antes de la adición del óxido de alquileo.

Una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza, entre otras cosas, porque en la etapa (y) se añade la cantidad total de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, es decir, en la etapa (α) se emplea un agente de suspensión. Esta adición puede tener lugar con una tasa de dosificación constante, con una tasa de dosificación variable o en porciones.

Preferentemente, los polietercarbonatopolioles se preparan en un procedimiento continuo, que comprende tanto una copolimerización continua como una adición continua de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H. Por lo tanto, es también objeto de la invención un procedimiento en el que en la etapa (y) se dosifican una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o varios óxido(s) de alquileo así como catalizador de DMC en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") de manera continua en el reactor y en el que la mezcla de reacción resultante (que contiene el producto de reacción) se retira de manera continua del reactor. Preferentemente, a este respecto, en la etapa (y), el catalizador de DMC, que se ha suspendido en la sustancia iniciadora con funcionalidad H, se añade de manera continua. La dosificación del óxido de alquileo, de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y del catalizador de DMC puede tener lugar a través de puntos de dosificación separados o comunes. En una forma de realización preferida, el óxido de alquileo y la sustancia iniciadora con funcionalidad H se alimentan a través de puntos de dosificación separados de manera continua a la mezcla de reacción. Esta adición de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H puede tener lugar como una dosificación continua al reactor o en porciones.

Por ejemplo, para el procedimiento continuo para preparar los polietercarbonatopolioles de acuerdo con las etapas (α) y (β), se prepara una mezcla de catalizador de DMC activado-agente de suspensión, entonces, de acuerdo con la etapa (y)

(y1) se dosifican en cada caso una cantidad parcial de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o varios óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono para iniciar la copolimerización, y

(y2) durante el progreso de la copolimerización, en cada caso la cantidad restante de catalizador de DMC, una o varias sustancia(s) iniciadora(s) y óxido(s) de alquileo se dosifica de manera continua en presencia de dióxido de carbono, retirándose del reactor al mismo tiempo la mezcla de reacción resultante.

En la etapa (y), el catalizador de DMC se añade preferentemente suspendido en la sustancia iniciadora con funcionalidad H.

Las etapas (α), (β) y (y) pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o en cada caso por separado en diferentes reactores. Tipos de reactor especialmente preferidos son: reactores tubulares, tanques agitados, reactores de bucle.

Las etapas (α), (β) y (y) pueden llevarse a cabo en un tanque agitado, enfriándose el tanque agitado, dependiendo de la forma de realización y el modo de operación a través del revestimiento del reactor, superficies de refrigeración situadas en el interior y/o que se encuentran en un circuito de bombeo. Tanto en el procedimiento semicontinuo, en el que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en el procedimiento continuo, en el que el producto

se retira de manera continua, ha de prestarse especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileno. Ha de ajustarse de modo que, a pesar del efecto inhibidor del dióxido de carbono, los óxidos de alquileno reaccionen lo suficientemente rápido.

5 En una forma de realización preferida, la mezcla que contiene el catalizador de DMC activado resultante de acuerdo con las etapas (α) y (β) se hace reaccionar en el mismo reactor adicionalmente con uno o varios óxido(s) de alquileno, una o varias sustancia(s) de partida y dióxido de carbono. En una forma de realización preferida adicional, la mezcla que contiene el catalizador de DMC activado resultante de acuerdo con las etapas (α) y (β) se hace reaccionar en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un tanque agitado, reactor tubular o reactor de bucle) con óxidos de alquileno, una o varias sustancia(s) de partida y dióxido de carbono.

10 Cuando se lleva a cabo la reacción en un reactor tubular, la mezcla que contiene el catalizador de DMC activado resultante de acuerdo con las etapas (α) y (β), se bombea una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, uno o varios óxido(s) de alquileno y dióxido de carbono de manera continua a través de un tubo. Las relaciones molares de los reactivos varían en función del polímero deseado. En una forma de realización preferida, en este sentido, se dosifica dióxido de carbono en su forma líquida o supercrítica, para permitir una miscibilidad óptima de los
15 componentes. Ventajosamente, se incorporan elementos de mezcla para un mejor entremezclado de los reactivos, tal como se comercializan, por ejemplo, por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH, o elementos de mezclador-intercambiador de calor, que al mismo tiempo mejoran el entremezclado y la disipación de calor.

Los reactores de bucle pueden usarse asimismo para llevar a cabo las etapas (α), (β) y (γ). Estos incluyen en general reactores con recirculación de sustancias, tales como, por ejemplo, un reactor de bucle de chorro, que también puede
20 hacerse funcionar también de manera continua, o un reactor tubular diseñado en forma de bucle con dispositivos adecuados para la circulación de la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados en serie. Por lo tanto, el uso de un reactor de bucle es en particular ventajoso porque en este caso puede realizarse un retromezclado, de modo que la concentración de óxidos de alquileno libres en la mezcla de reacción puede mantenerse en el intervalo óptimo, preferentemente en el intervalo de > 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente
25 de > 0 al 25 % en peso, de manera sumamente preferente de > 0 al 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

Preferentemente, las etapas (α) y (β) se llevan a cabo en un primer reactor, y la mezcla de reacción resultante se convierte entonces en un segundo reactor para la copolimerización de acuerdo con la etapa (γ). En cambio, es también posible llevar a cabo las etapas (α), (β) y (γ) en un reactor.

30 El procedimiento de acuerdo con la etapa (i) puede llevarse a cabo también de manera que inicialmente se usa un catalizador de DMC activado de acuerdo con las etapas (α) y (β) en un agente de suspensión, y durante la copolimerización (γ) se añade el catalizador de DMC sin activación previa. Por lo tanto, una característica especialmente ventajosa de la forma de realización preferida de la presente invención es la capacidad de usar catalizadores de DMC "nuevos" sin activación para la cantidad parcial de catalizador de DMC, que se añade de manera
35 continua en la etapa (γ). Una activación de catalizadores de DMC que se lleva a cabo de manera análoga a la etapa (β) no solo implica la atención adicional del operador, por lo que aumentan los costes de fabricación, sino que también requiere un recipiente de reacción de presión, por lo que también aumenta el coste de capital para la construcción de una instalación de producción correspondiente. En este caso, el catalizador de DMC "nuevo" se define como catalizador de DMC no activado en forma sólida o en forma de una pasta en una sustancia iniciadora o agente de
40 suspensión. La capacidad del presente procedimiento para usar catalizador de DMC nuevo, no activado en la etapa (γ) permite ahorros significativos en la producción comercial de polietercarbonatopolioles y es una forma de realización preferida de la presente invención.

