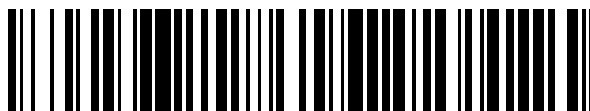


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 225**

51 Int. Cl.:

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.08.2016 PCT/EP2016/069878**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017 WO17032768**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2016 E 16754509 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 3341431**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polioxialquilenpolioles de alto peso molecular**

30 Prioridad:

26.08.2015 EP 15182451

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

08.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LORENZ, KLAUS;
STEINLEIN, CHRISTIAN;
ZWICK, HORST;
BODENMUELLER, MARKUS;
ECKELMANN, STEPHAN y
BAER, FRIEDHELM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 765 225 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 polioxialquilenpolioles de alto peso molecular

Es objeto de la presente invención un procedimiento mejorado para la preparación de polioxialquilenpolioles con masas molares equivalentes calculadas de 9550 a 23000 g/mol, preferentemente de 9550 a 20000 g/mol, de manera especialmente preferente de 9700 a 16000 g/mol.

Los polioxialquilenpolioles adecuados para la preparación de poliuretanos pueden obtenerse a través de distintos procedimientos de preparación. De gran importancia industrial es, por un lado, la adición catalizada con bases de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H, por otro lado, el uso de compuestos de cianuro de metal doble como catalizadores ("catalizadores de DMC") para la adición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores con funcionalidad H. La adición catalizada con ácidos (de Lewis) de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores adecuados es de menor importancia.

Bajo catálisis de hidróxido de metal alcalino, las reacciones secundarias indeseadas aumentan claramente a medida que aumenta el peso molecular del polímero. En particular, en este caso se menciona la isomerización de óxido de propileno para dar alcohol alílico, que en el caso de masas molares equivalentes altas (o bajos índices de OH) lleva a un alto porcentaje de especies de polioxialquileo monofuncionales en la mezcla de reacción y, con ello, a una reducción significativa de la funcionalidad. Por lo tanto, las moléculas de polioxialquileo monofuncionales actúan de manera desventajosa sobre el comportamiento de curado y el perfil de propiedades físico de los sistemas de poliuretano u otros materiales que pueden prepararse a partir de estos compuestos de polioxialquileo, tales como, por ejemplo, sellantes a base de silano, curables por acción de la humedad del aire.

Mediante el uso de los catalizadores de DMC, se ha hecho posible impulsar la adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de propileno, a compuestos iniciadores con funcionalidad H hasta índices de OH muy bajos, es decir, masas molares equivalentes altas, sin que se produzca la isomerización mencionada anteriormente de óxido de propileno para dar alcohol alílico en cualquier medida significativa. Catalizadores de DMC altamente activos, que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5470813, EP-A 700949, EP-A 743093, EP-A 761708, WO-A 97/40086, WO-A 98/16310 y WO-A 00/47649, tienen además una actividad extremadamente alta y permiten la preparación de polioxialquilenpoliol a concentraciones de catalizador muy bajas (100 ppm o menos), de modo que 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 700949, que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de zinc) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo *tert*-butanol) contienen también un compuesto de polioxialquileo con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Por masa molar equivalente de materiales que contienen átomos de hidrógeno activos se entiende la masa total de material que contiene átomos de hidrógeno activos dividida entre el número de átomos de hidrógeno activos. En el caso de materiales que contienen grupos hidroxilo (tales como, por ejemplo, polioxialquilenpolioles) tiene la siguiente relación con el índice de OH (índice de hidroxilo):

$$\text{masa molar equivalente} = 56100 / (\text{índice de OH [mg de KOH/g]}) \quad (I)$$

La determinación de la masa molar equivalente del polioxialquilenpoliol tiene lugar de acuerdo con la fórmula (I), en la que el índice de hidroxilo del polioxialquilenpoliol se determina según la norma DIN 53240. La masa molar equivalente calculada se determina empleando el índice de OH calculado en la fórmula (I). El índice de OH calculado (índice de OH_{calc}) se determina según la fórmula (II):

$$\text{índice de OH}_{\text{calc}} = ((\text{masa del iniciador empleado}) \times (\text{índice de OH del iniciador})) / (\text{masa total de preparación de polimerización}) \quad (II)$$

En el presente documento de patente se hace referencia a la masa molar equivalente calculada, dado que también catalizadores de DMC pueden hacer reaccionar los óxidos de alquileo de manera totalmente libre de reacciones secundarias para dar los polioxialquilenos. Esto es naturalmente notable especialmente en el caso de las masas molares equivalentes altas objetivo tratadas en el presente documento de patente.

El experto en la materia conoce la preparación catalizada con DMC de productos de adición de óxido de alquileo con masas molares equivalentes altas y su uso para la producción de materiales a base de poliuretano o poliurea. Por ejemplo, en los documentos DE-A 4117679 y US-A 5096993 se divulgan el uso de compuestos de polihidroxi o poliamina con masas molares de hasta 30000 Da para la preparación de elastómeros de poliuretano o poliurea blandos según el procedimiento de moldeo por inyección de reacción (tecnología "RIM"). El documento WO-A 9104997 divulga polioxialquilenpolioles con masas molares de hasta 30000 Da como componente de polioxialquileo de prepolímeros terminados en isocianato, que se emplean en sistemas de sellante de poliuretano de alta calidad. El documento EP-A 1316573 divulga un procedimiento para obtener cuerpos de espuma blanda rápidamente desmoldables con buenas propiedades de uso continuo, en cuya preparación, como componente de poliol se emplean polioxialquilenpolioles producidos a través de catálisis con DMC con masas molares equivalentes de preferentemente 5000 a 11000 Da. En el documento EP-A 0425694 se divulgan prepolímeros de polioxialquileo terminados en isocianato, cuyo componente de polioxialquileo presenta masas molares equivalentes de hasta 15000 Da. Tale componente de polioxialquilenpoliol

presenta masas molares equivalentes de hasta 15000 Da. Tales polioxialquilenpolioles se obtienen a través de catálisis con DMC.

En la preparación catalizada con DMC de polioxialquilenpolioles con masas molares equivalentes calculadas muy altas (9500 Da o más), es problemático alcanzar viscosidades manejables con un peso equivalente calculado creciente. En el documento WO-A 2013/000915 se ha propuesto para resolver este problema, dosificar los óxidos de alquileo en el reactor en el plazo de 15 a 23 h. Si los óxidos de alquileo se alimentan al reactor dentro de este intervalo de tiempo de dosificación, pueden obtenerse, de hecho, polioxialquilenpolioles de viscosidad relativamente baja con masas molares equivalentes calculadas altas. Sin embargo, una clara desventaja de este procedimiento es el largo tiempo de ejecución de las preparaciones de polimerización individuales, que limita la capacidad de la planta (rendimiento espacio-tiempo).

El objetivo de la presente invención consistía por lo tanto en proporcionar un procedimiento de preparación optimizado para alcanzar las viscosidades más bajas posibles, y tiempos de ejecución de ≤ 13 h, preferentemente ≤ 12 h, de manera especialmente preferente ≤ 11 h para polioxialquilenpolioles con masas molares equivalentes calculadas de 9500 a 23000 g/mol, preferentemente de 9500 a 20000 g/mol, de manera especialmente preferente de 9700 a 16000 g/mol.