El término "continuo" usado en este caso puede definirse como modo de adición de un catalizador o reactivos relevantes de modo que se mantenga una concentración efectiva esencialmente continua del catalizador de DMC o del reactivo. La alimentación de catalizador tener lugar de manera genuinamente continua o en incrementos
45 relativamente cercanos. Del mismo modo, una adición iniciadora continua puede tener lugar de manera realmente continua o en incrementos. No se apartaría del presente procedimiento, añadir en incrementos un catalizador de DMC o reactivo de modo que la concentración de los materiales añadidos caiga 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 esencialmente a la misma concentración durante la mayor parte del transcurso de la misma reacción y que la sustancia iniciadora esté presente durante la mayor parte del procedimiento de copolimerización. Una adición
50 incremental de catalizador de DMC y/o reactivo, que no afecta esencialmente a la naturaleza del producto, es en aquel sentido, en el que se usa el término en este caso, sin embargo "continua". Es factible, por ejemplo, proporcionar un bucle de recirculación, en el que una parte de la mezcla de reacción se recircula a un punto anterior en el procedimiento, mediante lo cual se suavizan las discontinuidades provocadas por adiciones incrementales.
55

Etapas (δ)

Opcionalmente, en una etapa (δ), la mezcla de reacción retirada de manera continua en la etapa (γ), que en general contiene un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileno, puede transferirse a un reactor posterior, en el que, por medio de una reacción posterior, el contenido de óxido de alquileno libre se reduce a menos

del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción. Como reactor posterior, por ejemplo, puede servir un reactor tubular, un reactor de bucle o un tanque agitado. Preferentemente, la presión en este reactor posterior se encuentra a la misma presión que en el aparato de reacción, en el que se lleva a cabo la etapa de reacción (γ). Sin embargo, la presión en el reactor aguas abajo también se puede seleccionar mayor o menor. En una forma de realización preferida adicional, el dióxido de carbono después de la etapa de reacción (γ) se drena total o parcialmente y el reactor aguas abajo funciona a presión normal o una ligera sobrepresión. La temperatura en el reactor aguas abajo es preferentemente de 50 a 150 °C y de manera especialmente preferente de 80 a 140 °C.

Los polietercarbonatopolioles obtenidos de acuerdo con la invención tienen, por ejemplo, una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 6, y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente de 500 a 6000 g/mol.

En el polietercarbonatopolíol resultante de la etapa (i), antes de la etapa (ii), a una temperatura de 80 °C a 200 °C, puede reducirse térmicamente el contenido de constituyentes muy volátiles y/o en la mezcla de reacción de la etapa (ii), a una temperatura reducir térmicamente de 80 °C a 200 °C puede reducirse térmicamente el contenido de componentes muy volátiles.

Para la reducción térmica de los constituyentes volátiles, pueden emplearse los métodos generalmente conocidos por el experto en la materia por el estado de la técnica. Por ejemplo, la reducción térmica de los constituyentes volátiles puede conseguirse por medio de evaporación de capa fina, evaporación de trayectoria corta o una evaporación de película descendente, teniendo lugar esto preferentemente bajo presión reducida (vacío). Además, pueden emplearse también procedimientos de destilación clásicos, en los que el polietercarbonatopolíol se calienta a una temperatura de 80 a 200 °C, por ejemplo en un matraz o tanque agitado, y los componentes muy volátiles se separan por destilación a través de la cabeza. Para aumentar la eficiencia de la destilación puede trabajarse tanto a presión reducida y/o con el uso de un gas de extracción inerte (por ejemplo, nitrógeno) y/o el uso de un agente de arrastre (por ejemplo, agua o disolvente orgánico inerte). Además, la reducción de los constituyentes volátiles también puede tener lugar mediante extracción al vacío en una columna de empaquetamiento, empleándose como gas de extracción habitualmente vapor de agua o nitrógeno.

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). Catalizadores de DMC, que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta y permiten la preparación de polietercarbonatopolioles a concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que generalmente ya no se requiere 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 de zinc (III)) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo *tert*-butanol) contienen también un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Los catalizadores de DMC se obtienen preferentemente haciéndose reaccionar (i) 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 complejos orgánicos,

por ejemplo, de un éter o alcohol,

(ii) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida a partir de (i) mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),

(iii) lavándose dado el caso una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, por resuspensión y posterior aislamiento por filtración o centrifugación),

(iv) secándose a continuación el sólido obtenido, dado el caso después de la pulverización, a temperaturas de, en general, de 20 - 120 °C y a presiones de, en general, 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar),

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 complejantes orgánicos, preferentemente en exceso (con respecto al compuesto de cianuro de metal doble) y dado el caso se añaden componentes complejantes adicionales.

Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores de DMC son los productos de reacción de sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

Por ejemplo, se mezclan una solución acuosa de cloruro de zinc (preferentemente en exceso en relación con la sal de cianuro metálico, tal como hexacianocobaltato de potasio) y hexacianocobaltato de potasio y a continuación se añade dimetoxietano (glima) o *tert*-butanol (preferentemente en exceso, con respecto a hexacianocobaltato de zinc) a la suspensión formada.

Las sales metálicas adecuadas para preparar los compuestos de cianuro de metal doble tienen preferentemente la fórmula general (II),



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , preferentemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,
X son uno o varios (es decir, diferentes) 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 X = sulfato, carbonato u oxalato y
n es 2, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (III),



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Fe^{3+} , Al^{3+} , Co^{3+} y Cr^{3+} ,
X son uno o varios (es decir, diferentes) 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 X = sulfato, carbonato u oxalato y
r es 1, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (IV),



en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+}
X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
s es 2, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y
s es 4, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

o sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (V),

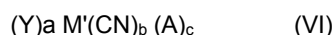


en la que

M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+}
X son uno o varios (es decir, diferentes) 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 X = sulfato, carbonato u oxalato y
t es 6, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

Ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, 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). También es posible usar mezclas de diferentes sales metálicas.

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



en la que

M' se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Co(II)$, $Co(III)$, $Cr(II)$, $Cr(III)$, $Mn(II)$, $Mn(III)$, $Ir(III)$, $Ni(II)$, $Rh(III)$, $Ru(II)$, $V(IV)$ y $V(V)$, preferentemente M' es uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en $Co(II)$, $Co(III)$, $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Cr(III)$, $Ir(III)$ y $Ni(II)$,
Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en metal alcalino (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metal alcalinotérreo (es decir, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),
A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que consiste en 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 para a, b y c de modo que se da 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.

- 5 Ejemplos de sales de cianuro metálico adecuadas son hexacianocobaltato (III) de sodio, hexacianocobaltato (III) de potasio, hexacianoferrato (II) de potasio, hexacianoferrato (III) de potasio, hexacianocobaltato (III) de calcio y hexacianocobaltato (III) de litio.

Compuestos de cianuro de metal doble preferidos, que están contenidos en los catalizadores de DMC, son compuestos de fórmula general (VII)



- 10 en la que M se define como en las fórmulas (II) a (V) y M' es como se define en la fórmula (VI), y

x, x', y y z son enteros y se seleccionan de modo que se da la electroneutralidad del compuesto de cianuro de metal doble.

Preferentemente es

x = 3, x' = 1, y = 6 y z = 2,

- 15 M = Zn(II), Fe(II), Co(II) o Ni(II) y
M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) o Ir(III).