Sorprendentemente, el objetivo pudo conseguirse mediante un procedimiento para la preparación de un polioxialquilenpoliol mediante reacción de al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H con al menos un óxido de alquileo en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble en un reactor, en el que al reactor, a partir de un instante t_1 hasta un instante t_3 , se alimenta al menos un óxido de alquileo de manera continua o discontinua, y en el que una cantidad parcial de la cantidad que del al menos un óxido de alquileo va a alimentarse en total para la preparación del polioxialquilenpoliol deseado puede alimentarse ya a partir de un instante $t_0 \leq t_1$ al reactor,

caracterizado porque

a partir un instante t_2 la tasa de dosificación media r_{OA} , con la que se alimenta el al menos un óxido de alquileo al reactor, es siempre menor o igual a 42 h^{-1} , cumpliéndose $t_3 > t_2 > t_1$, y

$$r_{OA} = \frac{n_{OA}}{n_{OH} \cdot \Delta t} \cdot OHZ_{objetivo} / (mg_{KOH} \cdot g^{-1}),$$

con

- Δt : Periodo de tiempo desde t_2 hasta el instante de la finalización de la adición de óxido de alquileo (t_3) en h,
- n_{OA} : cantidad de sustancia n de óxido de alquileo en moles añadida en total en el periodo de tiempo Δt ,
- n_{OH} : cantidad de sustancia total n de grupos hidroxilo del compuesto iniciador empleado en moles,
- $OHZ_{objetivo} = \frac{m_S \cdot OHZ_S}{m_R}$,
- OHZ_S : índice de hidroxilo del al menos un compuesto iniciador en mg de KOH/g,
- m_S : masa total del al menos un compuesto iniciador empleado en g,
- m_R : masa total de todos los reactivos alimentados al reactor después de finalizar la adición de óxido de alquileo en g,

seleccionándose el instante t_2 de modo que el polioxialquilenpoliol presente en el reactor en este instante presenta una masa molar equivalente calculada $M(t_2)_{Equiv.}^{calc.}$ en el intervalo de $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $9500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cumpliéndose asimismo que el al menos un óxido de alquileo a partir del instante t_1 , y

- al menos hasta el instante que corresponde a alcanzar una masa molar equivalente calculada $M(t)_{Equiv.}^{calc.}$ de $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y
- como máximo hasta el instante que corresponde a alcanzar una masa molar equivalente calculada $M(t)_{Equiv.}^{calc.}$ de $9500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

se alimenta al reactor de modo que se alcanza un tiempo de dosificación de óxido de alquileo total, definido como el periodo de tiempo $\Delta t_{30} = t_3 - t_0$, de 0,5 h a 13 h, preferentemente de 1 h a 12 h, de manera especialmente preferente de 1,5 h a 11 h, cumpliéndose

$$M(t)_{Equiv.}^{calc.} = \frac{m_R^t}{m_S \cdot OHZ_S} \cdot (56100 \text{ mg}_{KOH} \cdot \text{mol}^{-1}),$$

con

m_R^t : masa total de todos los reactivos en g alimentados al reactor hasta un instante dado t.

En este sentido, los polioxialquilenpolioles que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención, después de transcurrir el tiempo de dosificación de óxido de alquileo total, presentan una masa molar equivalente calculada de $9550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $23000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, de manera especialmente preferente de $9550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $20000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

¹ y de manera muy especialmente preferente de 9700 a 16000 g/mol. Había resultado extraordinariamente sorprendente que antes de alcanzar una masa molar equivalente calculada $M(t_2)_{Equiv.}^{calc.}$ de al menos 8000 g/mol, el (los) óxido(s) de alquileo puede(n) dosificarse en principio tan rápido como se desee, es decir, la tasa de dosificación de óxido de alquileo está sujeta únicamente a la limitación de proporcionar una capacidad de enfriamiento suficiente.

5 Si bien en el documento WO-A 2013/000915 se señala que las tasas de dosificación de óxido de alquileo pueden modificarse durante el tiempo de ejecución inicial y preferentemente reducirse. sin embargo, del documento WO-A 2013/000915 no se desprende indicación alguna de que a partir de pasar una masa molar equivalente calculada de al menos 8000 g/mol sea forzosamente necesaria una reducción de la tasa de dosificación, para obtener polioles de alto peso molecular con bajas viscosidades, lo que representa un requisito previo para alcanzar tiempos de ejecución de preparación cortos y, por lo tanto, para alcanzar un objetivo importante de la invención.

15 En una forma de realización particular, en una etapa de procedimiento situada aguas arriba de la polimerización, el catalizador de DMC puede activarse en primer lugar por separado alimentando una cantidad parcial de la cantidad del al menos un óxido de alquileo que va a alimentarse en total para la preparación del polioxialquilenpoliol deseado a partir de un instante t_0 hasta un instante menor o igual que t_1 . Para la activación separada del catalizador de DMC se emplea normalmente hasta el 20 % en masa de óxido de alquileo, preferentemente del 2 al 20 % en masa de óxido de alquileo, con respecto a la cantidad del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H empleado. La adición del al menos un óxido de alquileo puede tener lugar antes, durante o después de calentarse el contenido del reactor hasta la temperatura de reacción; tiene lugar preferentemente después de alcanzar la temperatura de reacción. En esta forma de realización, la dosificación de la cantidad de óxido de alquileo necesaria para la activación del catalizador de DMC comienza en el instante t_0 . Después de la interrupción de la dosificación de óxido de alquileo, después de haberse dosificado típicamente del 2 al 20 % en masa de óxido de alquileo, con respecto a la masa del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H empleado, se hace notar la activación del catalizador de cianuro de metal doble por una caída acelerada en la presión del reactor, mediante lo cual se muestra la conversión de óxido de alquileo incipiente. A la mezcla de reacción se alimenta entonces, es decir, después de la activación, la cantidad restante de óxido de alquileo o mezcla de óxido de alquileo.

30 Compuestos iniciadores con funcionalidad H son aquellos compuestos que contienen al menos un átomo de hidrógeno activo de Zerewitinoff, en ocasiones denominado también simplemente "hidrógeno activo". Un hidrógeno unido a C, N, O o S se denomina hidrógeno activo de Zerewitinoff cuando proporciona metano por reacción con yoduro de metilmagnesio según un procedimiento descubierto por Zerewitinoff. Ejemplos típicos de compuestos con hidrógeno activo de Zerewitinoff son compuestos que contienen grupos carboxilo, hidroxilo o tiol como grupos funcionales. Por la funcionalidad se entiende el número de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff por molécula de los compuestos iniciadores con funcionalidad H. A este respecto, el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H presenta generalmente funcionalidades de 1 a 35, preferentemente de 2 a 8, de manera especialmente preferente de 2 a 3, de manera muy especialmente preferentemente de 2. Las masas molares de compuestos iniciadores con funcionalidad H adecuados ascienden en general a de 18 g/mol a 1200 g/mol. Si se emplea una mezcla de compuestos iniciadores con funcionalidad H, la funcionalidad de esta mezcla es la funcionalidad promedio en número de los compuestos iniciadores con funcionalidad H. Ejemplos típicos de compuestos iniciadores adecuados son metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monooles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles sustituidos con alquilo, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, así como condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol o urea. También pueden emplearse compuestos iniciadores altamente funcionales a base de productos de hidrólisis de almidón hidrogenados. Estos se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 1525244. Además, como compuestos iniciadores pueden emplearse también productos de apertura de anillo de anhídridos de ácido carboxílico cíclicos y polioles. Ejemplos son productos de apertura de anillo de anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, por un lado, y etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol, por otro lado. Además, es también posible emplear ácidos carboxílicos mono- o polifuncionales directamente como compuestos iniciadores.

50 En el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden emplearse también productos de adición de óxido de alquileo prefabricados de los compuestos iniciadores con funcionalidad H mencionados, es decir, polioxialquilenpolioles preferentemente con índices de OH de 16 a 1000 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 40 a 1000 mg de KOH/g, como iniciadores exclusivos para el procedimiento de acuerdo con la invención o añadirse a los iniciadores mencionados anteriormente. Estos productos de adición de óxido de alquileo que pueden emplearse como (co)iniciadores pueden prepararse por su parte a través de catálisis con DMC o base. También es posible en el procedimiento de acuerdo con la invención, emplear poliesterpolioles preferentemente con índices de OH en el intervalo de 20 a 800 mg de KOH/g como (co)iniciador con el objetivo de la preparación de polioxialquilenéster. Poliesterpolioles adecuados para ello pueden prepararse, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono y alcoholes polihidroxilados, preferentemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono según procedimientos conocidos.

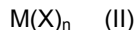
60 Además, como sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden usarse policarbonatopolioles, poliestercarbonatopolioles o polioxialquilenarbonatopolioles, preferentemente policarbonatodiolos,

poliester carbonatodíoles o polioxialquilen carbonatodíoles preferentemente en cada caso con índices de OH en el intervalo de 20 a 800 mg de KOH/g, como (co)iniciador. Estos se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo con alcoholes difuncionales o superiores o poliesterpolíoles o polioxialquilenpolíoles.

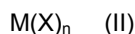
- 5 En el procedimiento de acuerdo con la invención, sirven preferentemente compuestos iniciadores con funcionalidad H con grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y monoóles alifáticos superiores, en particular alcoholes grasos, fenol, fenoles sustituidos con alquilo, propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, hexanodiol, pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa, hidroquinona, pirocatecol, resorcinol, bisfenol F, bisfenol A, 1,3,5-trihidroxibenceno, condensados que contienen grupos metilol de formaldehído y fenol y productos de la hidrólisis de almidón hidrogenados así como productos de adición de óxido de alquileo prefabricados de estos compuestos iniciadores como portadores de los hidrógenos activos. Pueden emplearse también mezclas de distintos compuestos iniciadores con funcionalidad H. La funcionalidad del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H asciende de manera especialmente preferente a de 2 a 3, en particular, la funcionalidad del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H asciende preferentemente a 2.

20 Catalizadores de DMC adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención 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 7 009 49, EP-A 7 430 93, EP-A 7 617 08, WO 97/400 86, WO 98/163 10 y WO 00/476 49, tienen una actividad muy alta en la polimerización de óxidos de alquileo y permiten la preparación de polioxialquilenpolíoles en condiciones óptimas a concentraciones de catalizador muy bajas (100 ppm o menos), de modo que en general 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 7 009 49, que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato (III) de zinc) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo *terc*-butanol) contienen también un compuesto de polioxialquileo con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol. También es posible emplear los catalizadores de DMC alcalinos divulgados en el documento EP 2 571 922 A1.

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



30 en el que



en el que

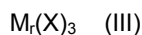
M se selecciona de los cationes metálicos Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} y Cu^{2+} , preferentemente M es Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

35 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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

40 o sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (III),



en el que

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

45 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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

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

50 $M(X)_s \quad (IV)$

en el que

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

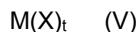
X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros

(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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

5 o sales metálicas libres de cianuro adecuadas tienen la fórmula general (V),



en el que

M se selecciona de los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+}

10 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, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato,

15 ejemplos de sales metálicas libres de cianuro 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 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 el 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),

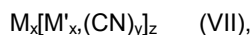
25 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en metal alcalino (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir, Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

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, oxalato o nitrato y

30 a, a, b y c son números enteros, donde los valores para a, b y c se seleccionan 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.

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

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



en la que M es como se define en las fórmulas (II) a (V) y

M' es como se define en la fórmula (VI), y

40 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,

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

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

45 Ejemplos de compuestos adecuados de cianuro de metal doble son hexacianocobaltato (III) de zinc, hexacianoiridato (III) de zinc, hexacianoferrato (III) de zinc y hexacianocobaltato (III) de cobalto (III). Otros ejemplos de compuestos de cianuro de metal doble adecuados se desprenden, por ejemplo, del documento US-A 5158922 (columna 8, líneas 29 - 66). De manera especialmente preferente se usa hexacianocobaltato (III) de zinc.

50 Los ligandos de complejación orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se desvelan, por ejemplo, en los documentos US-A 5158922 (véase en particular la columna 6, líneas 9 a 65), US-A 3404109, US-A 3829505, US-A 3941849, EPA 700949, EP-A 761708, JP-A 4145123, US-A 5470813, 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, 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-
 5 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.

Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención, se emplean uno o varios componente(s) complejantes de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, éster de polialquilenglicol sorbitano, polialquilenglicolglicidiléter, poli(acrilamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo, poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetil éter, poliviniletil éter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido 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 -insaturados o compuestos activos en superficie o interfase iónicos.

Preferentemente, en la preparación de los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención, 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 libre de cianuro 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), de modo que se forma una suspensión, que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc), agua, sal de metal libre de cianuro 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 libre de cianuro 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 libre de cianuro y la sal de cianuro metálico y los ligandos complejos orgánicos 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.

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, para la preparación del catalizador, 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 por ejemplo, productos secundarios solubles en agua, tales como cloruro de potasio, del catalizador de acuerdo con la invención. Preferentemente, la cantidad de agente complejante orgánico en la solución acuosa de lavado se encuentra entre el 40 y el 80 % en masa, con respecto a la solución total.

Opcionalmente, en la tercera etapa de la solución de lavado acuosa, uno o varios componente(s) complejante(s) adicional(es), preferentemente en el intervalo entre el 0,5 y el 5 % en masa, con respecto a la solución total.

Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Para ello, puede repetirse el primer proceso de lavado. Se prefiere en cambio para procesos de lavado adicionales, usar soluciones no acuosas, por ejemplo, una mezcla de ligando complejo orgánico y otro componente complejante.

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 absolutas, en general, de 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar).

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

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador de cianuro de metal doble se usa en porcentajes en masa de 10 ppm a 1000 ppm, preferentemente en porcentajes en masa de 15 a 500 ppm, de manera especialmente preferente en porcentajes en masa de 20 a 300 ppm y de manera muy especialmente preferente en porcentajes en masa de 25 a 150 ppm, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla de reacción en el reactor en el instante t_3 .

Preferentemente, el catalizador de DMC permanece en el producto final, sin embargo también puede separarse, por

ejemplo mediante tratamiento con adsorbentes. Los procedimientos para la separación de catalizadores de DMC se describen, por ejemplo, en el documento US-A 4987271, DE-A 3132258, EP-A 406440, US-A 5391722, US-A 5099075, US-A 4721818, US-A 4877906 y EP-A 385619.

5 Para el procedimiento de acuerdo con la invención, el al menos un óxido de alquileo presenta de 2 a 24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2 a 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-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas epoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol, y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, alilglicidil éter, metacrilato de glicidilo así como alquiloxisilanos con funcionalidad epóxido tales como, por ejemplo, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropilmetil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, como óxido de alquileo se emplean preferentemente óxido de alquileo, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. Si se emplean mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno, estos presentan preferentemente hasta el 75 % en masa de óxido de etileno, de manera especialmente preferente hasta 50 % en masa de óxido de etileno y de manera muy especialmente preferente hasta el 30 % en masa de óxido de etileno, con respecto a la masa total de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno. De manera especialmente preferente, se emplea exclusivamente óxido de propileno. Los óxidos de alquileo pueden alimentarse al reactor como componentes individuales o como mezcla. Asimismo es posible alimentar varios óxidos de alquileo al reactor uno tras otro, con lo que pueden realizarse cadenas de polioxialquileo con estructura de bloque. En el caso de dosificar varios óxidos de alquileo, es posible cambiar la composición de la corriente de óxido de alquileo alimentada de manera continua o instantánea.

Otros monómeros copolimerizables con óxidos de alquileo bajo catálisis con DMC según el procedimiento de acuerdo con la invención son, por ejemplo, lactonas alifáticas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con preferentemente al menos tres grupos metileno opcionalmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos y dióxido de carbono.