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

- 20 Los ligandos de complejación orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se desvelan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase en particular la 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 complejantes orgánicos se emplean 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. Ligandos complejantes orgánicos preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos complejantes orgánicos especialmente preferidos son éteres alifáticos (tales 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, 25 que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos, como grupos hidroxilo alifáticos (tales como, por ejemplo, etilenglicol-mono-terc-butil éter, dietilenglicol-mono-terc-butil éter, tripropilenglicol-mono-metil éter y 3-metil-3-oxetan-metanol). Los ligandos complejantes orgánicos altamente preferidos se seleccionan de uno o varios compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, terc-butanol 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, etilenglicol-mono-terc-butil éter y 3-metil-3-oxetan-metanol.

- 35 Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores de DMC, se emplean uno o varios componente(s) complejantes de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, éster de polialquilenglicol sorbitano, polialquilenglicolglidil éter, 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), polivinilmetil éter, poliviniletil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), 40 polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o de los glicidil éteres, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxilados, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturado o compuestos activos en superficie o interfase iónicos.

- 45 Preferentemente, en la preparación de los catalizadores de DMC, en la primera etapa, las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de zinc), se emplean en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles) con respecto a sal de cianuro metálico (es decir, al menos una relación molar de sal metálica con respecto a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando complejante orgánico (por ejemplo, terc-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de 50 cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc), agua, sal metálica en exceso, y el ligando complejante orgánico.

- El ligando complejante orgánico puede estar presente a este respecto en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal de cianuro metálico, o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble. Ha resultado ser ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y la sal de cianuro metálico, y el ligando complejante orgánico con agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación con un componente complejante adicional. El componente complejante se emplea a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligandos complejantes orgánicos.

Un procedimiento preferido para llevar a cabo la primera etapa (es decir, la preparación de la suspensión) tiene lugar con el uso de una boquilla mezcladora, de manera especialmente preferente usando un dispersor por chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.

5 En la segunda etapa tiene lugar el aislamiento del sólido (es decir, el precursor del catalizador de acuerdo con la invención) de la suspensión mediante técnicas conocidas, tales como centrifugación o filtración.

En una variante de realización preferida, el sólido aislado se lava a continuación en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando complejante orgánico (por ejemplo, por resuspensión y posterior aislamiento por filtración o centrifugación). De esta manera, pueden retirarse del catalizador, por ejemplo, subproductos solubles en agua, tales como cloruro de potasio. Preferentemente, la cantidad de agente complejante orgánico en la solución acuosa de lavado se encuentra entre el 40 y el 80 % en peso, con respecto a la solución total.

Opcionalmente, en la tercera etapa de la solución acuosa de lavado, se agrega componente complejante adicional, preferentemente en el intervalo entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto a la solución total.

Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, en una primera etapa de lavado (iii-1) se lava con una solución acuosa del ligando complejante orgánico (por ejemplo, con una solución acuosa del alcohol insaturado) (por ejemplo, por resuspensión y posterior aislamiento por filtración o centrifugación), para retirar del catalizador, de esta manera, por ejemplo, subproductos solubles en agua, tales como cloruro de potasio. De manera especialmente preferente, la cantidad de ligando complejante orgánico (por ejemplo, alcohol insaturado) en la solución acuosa de lavado se encuentra entre el 40 y el 80 % en peso, con respecto a la solución total de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado adicionales (iii-2), o bien la primera etapa de lavado se repite una o varias veces, preferentemente una o tres veces, o bien preferentemente, se emplea una solución no acuosa, tal como, por ejemplo, una mezcla o solución de ligandos complejantes orgánicos (por ejemplo, alcohol insaturado) y otro componente complejante (preferentemente en el intervalo entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2)), como solución de lavado y el sólido se lava por lo tanto una o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

25 El sólido aislado y dado el caso lavado se seca a continuación, dado el caso después de la pulverización, a temperaturas, en general, de 20 - 100 °C y a presiones, en general, de 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar).

Un procedimiento preferido para aislar los catalizadores de DMC de la suspensión por filtración, lavado de la torta del filtro y secado se describe en el documento WO-A 01/80994.

Además de los catalizadores de DMC preferentemente utilizados a base de hexacianocobaltato de zinc ($Zn_3[Co(CN)_6]_2$), otros catalizadores de complejos metálicos basados en los metales zinc y/o cobalto conocidos por los expertos en la técnica para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto incluye en particular los denominados catalizadores de glutarato de zinc (descritos, por ejemplo, en MH Chisholm et al., *Macromolecules* 2002, 35, 6494), los denominados catalizadores de diiminato de zinc (descritos, por ejemplo, en S. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284) y los denominados catalizadores de cobalto-selenio (descritos, por ejemplo, en el documento US 7.304.172 B2, US 2012/0165549 A1).

Después de llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación del polietercarbonatopoliol, la mezcla de reacción resultante contiene el catalizador de DMC, por regla general en forma de partículas sólidas finamente dispersas. Por lo tanto, puede ser deseable retirar el catalizador de DMC lo más completamente posible de la mezcla de reacción resultante. Por un lado, la separación del catalizador de DMC tiene la ventaja de que el polietercarbonatopoliol resultante cumple con los valores límite industriales o relevantes para la certificación, por ejemplo, con respecto a una permanencia de catalizador activado en el producto o las emisiones que resultan de otro modo, y, por otro lado, sirve para recuperar el catalizador de DMC.

El catalizador de DMC puede retirarse tanto como sea posible o completamente con ayuda de distintos métodos: el catalizador de DMC puede separarse, por ejemplo, con ayuda de filtración de membrana (nanofiltración, ultrafiltración o filtración de flujo transversal), con ayuda de la filtración de la torta, con ayuda de la filtración previa al recubrimiento o por medio de centrifugación del polietercarbonatopoliol.

Preferentemente, se usa un procedimiento de múltiples etapas que consiste en al menos dos etapas para separar el catalizador de DMC.

Por ejemplo, en una primera etapa, la mezcla de reacción a filtrar en una primera etapa de filtración se divide en una corriente parcial más grande (filtrado), en el que la mayor parte del catalizador o todo el catalizador ha sido separado, y una corriente residual más pequeña (retenido), que contiene el catalizador separado. En una segunda etapa, la corriente residual se somete a una filtración final. A partir de esto se obtiene otra corriente de filtrado, en el que la mayor parte del catalizador o todo el catalizador ha sido separado, así como un residuo de catalizador húmedo a en gran parte seco obtenido.

55 Como alternativa, sin embargo, el catalizador contenido en el polietercarbonatopoliol también se puede someter en una primera etapa a una adsorción, aglomeración/coagulación y/o floculación, seguido de la separación de la fase sólida del polietercarbonatopoliol en una segunda o más etapas subsiguientes. Los adsorbentes adecuados para la adsorción mecánica-física y/o química comprenden, entre otros, arcillas activadas o no activadas o tierras de blanqueo

(sepiolitas, montmorillonitas, talco, etc.), silicatos sintéticos, carbón activado, sílices / tierras de diatomeas y sílices / tierras de diatomeas activadas en intervalos de cantidades típicos del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,8 % al 1,2 % en peso, con respecto a polietercarbonatopoliol, a temperaturas de 60 °C a 140 °C, preferentemente 90 °C a 110 °C, y tiempos de residencia de 20 minutos a 100 minutos, preferentemente de 40 minutos a 80 minutos, pudiendo

llevarse a cabo la etapa de adsorción incluyendo la mezcla del adsorbente de manera discontinua o continua. Un procedimiento preferido para separar esta fase sólida (que consiste, por ejemplo, en adsorbente y catalizador de DMC) del polietercarbonatopoliol representa la filtración previa al recubrimiento. En este sentido, la superficie del filtro depende del comportamiento de filtración, que se determina por la distribución del tamaño de partícula de la fase sólida que va a separarse, resistencia específica media de la torta del filtro resultante así como la resistencia total de la capa previa al recubrimiento y la torta de filtro, con un agente auxiliar de filtración permeable/de paso (por ejemplo inorgánico: celite, perlita; orgánico: celulosa) con un espesor de capa de 20 mm a 250 mm, preferentemente de 100 mm a 200 mm ("recubrimiento previo"). La separación de la mayoría de la fase sólida (que consiste, por ejemplo, en adsorbente y el catalizador de DMC) tiene lugar en la superficie de la capa de previa al recubrimiento en combinación con una filtración profunda de las partículas más pequeñas dentro de la capa de previa al recubrimiento. La temperatura del producto bruto que va a filtrarse se encuentra, a este respecto, en el intervalo de 50 °C a 120 °C, preferentemente de 70 °C a 100 °C.

Para garantizar una corriente de producto suficiente a través de la capa de previa al recubrimiento y la capa de torta que crece sobre ella, por ejemplo, la capa de torta así como una pequeña parte de la capa de previa al recubrimiento (periódica o continua) pueden eliminarse por medio de un raspador o cuchillo y retirarse del proceso. El ajuste del raspador o cuchillo se realiza a este respecto a velocidades de alimentación mínimas de aproximadamente 20 µm/min - 500 µm/min, preferentemente en el intervalo de 50 µm/min - 150 µm/min.

Tan pronto como la capa previa al recubrimiento se haya eliminado en su mayor parte o completamente por este proceso, se detiene la filtración y se aplica una nueva capa previa al recubrimiento a la superficie del filtro. En este sentido, el agente auxiliar de filtración puede suspenderse, por ejemplo, en carbonato de propileno cíclico.

Típicamente, esta filtración previa al recubrimiento se lleva a cabo en filtros de tambor de vacío. Para, en el caso de una corriente de alimentación viscosa, realizar rendimientos de filtrado técnicamente relevantes en el intervalo de 0,1 m³/(m²·h) a 5 m³/(m²·h), el filtro de tambor también se puede diseñar como un filtro de tambor de presión con diferencias de presión de hasta 6 bar y más entre el medio a filtrar y el lado del filtrado.

En principio, la separación del catalizador de DMC de la mezcla de reacción resultante del procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo tanto antes de la retirada de los constituyentes volátiles (tales como, por ejemplo, carbonato de propileno cíclico) como después de la eliminación de los constituyentes volátiles.

Además, la separación del catalizador de DMC de la mezcla de reacción resultante del procedimiento de acuerdo con la invención con o sin la adición adicional de un disolvente (en particular carbonato de propileno cíclico) para reducir la viscosidad antes o durante el individuo, pueden llevarse a cabo etapas de separación del catalizador descritas.

Los polietercarbonatopoliolos que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de subproductos y pueden procesarse sin dificultad, en particular por reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas blandas de poliuretano. Por lo tanto, para una forma de realización preferida de la invención, el objetivo era proporcionar polietercarbonatopoliolos, que tanto después de carga térmica presenta un contenido lo más bajo posible de dioxanos, como son adecuados para la producción de espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano, se usan preferentemente polietercarbonatopoliolos, que son a base de una sustancia iniciadora con funcionalidad H, que tiene una funcionalidad de al menos 2.

Además, los polietercarbonatopoliolos que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustible, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o material textil o formulaciones cosméticas.

El experto en la materia sabe que, dependiendo del campo particular de aplicación, los polietercarbonatopoliolos a usar tienen que cumplir ciertas propiedades del material, tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.

Ejemplos:

Métodos:

Índice de OH:

La determinación de los índices de OH (índices de hidroxilo) tuvo lugar de acuerdo con la especificación de la norma DIN 53240.

Viscosidad:

Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro de rotación (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) a una velocidad de corte de 5 s⁻¹ según la especificación de la norma DIN 53018.

CPG:

El promedio en número M_n y el promedio en peso M_w del peso molecular así como la polidispersidad (M_w/M_n) de los productos se determinó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Se procedió según la norma DIN 55672-1: "Cromatografía de permeación en gel, Parte 1: Tetrahidrofurano como eluyente" (SECURITY GPC-System de PSS Polymer Service, Caudal 1,0 ml/min; Columnas: 2xPSS SDV linear M, 8x300 mm, 5 μ m; detector de RID). A este respecto, se usaron muestras de poliestireno de masa molecular conocida para la calibración.

Contenido de CO₂ en el polietercarbonatopolíol:

El porcentaje de CO₂ incorporado, en el polietercarbonatopolíol resultante así como la relación de carbonato de propileno con respecto a polietercarbonatopolíol se determinó por medio de RMN de ¹H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; Programa de pulso zg30, Tiempo de espera d1: 10 s, 64 escaneos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en RMN de ¹H MR (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue:

carbonato cíclico (que se formó como subproducto) con resonancia a 4,5 ppm, carbonato, resultante del dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopolíol con resonancias a 5,1 a 4,8 ppm, PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpolíol (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm, el 1,8-octanodiol incorporado como molécula iniciadora (si está presente) octanodiol con una resonancia de 1,6 a 1,52 ppm.

El porcentaje molar del carbonato incorporado en el polímero en la mezcla de reacción se calcula de acuerdo con la fórmula (VIII) tal como sigue, usándose las siguientes abreviaturas:

F(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (se corresponde con un átomo de H)
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopolíol y un átomo de H para carbonato cíclico.
 F(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO libre, sin reaccionar
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2 - 1,0 ppm para polieterpolíol
 F(1,6-1,52) = área de la resonancia a 1,6 a 1,52 ppm para 1,8-octanodiol (iniciador), si está presente

Teniendo en cuenta las intensidades relativas, la siguiente fórmula (VIII) para el carbonato unido a polímero ("carbonato lineal" LC) en la mezcla de reacción se convirtió en % en moles:

$$LC = \frac{F(5,1 - 4,8) - F(4,5)}{F(5,1 - 4,8) + F(2,4) + 0,33 * F(1,2 - 1,0) + 0,25 * F(1,6 - 1,52)} * 100 \quad (VIII)$$

El porcentaje en peso (en % en peso) de carbonato unido a polímero (LC') en la mezcla de reacción se calculó de acuerdo con la fórmula (IX),

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

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

$$N = [F(5,1 - 4,8) - F(4,5)] * 102 + F(4,5) * 102 + F(2,4) * 58 + 0,33 * F(1,2 - 1,0) * 58 + 0,25 * F(1,6 - 1,52) * 146 \quad (X)$$

El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y la del óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar del óxido de propileno y el factor 146 resulta de la masa molar del iniciador 1,8-octanodiol utilizado (si está presente).