Lactonas alifáticas o aromáticas son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo. Compuestos preferidos son lactonas de anillo de 4 miembros tales como β-propiolactona, β-butirolactona, β-isovalerolactona, β-caprolactona, β-isocapro lactona, β-metil-β-valerolactona, lactonas de anillo de 5 miembros, tales como γ-butirolactona, γ-valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilendihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona, lactonas de anillo de 6 miembros, tales como δ-valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidrocumarina, 1H-isocromen-1-ona, 8H-pirano[3,4-b]piridin-8-ona, 1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona, 7,8-dihidro-5H-pirano[4,3-b]piridin-5-ona, 4-metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridin-1-ona, 6-hidroxi-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxi-3,4-dihidro-2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxi-1H,3H-benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxi-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, lactonas de anillo de 7 miembros, tales como ε-caprolactona, 1,5-dioxepan-2-ona, 5-metiloxepan-2-ona, oxepano-2,7-diona, tiepan-2-ona, 5-clorooxepan-2-ona, (4S)-4-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 7-butiloxepan-2-ona, 5-(4-aminobutil)oxepan-2-ona, 5-feniloxepan-2-ona, 7-hexiloxepan-2-ona, (5S,7S)-5-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 4-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona, y lactonas de anillo de mayor peso molecular, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

Las lactidas son compuestos cíclicos que contienen dos o más enlaces éster en el anillo. Compuestos preferidos son glicolida (1,4-dioxan-2,5-diona), L-lactida (L-3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona), D-lactida, DL-lactida, mesolactida y 3-metil-1,4-dioxano-2,5-diona, 3-hexil-6-metil-1,4-dioxano-2,5-diona, 3,6-di(but-3-en-1-il)-1,4-dioxano-2,5-diona (inclusive en cada caso formas ópticamente activas). Se prefiere especialmente L-lactida.

50 Como carbonatos cíclicos se emplean preferentemente compuestos con al menos tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato. Compuestos preferidos son carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol (5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, carbonato de 1,3-butanodiol, carbonato de 2-metil-1,3-propanodiol, carbonato de 2,4-pentanodiol, carbonato de 2-metilbutano-1,3-diol, TMP-monoaliletercarbonato, dialiletercarbonato de pentaeritritol, 5-(2-hidroxietil)-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etil]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona y 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona. Se prefieren especialmente carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

60 Carbonatos cíclicos con menos de tres grupos metileno dado el caso sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato no se incorporan, o solo en pequeña medida, a la cadena polimérica en las condiciones del procedimiento

de acuerdo con la invención.

Anhídridos cíclicos son compuestos cíclicos que contienen un grupo anhídrido en el anillo. Compuestos preferidos son anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido difénico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico, anhídrido de diácido de norbornénico y sus productos de cloración, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido diglicólico, anhídrido de ácido 1,8-naftálico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico, anhídrido de ácido tetradecenilsuccínico, anhídrido de ácido hexadecenilsuccínico, anhídrido de ácido octadecenilsuccínico, anhídrido de ácido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido tetrabromoftálico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido dimetilmaleico, anhídrido de diácido alilnorbornénico, 3-metilfuran-2,5-diona, 3-metildihidrofuran-2,5-diona, dihidro-2H-piran-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-piran-2,4,6(3H,5H)-triona, 3-etildihidrofuran-2,5-diona, 3-metoxidihidrofuran-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofuran-2,5-diona, N-(2,5-dioxotetra-hidrofuran-3-il)formamida y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofuran-2,5-diona. Se prefieren especialmente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico.

15 Su uso se describe además en el documento US-A 3538043, US-A 4500704, US-A 5032671, US-A 6646100, EP-A 222453 y WO-A 2008/013731.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la tasa de dosificación de los óxidos de alquileo o de mezclas de óxidos de alquileo durante las fases de dosificación respectivas de la dosificación total de óxido de alquileo de <13 h preferentemente ≤ 12 h, de manera especialmente preferente ≤ 11 h de duración puede modificarse linealmente en función de la masa de óxido de alquileo dosificada, pero esta modificación puede tener lugar también de manera no lineal. Igualmente es posible controlar la dosificación de óxido de alquileo en función del tiempo de dosificación. Durante o entre las fases de dosificación con tasa de dosificación variable, también son posibles intervalos limitados en el tiempo con una tasa de dosificación constante de los óxidos de alquileo o las interrupciones de dosificación a corto plazo. Además, las realizaciones mencionadas anteriormente para las tasas de 20 tasas de dosificación también pueden combinarse entre sí, lo que se ilustrará gráficamente en las figuras FIG. 1 y FIG 2. En las figuras se muestran posibilidades para perfiles de tasa de dosificación de óxido de alquileo $n(OA)$ (figura 1), así como cantidades de óxido de alquileo acumulativas, dosificadas $n(OA)$ (figura 2) en cada caso en función del tiempo de dosificación. En este sentido, la elección de perfiles de dosificación mostrada en las figuras no reivindica completitud y los perfiles de dosificación no están a escala. Las figuras sirven únicamente para ilustrar el procedimiento de acuerdo con la invención. De ninguna manera deben interpretarse como casos límite que limitan la invención. En particular, dentro de los periodos de tiempo $t_0 - t_1$, $t_1 - t_2$ y $t_2 - t_3$ pueden emplearse combinaciones de los perfiles de dosificación mostrados, asimismo, pueden combinarse naturalmente también perfiles de dosificación de los periodos de tiempo individuales, es decir, por ejemplo, un perfil de dosificación reproducida en línea discontinua del periodo de tiempo $t_1 - t_2$ con un perfil de dosificación reproducido con puntos del periodo de tiempo $t_2 - t_3$. Se ha comprobado que 35 es ventajoso realizar las transiciones entre los periodos de tiempo de dosificación individuales de modo que el perfil de dosificación de epóxido no se cambie de manera discontinua.

A los productos finales pueden añadirse dado el caso agentes antienviejamiento tales como, por ejemplo, antioxidantes.

En una forma de realización, el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H se mezcla con catalizador de DMC y se agrega a un reactor, o el compuesto iniciador con funcionalidad H y el catalizador de DMC se añaden a un reactor. Además, pueden añadirse pequeñas cantidades (de 1 a 500 ppm) de ácidos orgánicos o inorgánicos al compuesto iniciador con funcionalidad H antes de la adición del catalizador de DMC, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO-A 99/14258.

En un modo de proceder preferido, el contenido del reactor inicialmente a temperaturas de 60 a 160 °C, preferentemente de 100 a 155 °C, de manera muy especialmente preferente de 110 a 155 °C se separa con gas inerte (nitrógeno o un gas noble tal como, por ejemplo, argón) durante un periodo de tiempo de 10 a 60 min con agitación. Con la separación se retiran constituyentes volátiles con la introducción de gases inertes en la fase líquida con vacío aplicado al mismo tiempo, a una presión absoluta de 5 a 500 mbar. La temperatura puede ajustarse a continuación a la temperatura de reacción de la etapa siguiente, siempre que esta no sea idéntica a la temperatura de separación. 50 En cambio, la temperatura de reacción final también puede ajustarse solo en la fase inicial de la dosificación de óxido de alquileo, por ejemplo, aprovechando el calor de reacción liberado. La reacción con el al menos un óxido de alquileo a partir del instante t_1 se lleva a cabo a una temperatura de preferentemente 110 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente a 120 - 150 °C.

Por lo tanto, es objeto de la invención también un procedimiento para la preparación de un polioxilalquilenpoliol con una masa molar equivalente calculada de 9500 g · mol⁻¹ a 23000 g · mol⁻¹, preferentemente de 9550 g · mol⁻¹ a 23000 g · mol⁻¹, de manera especialmente preferente de 9550 g · mol⁻¹ a 20000 g · mol⁻¹ y de manera muy especialmente preferente de 9700 a 16000 g/mol, en el que

(α) se disponen en el reactor el catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H y se introduce a una temperatura de 60 °C a 160 °C un gas inerte en la mezcla de catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H, y al mismo tiempo, mediante la 60

retirada del gas inerte, se ajusta una presión reducida de 5 mbar a 500 mbar (absoluta) al eliminar el gas inerte ("separación"),

(β) a continuación de la mezcla de la etapa (α) se alimenta el al menos un óxido de alquileo al reactor ("polimerización"), marcando el comienzo de la alimentación de óxido de alquileo en (β) el instante t_1 .