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

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

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

Para calcular, a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción, la composición con respecto al porcentaje de polímero (que consiste en polieterpolíol, que se formó a partir de iniciador y óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO₂, y polietercarbonatopolíol, formado a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de

CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron del cálculo los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico así como óxido de propileno sin reaccionar, dado el caso presente).

El porcentaje en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en un porcentaje en peso de dióxido de carbono por medio del factor $F=44/(44+58)$. El dato del contenido de CO₂ en el polietercarbonatopoliol se normaliza al porcentaje de la molécula de polietercarbonatopoliol, que se formó durante la copolimerización y dado el caso las etapas de activación en presencia de CO₂ (es decir, el porcentaje de la molécula de polietercarbonatopoliol, que resulta del iniciador (1,8-octanodiol, si está presente), así como de la reacción del iniciador con epoxi, que se añadió en condiciones libres de CO₂, no se tuvo en cuenta en este sentido).

A partir del contenido de CO₂, el índice de hidroxilo y el iniciador empleado se calculó en cada caso la relación de e/f (véase la fórmula (Ia)) para el respectivo polietercarbonatopoliol.

Contenido de DMD:

La determinación cualitativa y cuantitativa de los dimetildioxanos (en lo sucesivo, DMD) a partir de polietercarbonatopoliolos tuvo lugar por medio de un aparato Headspace-GC/MS.

Como aparatos se emplearon:

Cromatógrafo de gases:

empresa: Thermo Scientific
nombre: Trace GC Ultra
número de serie: 6201252621

espectrómetro de masas:

empresa: Thermo Scientific
nombre: ISQ Single Quadrupole MS
número de serie: ISQ121046

Muestreador Headspace:

empresa: Perkin Elmer
nombre: Turbo Matrix 40 Trap
número de serie: M41L0505273

1. Método

Las muestras se almacenaron herméticamente en el refrigerador a 5 °C hasta inmediatamente antes de pesarlas. Aproximadamente de 10 a 15 mg de la muestra en cuestión se transfirió a un vial con espacio de cabeza de 22 ml con un volumen exacto y se pesaron a $\pm 0,3$ mg (nominalmente $\pm 0,1$ mg). El vial se tapó cuidadosamente y se colocó en el sistema de entrada Headspace (Perkin Elmer TurboMatrix 40 Trap Headspace Sampler) a 150 °C durante 15 min. A continuación, se introdujo la aguja de inyección para aumentar la presión, y la presión llegó a 236 kPa en 2 minutos. Por último, la aguja de inyección se insertó completamente y se inyectó durante 0,08 min (4,8 segundos) desde el espacio de vapor a la línea de transferencia 1 (entre el muestreador de espacio superior y el cromatógrafo de gases). Temperatura de la aguja: 153 °C; Temperatura de la línea de transferencia 1: 157 °C.

Parámetros de CG: Temperatura del inyector 210 °C, Presión del inyector 210 kPa, División Inyector de CG 10 ml/min, división adicional detrás del inyector de CG en dos columnas del tipo Restek Rxi-5Sil MS (dimetilsiloxano con 5 % de porcentaje de fenilo), en cada caso aproximadamente 20 m de longitud, 0,15 mm de diámetro interior y 2 µm de espesor de película. Programa de temperatura: 2 min a 45 °C, de 45 a 150 °C con 12 °C/min, de 150 a 310 °C con 45 °C/min, 15 min a 310 °C. Aparato de CG: Thermo Trace CG Ultra.

Columna de detección 1: FID, 280 °C, hidrógeno 37 ml/min, aire 320 ml/min. Gas de constitución helio 15 ml/min.

Columna de detección 2: 70 eV EI-MS con Thermo ISQ, Temperatura de la línea de transferencia 2 (entre el extremo de la columna 2 y la fuente de iones de EM) 270 °C, temperatura de la fuente de iones 250 °C, intervalo de masa ajustado de 20 a 420 dalton ($z = 1$), duración de la exploración 0,4 s.

2. Asociación

La asociación se llevó a cabo sobre la base de los espectros de masas-EI de 70 eV. Aparecen 4 isómeros en el intervalo RT 8 a 10 min. Los espectros de estos isómeros apenas se diferencian: Ion molecular m/z 116, pico de base m/z 42, pérdida neutral lógica de 15 unidades de masa a m/z 101 ($M - CH_3$).

3. Determinación cuantitativa

La base de las determinaciones cuantitativas fue la calibración externa por medio de un destilado, que consistía en

aproximadamente el 70 % en peso de dimetildioxanos. El contenido absoluto de dimetildioxano en el destilado se determinó por RMN de ^1H cuantitativa (Q-RMN). La calibración externa se llevó a cabo como un método de factor con doble determinación. Las áreas FID o recuentos de área se determinaron como valores de suma de los 4 isómeros. El cálculo de la masa absoluta de dimetildioxano se realizó por medio de factor, y el de la concentración en la muestra en cuestión sobre su peso exacto de muestra. Por regla general, se llevaron a cabo determinaciones por duplicado. Por seguridad, el factor se verificó regularmente mediante mediciones repetidas.

Productos químicos:

Los aditivos de fósforo (componente K) utilizados en los ejemplos se adquirieron en cada caso de Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Múnich, Alemania.

10 **Preparación de polietercarbonatopoliol A**

En un reactor de presión de 60 l lavado con nitrógeno con equipo de dosificación de gas, se dispuso una suspensión de 16,0 g de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, Ejemplo 6 del mismo) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó a aproximadamente 100 °C y se inertizó durante 1 h a presión reducida (100 mbar) con N_2 . A continuación, se cargó con CO_2 a una presión de 74 bar. Se dosificaron rápidamente 500 g de óxido de propileno (PO) en el reactor a 110 °C con agitación (316 rpm). El inicio de la reacción fue notable por un pico de temperatura ("hotspot") y una disminución de la presión. Después de la activación, se añadieron el óxido de propileno restante (32,04 kg) con 8,7 kg/h y 1,188 kg del iniciador glicerol (mezclado con 180 ppm de H_3PO_4 al 85 %) con 0,4 kg/h simultáneamente en el reactor. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se redujo a 105 °C. El progreso de la reacción se observó en el consumo de CO_2 , por lo que la presión en el reactor se mantuvo en el valor indicado anteriormente (74 bar) mediante medición posterior continua controlada. Después de completar la adición de PO, la mezcla se agitó a 105 °C a 316 rpm, hasta que no se detectó más caída de presión. El producto resultante se dividió en dos lotes.

Lote 1:

La reducción térmica del contenido de constituyentes volátiles del primer lote de producto se realizó en un evaporador de capa fina ($T = 140\text{ °C}$, $p < 3\text{ mbar}$, 400 rpm). El polietercarbonatopoliol A1 resultante se examinó analíticamente, obteniéndose los siguientes resultados.

Polietercarbonatopoliol A1:

Índice de OH = 55,8 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C) = 19650 mPas
Contenido de CO_2 = 20,0 %
Polidispersidad (M_w/M_n) = 1,12
Contenido de DMD = 360 ppm
Relación e/f = 1 / 1,91

Lote 2:

La reducción térmica del contenido de constituyentes muy volátiles del segundo lote de producto se realizó mediante dos capas finas en un evaporador de capa fina ($T = 140\text{ °C}$, $p < 3\text{ mbar}$, 400 rpm). El polietercarbonatopoliol A2 resultante se examinó analíticamente, obteniéndose los siguientes resultados.

Polietercarbonatopoliol A2:

Índice de OH = 55,2 mg de KOH/g
Viscosidad (25 °C) = 17400 mPas
Contenido de CO_2 = 20,0 %
Polidispersidad (M_w/M_n) = 1,12
Contenido de DMD = 140 ppm
Relación e/f = 1 / 1,92

45 Ensayos de almacenamiento con polietercarbonatopoliol A1:

Ejemplo comparativo 1

Se almacenaron 100 g del polietercarbonatopoliol A1 en un envase de vidrio con tapa roscada a 180 °C durante 24 h. A continuación, se determinó el contenido de DMD del polietercarbonatopoliol A1 almacenado.

Ejemplos 2 a 4

Se mezclaron 100 g del polietercarbonatopoliol A1 empleado con el componente K de la manera y cantidad indicadas en la Tabla 1 y se almacenaron en un recipiente de vidrio con tapa roscada a 180 °C durante 24 h. A continuación, se determinó en cada caso el contenido de DMD del polietercarbonatopoliol almacenado.

Tabla 1: Ensayos de almacenamiento con polietercarbonatopolíol A1

Ejemplo	Componente K	Temperatura de almacenamiento [°C]	Tiempo de almacenamiento [h]	Contenido de DMD [ppm]
1 (comp.)	---	180	24	3256
2	125 ppm de ácido fosfórico	180	24	212
3	270 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	180	24	319
4	500 ppm de éster trietilico de ácido fosfórico	180	24	180
4a	5000 ppm de éster trietilico de ácido fosfórico	180	24	322
Comp. = Ejemplo comparativo				

Los experimentos resumidos en la Tabla 1 se llevaron a cabo a partir de polietercarbonatopolíol A1 con un contenido de DMD de 360 ppm. Los resultados de la Tabla 1 muestran que el polietercarbonatopolíol A1 que contiene componente K sorprendentemente tiene un menor contenido de DMD después del almacenamiento térmico (Ejemplos 2 a 4), así como que el contenido de DMD en el polietercarbonatopolíol A1 aumenta significativamente después del almacenamiento térmico sin componente K (Ejemplo comparativo 1).

Ensayos de almacenamiento con polietercarbonatopolíol A2:

Ejemplo comparativo 5

Se almacenaron 100 g del polietercarbonatopolíol A2 en un envase de vidrio con tapa roscada a 80 °C durante 28 días. A continuación, se determinó el contenido de DMD del polietercarbonatopolíol A2 almacenado.

Ejemplos 6 y 7

Se mezclaron 100 g del polietercarbonatopolíol A2 empleado con el componente K de la manera y cantidad indicadas en la Tabla 2 y se almacenaron en un recipiente de vidrio con tapa roscada a 80 °C durante 28 días. A continuación, se determinó en cada caso el contenido de DMD del polietercarbonatopolíol almacenado.

Tabla 2: Ensayos de almacenamiento con polietercarbonatopolíol A2

Ejemplo	Aditivo	Temperatura de almacenamiento	Tiempo de almacenamiento [días]	Contenido de DMD [ppm]
5 (comp.)	---	80	28	440
6	125 ppm de ácido fosfórico	80	28	74
7	270 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	80	28	72
Comp. = Ejemplo comparativo				

Los experimentos resumidos en la Tabla 2 se llevaron a cabo a partir de polietercarbonatopolíol A2 con un contenido de DMD de 140 ppm. Los resultados de la Tabla 2 muestran que el polietercarbonatopolíol A2 que contiene componente K sorprendentemente tiene un menor contenido de DMD después del almacenamiento térmico (Ejemplos 6 a 7), así como que el contenido de DMD en el polietercarbonatopolíol A2 aumenta significativamente después del almacenamiento térmico sin componente K (Ejemplo comparativo 5).

Preparación de polietercarbonatopolíol B

En un reactor de presión de 60 l lavado con nitrógeno con equipo de dosificación de gas, se dispuso una suspensión de 14,9 g de catalizador de DMC seco (preparado de acuerdo con el documento WO 01/80994 A1, Ejemplo 6 del mismo) así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó a aproximadamente 100 °C y se inertizó durante 1 h a presión reducida (100 mbar) con N₂. A continuación, se cargó con CO₂ a una presión de 74 bar. Se dosificaron rápidamente 500 g de óxido de propileno (PO) en el reactor a 110 °C con agitación (316 rpm). El inicio de la reacción fue notable por un pico de temperatura ("hotspot") y una disminución de la presión. Después de la activación, se añadieron el óxido de propileno restante (33,58 kg) con 8,2 kg/h y 1,1 kg de una mezcla del iniciador glicerol (mezclado con 180 ppm de H₃PO₄ al 85 %) y monopropilenglicol (relación en peso 85/15) con 0,29 kg/h simultáneamente en el reactor. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se redujo a 105 °C. El progreso de la reacción se observó en el consumo de CO₂, por lo que la presión en el reactor se mantuvo en el valor indicado anteriormente (74 bar) mediante medición posterior continua controlada. Después de completar la adición de PO, la

mezcla se agitó a 105 °C a 316 rpm, hasta que no se detectó más caída de presión. El polietercarbonatopoliol B resultante se examinó analíticamente, obteniéndose el siguiente resultado.

Contenido de DMD = 610 ppm

Contenido de CO₂ = 20,4 %

Relación e/f = 1 / 1,86

En los siguientes ejemplos (Ejemplo comparativo 8 y Ejemplos 9 y 10), la reducción térmica de los constituyentes volátiles tuvo lugar mediante un evaporador de corto recorrido:

Este evaporador de corto recorrido se diseñó de tal manera que el polietercarbonatopoliol B se pasó a una temperatura de 80 °C desde la parte superior de una superficie vertical del evaporador. La superficie del evaporador era un tubo con un sistema de agitación mecánico dispuesto centralmente. A este respecto, mediante el sistema de agitación con cuchillas de agitación móviles, que rozan la superficie de calentamiento, resultó una película delgada del polietercarbonatopoliol B. Los constituyentes volátiles (del polietercarbonatopoliol B) que volatilizaron se depositaron en un condensador interno. La energía de evaporación requerida se introdujo en la película delgada a través de un revestimiento externo doble.