- 5 En una etapa del procedimiento aguas arriba de la polimerización (véase la etapa β anterior), el catalizador de DMC puede activarse en primer lugar por separado mediante adición de normalmente del 2 al 20 % en masa de óxido de alquileo. con respecto a la cantidad del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H empleado en la etapa (α). La adición del al menos un óxido de alquileo puede tener lugar antes, durante o después del calentamiento del contenido del reactor hasta la temperatura de separación o de reacción; tiene lugar preferentemente después de la separación. En esta forma de realización, la dosificación de la cantidad de óxido de alquileo necesaria para la activación del catalizador de DMC comienza en el instante t_0 . Después de la interrupción de la dosificación de óxido de alquileo, después de haberse añadido típicamente del 2 al 20 % en masa del al menos un óxido de alquileo, con respecto al al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H empleado en la etapa (α1) se ha agregado (etapa (α2)), se hace notar la activación del catalizador de DMC por una caída acelerada en la presión del reactor, mediante lo cual se muestra la conversión de óxido de alquileo incipiente. A la mezcla de reacción se alimenta entonces, es decir, después de la activación, la cantidad parcial restante de la cantidad que va a alimentarse en total para la preparación del polioxialquilenpoliol deseado, donde la reacción con el al menos un óxido de alquileo a partir del instante t_1 se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 110 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente a 120 - 150 °C.
- 10
- 15
- 20 Por lo tanto, es objeto de la invención también un procedimiento para la preparación de un polioxialquilenpoliol con una masa molar equivalente calculada de 9500 g · mol⁻¹ a 23000 g · mol⁻¹, preferentemente de 9550 g · mol⁻¹ a 23000 g · mol⁻¹, de manera especialmente preferente de 9550 g · mol⁻¹ a 20000 g · mol⁻¹ y de manera muy especialmente preferente de 9700 a 16000 g/mol, en el que

(α)

- 25 (α1) se disponen en el reactor el catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H y se introduce a una temperatura de 60 °C a 160 °C un gas inerte en la mezcla de catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H, y al mismo tiempo, mediante la retirada del gas inerte, se ajusta una presión reducida de 5 mbar a 500 mbar (absoluta) al eliminar el gas inerte ("separación"),
- 30 (α2) a la mezcla de la etapa (α1) a partir del instante t_0 se añade en primer lugar una cantidad parcial del al menos un óxido de alquileo que va a dosificarse en total ("activación"),

(β) a continuación se alimenta la cantidad restante del al menos un óxido de alquileo al reactor ("polimerización"), marcando el comienzo de la alimentación de óxido de alquileo en (β) el instante t_1 .

- 35 En todas las formas de realización descritas, la temperatura de reacción durante la polimerización (etapa (β)) puede variarse dentro de los límites de temperatura descritos, por ejemplo, puede resultar ventajoso aumentar la temperatura de reacción al aumentar el progreso de la reacción. Igualmente, el al menos un óxido de alquileo puede alimentarse al reactor de diferente manera: es posible una dosificación en la fase gaseosa o directamente en la fase líquida, por ejemplo, a través de un tubo de inmersión o un anillo distribuidor que se encuentra en las proximidades de la base del reactor en una zona mezclada adecuadamente. La dosificación en la fase líquida es la variante preferida. Cuando se dosifican en la fase líquida, las unidades de dosificación deben estar diseñadas para que se vacíen automáticamente, por ejemplo, colocando los agujeros de dosificación en el lado inferior del anillo de distribución. Los óxidos de alquileo se alimentan continuamente al reactor de tal manera que no se exceden los límites de presión relacionados con la seguridad del sistema del reactor usado. En particular, en la dosificación de mezclas de óxido de alquileo que contienen óxido de etileno u óxido de etileno puro, se debe tener cuidado de que se mantenga una presión parcial de gas inerte suficiente en el reactor durante la fase de arranque y dosificación. Esta puede ajustarse, por ejemplo, mediante un gas noble (tal como argón) o nitrógeno.
- 40
- 45

Ventajosamente, mediante medidas de aparatos, por ejemplo, mediante el montaje de válvulas de retención, puede evitarse un flujo de retorno del medio de reacción en las líneas de transporte de óxido de alquileo y las unidades de dosificación o en el tanque de almacenamiento de óxido de alquileo.

- 50 Si se dosifican varios óxidos de alquileo en la etapa de polimerización, por ejemplo, los óxidos de alquileo respectivos pueden alimentarse al reactor por separado o como una mezcla de óxido de alquileo. Puede conseguirse un mezclado de los óxidos de alquileo, por ejemplo, mediante una unidad de mezclado ubicada en el tramo de dosificación común ("inline-blending" (mezclado en línea)). También se ha dado buen resultado dosificar óxidos de alquileo en el lado de presión de la bomba en un circuito de bombeo guiado por ejemplo a través de intercambiador de calor individualmente o (pre)mezclados. Para el entremezclado adecuado con el medio de reacción, es ventajoso entonces integrar una unidad de mezcla de alto cizallamiento en la corriente de óxido de alquileo/medio de reacción. La temperatura de la polimerización exotérmica (reacción de adición de óxido de alquileo) se mantiene al nivel deseado mediante enfriamiento o se ajusta al nivel deseado. De acuerdo con el estado de la técnica para el diseño de reactores de polimerización para reacciones exotérmicas (por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B4, páginas 167 y siguientes, 5ª Ed., 1992), un enfriamiento de este tipo tiene lugar en general a través de la
- 55
- 60

pared del reactor (por ejemplo, doble camisa, bobina de medio tubo), así como por medio de superficies de intercambiador de calor adicionales dispuestas internamente en el reactor y/o externamente en el circuito de bombeo, por ejemplo, en bobinas de enfriamiento, bujías de refrigeración, intercambiadores de calor de placas, de haz de tubos o mezcladores. Estos estarán diseñados de modo que, también al comienzo de la fase de dosificación, es decir, a bajo nivel de llenado, puede enfriarse de manera efectiva. Igualmente, deberán poder evacuar eficazmente el calor de reacción dado el caso elevado en la fase de dosificación rápida de óxido de alquileno, es decir, al menos hasta el instante de atravesar una masa molar equivalente calculada de 8000 g/mol, con, dado el caso, alta viscosidad del contenido del reactor que reacciona.

En general, en todas las fases de reacción, mediante aplicación y uso de órganos agitadores comercialmente disponibles, deberá proporcionarse un buen entremezclado del contenido del reactor, siendo adecuados en este caso, en particular, agitadores de una o varias etapas o tipos de agitador que actúan en una gran superficie sobre el nivel de llenado (véanse, por ejemplo, Handbuch Apparate; VulkanVerlag Essen, 1ª edición (1990), páginas 188 - 208). En este sentido es técnicamente especialmente relevante es una potencia de mezcla específica introducida en el medio a través del contenido del reactor total, que en general se encuentra en el intervalo de 0,2 a 5 W/l, con entradas de potencia localizada correspondientemente más altas en la zona de los órganos de agitación en sí y dado el caso a niveles de llenado más bajos. Para conseguir un efecto de agitación óptimo, en el reactor de acuerdo con el estado de la técnica general, pueden disponerse combinaciones de placas de desviación (por ejemplo, placas de desviación planas o tubulares) y bobinas de enfriamiento (o bujías de refrigeración), que también puede extenderse sobre el fondo del recipiente. La potencia de agitación de la unidad de mezclado también puede variarse dependiendo del nivel de llenado durante la fase de dosificación, para garantizar una entrada de potencia de mezcla específica especialmente alta en fases de reacción críticas. Por ejemplo, puede ser ventajoso entremezclar de manera especialmente intensa dispersiones que contienen sólidos, que pueden estar presentes al comienzo de la reacción, por ejemplo cuando se usa sacarosa. Además, en particular, cuando se usan compuestos iniciadores sólidos con funcionalidad H, se debe garantizar mediante la elección de la unidad de agitación que está garantizada una dispersión suficiente del sólido en la mezcla de reacción. En este caso, se emplean preferentemente etapas de agitación de fondo así como órganos agitadores especialmente adecuados para la suspensión. Asimismo, la geometría del agitador debería ayudar a reducir la espumación de los productos de reacción. La espumación de las mezclas de reacción, puede observarse, por ejemplo, después del final de la fase de dosificación y reacción posterior, cuando se retiran óxidos de alquileno residuales adicionalmente al vacío a presiones absolutas en el intervalo de 1 a 500 mbar. Para tales casos, han resultado ser adecuados los órganos agitadores que consiguen un entremezclado continuo de la superficie del líquido. En función del requisito, el árbol de agitador presenta un rodamiento inferior y, opcionalmente, otros rodamientos de soporte en el recipiente. El accionamiento del árbol agitador puede tener lugar a este respecto desde arriba o desde abajo (con disposición céntrica o excéntrica del árbol).

Como alternativa, también es posible conseguir el entremezclado necesario exclusivamente a través de un circuito de bombeo guiado por un intercambiador de calor o accionarlo adicionalmente a la unidad de agitación como componente de mezclado adicional, bombeándose el contenido del reactor a demanda (típicamente de 1 a 50 veces por hora). La potencia de mezclado específica, introducida por bombeo, por ejemplo a través de un intercambiador de calor externo a través del mismo o al regresar al reactor a través de una boquilla o inyector, equivale a valores, de media, de 0,2 a 5 W/l, estando referido esto al volumen de líquido que se encuentra en el reactor y la circulación de bombeo al final de la fase de reacción.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, ha resultado ser ventajoso seleccionar una entrada de potencia de mezclado específica entre 2 y 5 W/l, pretender este mayor intervalo o hacia el final del tiempo de preparación.

Para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención, son adecuados los más diversos tipos de reactores. Preferentemente, se emplean recipientes cilíndricos, que tienen una relación altura/diámetro de 1:1 a 10:1. Como fondos de reactor se tienen en cuenta, por ejemplo, fondos esféricos, abovedado, planos o cónicos.

Tras finalizar la dosificación de óxido de alquileno o al cambiar la composición de la mezcla de óxido de alquileno dosificada, pueden seguir las fases de reacción posterior, en las que puede cuantificarse la disminución de la concentración de óxido de alquileno sin reaccionar mediante el control de la presión. Dado el caso, tras finalizar la última fase de reacción posterior, la mezcla de reacción puede liberarse por completo de pequeñas cantidades de óxidos de alquileno sin reaccionar al vacío. por ejemplo, a una presión absoluta de 1 a 500 mbar, o por separación. Mediante separación se retiran constituyentes volátiles, tales como, por ejemplo, óxidos de alquileno (residuales), con la introducción de gases inertes y/o vapor de agua en la fase líquida con vacío aplicado simultáneamente (por ejemplo, haciendo pasar gas inerte a una presión absoluta de 5 a 500 mbar). La retirada de constituyentes volátiles, tales como, por ejemplo, óxidos de alquileno sin reaccionar, ya sea a vacío o mediante separación, tiene lugar en general a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente a de 50 a 160 °C y preferentemente a temperatura de reacción con agitación. Tales procesos de separación pueden llevarse a cabo también en las denominadas columnas de separación, en las que en contra de la corriente de producto se introduce a una corriente de gas inerte o vapor de agua. Preferentemente, con este fin, se usan columnas de separación con cuerpos de relleno o elementos fijos. Tales procesos de separación pueden llevarse a cabo también de manera continua, recogiendo, por ejemplo, el material no separado en un recipiente de almacenamiento intermedio y alimentándolo continuamente a la columna de separación. Después de alcanzar una presión constante en la fase de reacción posterior y, dado el caso, después de retirar los

constituyentes volátiles mediante vacío y/o separación, el producto puede drenarse del reactor.

A los polioxialquilenpolioles preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse dado el caso agentes antienviejamiento tales como, por ejemplo, antioxidantes.

5 Los polioxialquilenpolioles preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención pueden hacerse reaccionar solos o dado el caso en mezcla con otros componentes reactivos con isocianato con poliisocianatos orgánicos, dado el caso en presencia de agentes de expansión, dado el caso en presencia de catalizadores y dado el caso con aditivos adicionales, tales como, por ejemplo, estabilizadores de celda y, así, servir como componentes de poliuretanos macizos o espumados, por ejemplo, espuma blanda de poliuretano tal como, por ejemplo, espuma de bloque blanda de poliuretano y espuma moldeada blanda de poliuretano. Los polioxialquilenpolioles preparados según el
10 procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse en particular también como componentes para adhesivos y materiales sellantes. Por ejemplo, pueden servir como polioles precursores para la preparación de polioxialquilenos terminados en silano, que, por su parte, pueden encontrar uso en sistemas de sellante de curado por humedad.

15 Poliuretanos, preferentemente poliuretanos macizos o espumados, en particular espumas blandas de poliuretano, tales como, por ejemplo, espumas de bloque bandas de poliuretano y espumas moldeadas blandas de poliuretano o materiales adhesivos y sellantes, que contienen los polioxialquilenpolioles preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención, son asimismo objeto de la invención.

Ejemplos

20 La determinación de los índices de OH tuvo lugar de acuerdo con la especificación de la norma DIN 53240. Las viscosidades se determinaron por medio de un viscosímetro de rotación (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) según la especificación de la norma DIN 53018.

Materias primas utilizadas

Catalizador para la adición de óxido de alquileo (catalizador de DMC):

catalizador de cianuro de metal doble, que contiene hexacianocobaltato de zinc, *terc*-butanol y polipropilenglicol con un peso molecular promedio en número de 1000 g/mol; descrito en WO-A 01/80994, Ejemplo 6.

25 ACCLAIM® Polyol 2200N:

polipropilenglicol con una masa molar de 2000 g/mol, preparado a través de catálisis con DMC (30 ppm de catalizador de DMC), disponible de Covestro AG.

IRGANOX® 1076:

propionato de octadecil-3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo). (BASF SE))

30 Parámetros de procedimiento:

Las velocidades de giro del agitador ajustadas en los ensayos de 320 rpm y 350 rpm correspondían a las entradas de potencia específicas con respecto al volumen de reactor de aproximadamente 2,4 W/l o aproximadamente 3 W/l (agitador de rejilla).

Ejemplo 1:

35 En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,8 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,420 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,6 g de óxido de propileno en el
40 plazo de 12,08 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado ($OHZ_{objetivo}$) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

El óxido de propileno (OP) se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78 g/h hasta 117 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- 45 - de 25 a 207,2 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 117 g/h hasta 816 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- de 207,2 a 2784,2 g de OP: La tasa de dosificación permaneció constante a 816 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2784,2 a 4316,5 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 816 g/h hasta 259 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- 50 - de 4316,5 a 5390,6 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 259 g de OP por hora hasta 183 g de OP por hora. A los 4316,5 g de OP dosificado se hubo

alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8092 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 221 g/h, de manera correspondiente 35,6 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g). La temperatura de reacción ascendió a 130 °C.

5 Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 130 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,413 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 2:

10 En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,7 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,424 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,6 g de óxido de propileno en el plazo de 12,08 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

15 El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,9 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78 g/h hasta 117 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,2 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 117 g/h hasta 816 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- 20 - de 207,2 a 2784,2 g de OP: La tasa de dosificación permaneció constante a 816 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2784,2 a 4316,5 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 816 g/h hasta 259 g/h y una disminución lineal de la temperatura de reacción de 130 °C hasta 123 °C,
- 25 - de 4316,5 a 5390,6 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 259 g de OP por hora hasta 183 g de OP por hora. A los 4316,5 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8094 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 221 g/h, de manera correspondiente 35,6 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g). La temperatura de reacción ascendió a 123 °C.

30 Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 130 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,422 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 3:

35 En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,6 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,427 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,6 g de óxido de propileno en el plazo de 10,68 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

40 El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,9 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78 g/h hasta 117 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,2 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 117 g/h hasta 816 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- 45 - de 207,2 a 2784,2 g de OP: La tasa de dosificación permaneció constante a 816 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2784,2 a 4866,5 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 816 g/h hasta 259 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- 50 - de 4866,5 a 5390,6 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 259 g de OP por hora hasta 183 g de OP por hora. A los 4866,5 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8999 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 221 g/h, de manera correspondiente 35,6 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g). La temperatura de reacción ascendió a 130 °C.