El evaporador de corto recorrido se calentó para ello con un baño de aceite, que se ajustó a la temperatura T1 indicada en la Tabla 3. La superficie de calentamiento del evaporador de corto recorrido ascendió a 0,125 m². La temperatura de la espiral de enfriamiento en el interior del evaporador y el condensador frente a las dos trampas frías se mantuvo a -10 °C por medio de Kryomat. La velocidad de giro del agitador fue de 250 rpm. El vacío alcanzado, medido detrás de las dos trampas frías grandes (llenas de mezcla de hielo seco y acetona), fue p_{abs} = 0,08 mbar (bomba de aceite de paletas rotativas Trivac).

El rendimiento a través del evaporador de corto recorrido fue en cada caso 300 g de polietercarbonatopoliol B empleado por hora.

Ejemplo comparativo 8: Preparación de polietercarbonatopoliol B-1

Se sometieron 300 g de polietercarbonatopoliol B a un tratamiento posterior térmico por medio de evaporador de corto recorrido de acuerdo con la descripción anterior. Se determinó el contenido de DMD del polietercarbonatopoliol B-1 resultante, véase la tabla 3.

Ejemplo 9: Preparación de polietercarbonatopoliol B-2

Se mezclaron 300 g de polietercarbonatopoliol B con 125 ppm de ácido fosfórico (en forma de una solución acuosa al 40 %) (90 s a 2300 rpm). A continuación, la mezcla resultante se sometió a tratamiento posterior térmico por medio de evaporador de corto recorrido de acuerdo con la descripción anterior. Se determinó el contenido de DMD del polietercarbonatopoliol B-2 resultante, véase la tabla 3.

Ejemplo 10: Preparación de polietercarbonatopoliol B-3

Se mezclaron 300 g de polietercarbonatopoliol B con 210 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico (90 s a 2300 rpm). A continuación, la mezcla resultante se sometió a tratamiento posterior térmico por medio de evaporador de corto recorrido de acuerdo con la descripción anterior. Se determinó el contenido de DMD del polietercarbonatopoliol B-3 resultante, véase la tabla 3.

Tabla 3: Reducción térmica del contenido de constituyentes muy volátiles por medio de evaporador de corto recorrido

Ejemplo	Polietercarbonatopoliol	Temperatura T1 [°C]	Componente K	Contenido de DMD [ppm]
8 (comp.)	B-1	140	---	250
9	B-2	140	125 ppm de ácido fosfórico	< 10
10	B-3	140	210 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	< 10
Comp. = Ejemplo comparativo				

La Tabla 3 muestra que, a partir del polietercarbonatopoliol B no tratado, la simple reducción térmica del contenido de constituyentes volátiles por medio del evaporador de corto recorrido solo conduce a una reducción del contenido de DMD de 610 a 250 ppm (Ejemplo comparativo 8). La adición de 125 ppm de ácido fosfórico o 210 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico antes del tratamiento posterior térmico por medio del evaporador de corto recorrido, por otro lado, proporciona valores de DMD por debajo del límite de detección, que se encuentra en 10 ppm (Ejemplos 9 y 10).

En los siguientes ejemplos (Ejemplo 11 (comparación) y Ejemplos 12 - 24), en cada caso se mezclaron 300 g de polietercarbonatopoliol B con componentes K distintos en diferentes cantidades (90 s a 2300 rpm). A continuación, la mezcla resultante se sometió a tratamiento posterior térmico por medio de evaporador de corto recorrido de acuerdo

con la descripción anterior, ajustándose la temperatura T1 indicada en la Tabla 4. Se determinó el contenido de DMD de los polietercarbonatopolioles resultantes, véase la tabla 4.

Tabla 4: Reducción térmica del contenido de constituyentes muy volátiles por medio de evaporador de corto recorrido

Ejemplo	Componente K	Temperatura T1 [°C]	Contenido de DMD [ppm]
11 (comp.)	---	160 °C	280
12	5 ppm de ácido fosfórico	160 °C	114
13	20 ppm de ácido fosfórico	160 °C	<10
14	35 ppm de ácido fosfórico	160 °C	<10
15	50 ppm de ácido fosfórico	160 °C	<10
16	100 ppm de ácido fosfórico	160 °C	<10
17	10 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	160 °C	26
18	100 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	160 °C	<10
19	200 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	160 °C	<10
20	400 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico	160 °C	<10
21	200 ppm de éster trietilico de ácido fosfórico	160 °C	12
22	100 ppm de fosfito de trietilo	160 °C	34
23	100 ppm de H ₃ PO ₃	160 °C	<10
24	200 ppm de (NH ₄) ₂ HPO ₄	160 °C	14
Comp. = Ejemplo comparativo			

- 5 La Tabla 4 muestra que el tratamiento térmico del polietercarbonatopolio B por medio de un evaporador de corto recorrido (T1 = 160 °C) sin la adición de un componente K simplemente conduce a una reducción del contenido de DMD de 610 a 280 ppm (Ejemplo comparativo 11). Por el contrario, la adición de 5 ppm de ácido fosfórico (Ejemplo 12) o 10 ppm de éster dibutílico de ácido fosfórico (Ejemplo 17) ya conduce a una reducción significativa a 114 o 26 ppm de DMD. Con una adición de 20 ppm de ácido fosfórico (Ejemplo 13), el contenido de DMD se encuentra por debajo del límite de detección (<10 ppm). Los ejemplos 21 a 24 muestran la eficacia de otros componentes K de acuerdo con la invención.

Ejemplo 25 (comparativo): Reacción de polietercarbonatopolio B con clorodifenilfosfina con cantidades de compuesto de fósforo de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento US-A 4 145 525

- 15 La mitad estequiométrica de los grupos terminales hidroxilo del polietercarbonatopolio se hizo reaccionar con clorodifenilfosfina. La realización tuvo lugar de acuerdo con el Ejemplo 2 del documento US-A 4 145 525.

Se almacenaron 100 g del polietercarbonatopolio resultante de acuerdo con el Ejemplo comparativo 25 en un recipiente de vidrio con tapa roscada a 180 °C durante 24 h. A continuación, se determinó el contenido de DMD del polietercarbonatopolio almacenado.

Contenido de DMD después del almacenamiento: 1556 ppm

20 Producción de espumas blandas de poliuretano

En el modo de procesamiento habitual para la producción de espumas de poliuretano según el procedimiento de una etapa, se hicieron reaccionar entre sí las materias primas enumeradas en los ejemplos de la siguiente Tabla 5.

La densidad aparente se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98.