55 Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 130 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,429 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (comparación):

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,426 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,7 g de óxido de propileno en el

plazo de 17,85 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado ($\text{OHZ}_{\text{objetivo}}$) ascendió a 5,69 mg de KOH/g. El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,9 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 65 g/h hasta 97 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,2 g de OP: En función de la masa dosificada de OP, tuvo lugar un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C a 130 °C, la tasa de dosificación de OP se dejó a 97 g/h.
- de 207,2 a 2460,4 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 97 g/h hasta 680 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2460,4 g de OP a 2783,7 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 680 g/h hasta 356 g/h y una disminución lineal de la temperatura de reacción de 130 °C hasta 123 °C.
- de 2783,7 g de OP a 5390,7 g de OP: la tasa de dosificación de OP se dejó a 356 g/h, la temperatura de reacción ascendió a 123 °C. A los 2783,7 g de OP dosificado, se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 5577 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 356 g/h, de manera correspondiente 57,3 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 123 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,429 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 1.

25 Ejemplo 5 (comparación):

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,422 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,7 g de óxido de propileno en el

plazo de 13,31 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado ($\text{OHZ}_{\text{objetivo}}$) ascendió a 5,69 mg de KOH/g. El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,9 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 65 g/h hasta 97 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,2 g de OP: En función de la masa dosificada de OP, tuvo lugar un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C a 130 °C, la tasa de dosificación de OP se aumentó linealmente de 97 g/h a 194 g/h.
- de 207,2 a 798,6 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 194 g/h hasta 432 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 798,6 g de OP a 2460,4 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 432 g/h hasta 680 g/h, temperatura de reacción: 130 °C.
- de 2460,4 g de OP a 2784,2 g de OP: la tasa de dosificación de OP se dejó a 680 g/h, temperatura de reacción: 130 °C.
- de 2784,2 g de OP a 4316,5 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 680 g/h hasta 356 g/h, la temperatura de reacción se redujo linealmente de 130 °C a 123 °C.
- de 4316,5 g de OP a 5390,7 g de OP: la tasa de dosificación de OP se dejó a 356 g/h, temperatura de reacción: 123 °C. A los 4316,5 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8096 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 356 g/h, de manera correspondiente 57,3 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

Tras un tiempo de reacción posterior de 84 min, se calentó durante 0,5 h a 123 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,405 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 1.

Ejemplo 6 (comparación):

55 En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,426 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,8 g de óxido de propileno en el

plazo de 11,07 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- 5 - de 0 a 25,9 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78 g/h hasta 117 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,2 g de OP: En función de la masa dosificada de OP, tuvo lugar un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C a 130 °C, la tasa de dosificación de OP se aumentó linealmente de 117 g/h a 233 g/h.
- de 207,2 a 798,6 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 233 g/h hasta 518 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- 10 - de 798,6 g de OP a 2460,4 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 518 g/h hasta 816 g/h, temperatura de reacción: 130 °C.
- de 2460,4 g de OP a 2784,2 g de OP: la tasa de dosificación de OP se dejó a 816 g/h, temperatura de reacción: 130 °C.
- de 2784,2 g de OP a 4316,5 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 816 g/h hasta 427 g/h, la temperatura de reacción se redujo linealmente de 130 °C a 123 °C.
- 15 - de 4316,5 g de OP a 5390,8 g de OP: la tasa de dosificación de OP se dejó a 427 g/h, temperatura de reacción: 123 °C. A los 4316,5 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8096 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 427 g/h, de manera correspondiente 68,8 mol de
- 20 OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

Tras un tiempo de reacción posterior de 30 min, se calentó durante 0,5 h a 123 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,429 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo (tiempo de dosificación total de óxido de alquileo en h)	Para la última fase de dosificación de OP: $\frac{n_{OP}}{n_{OH} \times \Delta t} \times OHZ_{objetivo}$ [mol de OP/(mol de OH x h) x (mg de KOH/g)]	Índice de OH medido [mg de KOH/g]	Viscosidad a 25 °C [mPas]
1 (12,08)	35,6	6,0	22600
2 (12,08)	35,6	5,9	23100
3 (10,68)	35,6	6,0	22300
4, Comparación (17,85)	57,3	6,0	24250
5, Comparación (13,31)	57,3	6,0	24050
6, Comparación (11,07)	68,8	6,0	26300

25 **Ejemplo 7 (comparación):**

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 471,9 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,483 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 130 °C y agitación (agitador de rejilla) con 350 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. A través de este anillo de distribución se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 130 °C y agitación con 350 rpm, en total 5528,6 g de óxido de propileno con una tasa de dosificación constante de 392 g/h, de manera correspondiente 63,0 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g), y una velocidad de giro de agitador de 350 rpm. En este sentido resultó un tiempo de dosificación total para el óxido de propileno de 14,1 h. Tras la dosificación de 50 g de óxido de propileno se elevó la temperatura de reacción en el plazo de 7 min a 145 °C y se mantuvo hasta el final de la dosificación de óxido de propileno a esta temperatura. Tras un tiempo de reacción posterior de 15 min, se calentó durante 0,5 h a 145 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,0 g de IRGANOX® 1076. La masa molar equivalente calculada ascendió a 12740 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OH_{objetivo}) ascendió a 4,4 mg de KOH/g. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 2

35 **Ejemplo 8 (comparación):**

40 En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 471,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,479 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 130 °C y agitación (agitador de rejilla) con 350 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. A través de este anillo de distribución se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 130 °C y agitación con 350 rpm, en total 45 de 5528,7 g de óxido de propileno a una velocidad de giro de agitación de 350 rpm. En este sentido resultó un tiempo de dosificación total para el óxido de propileno de 18,3 h. Tras la dosificación de 45 g de óxido de propileno se elevó

la temperatura de reacción en el plazo de 7 min a 145 °C y se mantuvo hasta el final de la dosificación de óxido de propileno a esta temperatura. La masa molar equivalente calculada ascendió a 12748 g/mol y el OHZ objetivo calculado ($\text{OHZ}_{\text{objetivo}}$) ascendió a 4,4 mg de KOH/g.

El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación:

- 5 - de 0 a 2462 g de OP: El OP se alimentó con una tasa de dosificación constante de 352 g/h,
- de 2462 a 4028 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 352 g/h hasta 315 g/h,
- de 4028 a 5200 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 315 g/h hasta 220 g/h,
- 10 - de 5200 a 5500 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 220 g/h hasta 130 g/h,
- de 5500 a 5528 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 130 g de OP por hora hasta 100 g de OP por hora. A los 3338,4 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8096 g/mol. En la parte restante de esta y las fases de
- 15 dosificación sucesivas se dosificó OP, de media, con 270,4 g/h, de manera correspondiente 43,5 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 145 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,010 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 2.

20 **Ejemplo 9:**

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 471,4 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,485 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 130 °C y agitación (agitador de rejilla) con 350 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. A través de este

25 anillo de distribución se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 130 °C y agitación con 350 rpm, en total de 5528,7 g de óxido de propileno a una velocidad de giro de agitación de 350 rpm. En este sentido resultó un tiempo de dosificación total para el óxido de propileno de 12,8 h. Tras la dosificación de 20 g de óxido de propileno se elevó la temperatura de reacción en el plazo de 7 min a 145 °C y se mantuvo hasta el final de la dosificación de óxido de propileno a esta temperatura. La masa molar equivalente calculada ascendió a 12750 g/mol y el OHZ objetivo calculado ($\text{OHZ}_{\text{objetivo}}$) ascendió a 4,4 mg de KOH/g.