- 25 La dureza de indentación se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3386-1-98 (con el 40 % de deformación en el 4º ciclo).

La resistencia a la tracción y el alargamiento de rotura se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1798.

La deformación permanente al 50 % de deformación (DVR 50 %) y la deformación permanente al 90 % de deformación

(DVR 90 %) se determinaron de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1856.

- C1: polieterepoliol trifuncional con un índice de OH de 48 mg de KOH/g, preparado por alcoxilación de glicerol catalizada por DMC con una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en la relación de cantidades 89/11 y aproximadamente el 8 % en moles de grupos OH primarios.
- C2 Tegostab® B 2370, Preparación de polisiloxanos organo-modificados, Empresa Evonik Goldschmidt
- C3 Addocat® 108, Catalizador de amina de la empresa Rheinchemie
- C4 Addocat® SO, Catalizador de estaño de la empresa Rheinchemie
- TDI-1: Mezcla que contiene el 80 % en peso de 2,4-toluidiisocianato y el 20 % en peso de 2,6-toluidiisocianato con un contenido de NCO del 48,3 % en peso.

Como se puede ver en la Tabla 5, basándose en los componentes de polioliol que contienen un polietercarbonatopolioliol de acuerdo con los Ejemplos 4, 16, 18, 21, 22, 23, 24 pudo alcanzarse un buen procesamiento para dar espumas blandas de poliuretano, y se obtuvieron espumas blandas de poliuretano con un perfil de propiedades bueno en conjunto.

5

Explicación de la Tabla 5:

*) 24 h de almacenamiento a 180 °C, tal como se indica en el ejemplo en cuestión.

#) después del evaporador de corto recorrido, tal como se indica en el ejemplo en cuestión.

Comp. significa ejemplo comparativo

10

Tabla 5: Producción de espumas blandas de poliuretano

Ejemplo		26 (comp.)	27	28 (comp.)	29	30	31	32	33	34	35 (comp.)
Componente de polioli (P)											
C1	Partes en peso	100,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
del Ejemplo 4: A1 con 500 ppm de éster trietilico de ácido fosfórico después del almacenamiento *)	Partes en peso		70,00								
del ejemplo 11 (comp.): B después de KV#)	Partes en peso			70,00							
del Ejemplo 16: B con 100 ppm de ácido fosfórico después de KV#)	Partes en peso				70,00						
del Ejemplo 18: B con 100 ppm de éster dibutilico de ácido fosfórico después de KV#)	Partes en peso					70,00					
del Ejemplo 21: B con 200 ppm de éster trietilico de ácido fosfórico después de KV#)	Partes en peso						70,00				
del Ejemplo 22: B con 100 ppm de fosfito de trietil después de KV#)	Partes en peso							70,00			
del Ejemplo 23: B con 100 ppm de H3P03 después de KV#)	Partes en peso								70,00		
del Ejemplo 24: B con 200 ppm de (NH4)2HPO4 después de KV#)	Partes en peso									70,00	
del ejemplo 25 (comp.): B que ha reaccionado con clorodifenilfosfina)	Partes en peso										70,00
Agua (añadida)	Partes en peso	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
C2	Partes en peso	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
C3	Partes en peso	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
C4	Partes en peso	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12

(continuación)

Ejemplo		26 (comp.)	27	28 (comp.)	29	30	31	32	33	34	35 (comp.)
Componente de isocianato (iso)											
Relación de mezcla de TDI-1 (partes en peso) P: Iso =	100 :	34,16	34,54	34,32	34,33	34,32	34,34	34,30	34,32	34,30	30,41
Número característico		108,0	108,0	108,0	108,0	108,00	108,00	108,00	108,00	108,00	108,0
Procesabilidad		correcto	correcto	correcto	correcto	correcto	correcto	correcto	correcto	correcto	Colapso
Densidad aparente	kg/m3	37,8	38,2	38,6	37,4	37,6	38,4	38,0	38,8	39,1	
Componente de isocianato (iso)											
Dureza de indentación 40 % 1. Ciclo	kPa	5,9	6,9	6,9	6,6	7,0	7,1	7,0	7,4	7,4	
Dureza de indentación 40 % 4. Ciclo	kPa	4,05	4,61	4,72	4,49	4,69	4,8	4,71	5,0	5,0	
DVR 50 %	%	1,8	2,0	2,3	2,0	2,2	2,1	1,9	2,0	2,2	
DVR 90 %	%	3,2	6,5	4,3	4,0	4,3	3,7	4,3	3,7	4,5	
Resistencia a la tracción	kPa	95	121	99	106	111	112	104	115	134	
Alargamiento de rotura	%	180	195	152	166	178	188	163	175	191	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles,

(i) en el que uno o varios óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono se añaden a una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol,

caracterizado porque

(ii) a la mezcla de reacción obtenida que contiene el polietercarbonatopoliol se añade al menos un componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster trietilico de ácido fosfórico, ácido fosfónico y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el polietercarbonatopoliol que resulta de la etapa (i) antes de la etapa (ii) a una temperatura de 80 °C a 200 °C se reduce térmicamente el contenido de constituyentes muy volátiles.

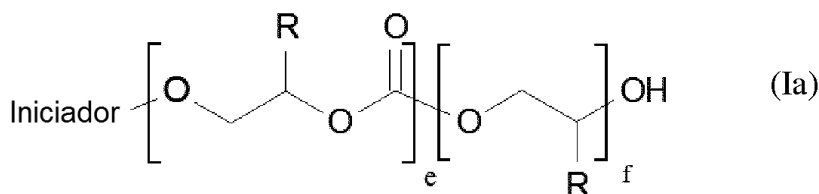
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que (iii) en la mezcla de reacción de la etapa (ii) a una temperatura de 80 °C a 200 °C se reduce térmicamente el contenido de constituyentes muy volátiles.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que (iv) a la mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol de la etapa (iii) se añade al menos un componente K.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el componente K en la etapa (iv) se añade en una cantidad de 20 ppm a 1000 ppm.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente K en la etapa (ii) se añade en una cantidad de 20 ppm a 1000 ppm.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polietercarbonatopoliol de acuerdo con la fórmula (Ia) presenta una relación e/f de 2 : 1 a 1 : 20.



8. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles,

(i) en el que uno o varios óxido(s) de alquileo y dióxido de carbono se añaden a una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol,

caracterizado porque

(ii) a la mezcla de reacción obtenida que contiene el polietercarbonatopoliol se añade al menos un componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster trietilico de ácido fosfórico, ácido fosfónico y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

9. Mezcla que contiene polietercarbonatopoliol y componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, éster dibutílico de ácido fosfórico, éster trietilico de ácido fosfórico, ácido fosfónico y $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

10. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 9, conteniendo la mezcla polietercarbonatopoliol y componente K en una relación en peso de 200000 : 1 a 1000 : 1.

11. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 9, conteniendo la mezcla polietercarbonatopoliol y componente K en una relación en peso de 50000 : 1 a 1000 : 1.