El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación:

- de 0 a 30 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 100 g/h hasta 200 g/h,
- de 30 a 100 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación
- 35 de 200 g/h hasta 1700 g/h,
- de 100 a 3000 g de OP: OP se alimentó con una tasa de dosificación constante de 1700 g/h,
- de 3000 a 3338,4 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 1700 g/h hasta 230 g/h,
- de 3338,4 a 5528,7 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa
- 40 de dosificación de 230 g de OP por hora hasta 200 g de OP por hora. A los 3338,4 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8096 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 215 g/h, de manera correspondiente 34,6 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 145 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,005 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 2.

45 **Ejemplo 10 (comparación):**

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 471,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200N. Tras la adición de 0,485 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 130 °C y agitación (agitador de rejilla) con 350 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. A través de este

50 anillo de distribución se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 130 °C y agitación con 350 rpm, en total de 5528,8 g de óxido de propileno a una velocidad de giro de agitación de 350 rpm. En este sentido resultó un tiempo de dosificación total para el óxido de propileno de 12,9 h. Tras la dosificación de 23 g de óxido de propileno se elevó la temperatura de reacción en el plazo de 6 min a 145 °C y se mantuvo hasta el final de la dosificación de óxido de propileno a esta temperatura. La masa molar equivalente calculada ascendió a 12749 g/mol y el OHZ objetivo calculado ($\text{OHZ}_{\text{objetivo}}$) ascendió a 4,4 mg de KOH/g.

El OP se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación:

- de 0 a 30 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación

- de 100 g/h hasta 200 g/h,
- de 30 a 100 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 200 g/h hasta 500 g/h,
- de 100 a 3000 g de OP: OP se alimentó con una tasa de dosificación constante de 500 g/h,
- de 3000 a 3338,4 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 500 g/h hasta 390 g/h,
- de 3338,4 a 5528,8 g de OP: En función de la masa dosificada de OP tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 390 g de OP por hora hasta 360 g de OP por hora. A los 3338,4 g de OP dosificado se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8095 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó OP de media con 375 g/h, de manera correspondiente 60,4 mol de OP/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 145 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 3,010 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo (tiempo de dosificación total de óxido de alquileno en h)	Para la(s) última(s) fases de dosificación de OP: $\frac{n_{OP}}{n_{OH} \times \Delta t} \times OHZ_{objetivo}$ [mol de OP/(mol de OH x h) x (mg de KOH/g)]	Índice de OH medido [mg de KOH/g]	Viscosidad a 25 °C [mPas]
7, Comparación (14,1)	63,0	5,0	39000
8, Comparación (18,3)	43,5	4,9	39950
9, (12,8)	34,6	4,9	36000
10, Comparación (12,9)	60,4	4,9	41200

Ejemplo 11:

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200 N. Tras la adición de 0,422 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5289,5 g de una mezcla del 91,7 % en masa de OP y el 8,3 % en masa de óxido de etileno (OE) en el plazo de 10,73 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9696 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,79 mg de KOH/g.

La composición de la mezcla de óxido de alquileno se mantuvo constante al 91,7 % en masa de OP y el 8,3 % en masa de OE durante todas las fases de dosificación. Se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,4 g de mezcla de óxido de alquileno: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileno tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 76,5 g/h hasta 114,5 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,4 a 203,3 g de mezcla de óxido de alquileno: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileno tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 114,5 g/h hasta 800,7 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- de 203,3 a 2732,0 g de mezcla de óxido de alquileno: La tasa de dosificación permaneció constante a 800,7 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2732,0 a 4775,2 g de mezcla de óxido de alquileno: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileno tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 800,7 g/h hasta 254,1 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 4775,2 a 5289,5 g de mezcla de óxido de alquileno: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileno tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 254,1 g de mezcla de óxido de alquileno por hora hasta 179,6 g de mezcla de óxido de alquileno por hora. A los 4775,2 g de mezcla de óxido de alquileno dosificada se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8850 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó mezcla de óxido de alquileno de media con 217 g/h, de manera correspondiente 36,5 mol de mezcla de óxido de alquileno/(mol de OH x h) x (mg KOH/g). La temperatura de reacción ascendió a 130 °C.

Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 130 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,429 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 3.

Ejemplo 12:

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,5 g de ACCLAIM® Polyol 2200 N. Tras la adición de 0,424 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,1 g de una mezcla del 70,0 % en masa de OP y el 30,0 % en masa de OE en el plazo de 10,73 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

La composición de la mezcla de óxido de alquileo se mantuvo constante al 70,0 % en masa de OP y el 30,0 % en masa de OE durante todas las fases de dosificación. Se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,9 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78,0 g/h hasta 117,0 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,1 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 117,0 g/h hasta 815,7 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- de 207,1 a 2782,9 g de mezcla de óxido de alquileo: La tasa de dosificación permaneció constante a 815,7 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2782,9 a 4865,7 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 815,7 g/h hasta 259,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 4865,7 a 5390,1 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 259,0 g de mezcla de óxido de alquileo por hora hasta 183,0 g de mezcla de óxido de alquileo por hora. A los 4865,7 g de mezcla de óxido de alquileo dosificada se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8999 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó mezcla de óxido de alquileo de media con 221 g/h, de manera correspondiente 39,0 mol de mezcla de óxido de alquileo/(mol de OH x h) x (mg KOH/g). La temperatura de reacción ascendió a 130 °C.

Tras un tiempo de reacción posterior de 20 min, se calentó durante 0,5 h a 130 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,406 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 3.

Ejemplo 13 (comparación):

En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,6 g de ACCLAIM® Polyol 2200 N. Tras la adición de 0,423 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5389,6 g de una mezcla del 90,0 % en masa de OP y el 10,0 % en masa de OE en el plazo de 11,08 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

La composición de la mezcla de óxido de alquileo se mantuvo constante al 90,0 % en masa de OP y el 10,0 % en masa de OE durante todas las fases de dosificación. Se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- de 0 a 25,9 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78,0 g/h hasta 117,0 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,2 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 117,0 g/h hasta 233,0 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- de 207,2 a 798,6 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 233,0 g/h hasta 518,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 798,6 a 2640,4 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 518,0 g/h hasta 816,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2640,4 a 2784,2 g de mezcla de óxido de alquileo: La tasa de dosificación permaneció constante a 816,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2784,2 a 4316,6 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 816,0 g/h hasta 427,0 g/h y una disminución lineal de la temperatura de reacción de 130 °C hasta 123 °C,
- de 4316,6 a 5389,6 g de mezcla de óxido de alquileo: La tasa de dosificación de mezcla de óxido de alquileo se mantuvo a 427,0 g/h y la temperatura de reacción a 123 °C. A los 4316,6 g de mezcla de óxido de alquileo

dosificada se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8095 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó mezcla de óxido de alquileo de media con 427,0 g/h, de manera correspondiente 70,9 mol de mezcla de óxido de alquileo/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).

5 Tras un tiempo de reacción posterior de 60 min, se calentó durante 0,5 h a 123 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,421 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 3.

Ejemplo 14 (comparación):

10 En un autoclave de laboratorio de 10 l se añadieron bajo atmósfera de nitrógeno 609,5 g de ACCLALM® Polyol 2200 N. Tras la adición de 0,425 g de catalizador de DMC se separó el contenido del autoclave durante 30 min a 123 °C y agitación (agitador de rejilla) con 320 rpm a vacío a una presión absoluta de 100 a 120 mbar con introducción de 50 ml de nitrógeno por minuto a través de un anillo de distribución situado por debajo del nivel de líquido. Se introdujeron entonces, en primer lugar igualmente a 123 °C y agitación con 320 rpm, en total 5390,2 g de una mezcla del 70,0 % en masa de OP y el 30,0 % en masa de OE en el plazo de 10,66 horas en el espacio de cabeza del autoclave. La masa molar equivalente calculada ascendió a 9859 g/mol y el OHZ objetivo calculado (OHZ_{objetivo}) ascendió a 5,69 mg de KOH/g.

15 La composición de la mezcla de óxido de alquileo se mantuvo constante al 70,0 % en masa de OP y el 30,0 % en masa de OE durante todas las fases de dosificación. Se alimentó al autoclave con el uso del siguiente perfil de dosificación y temperatura:

- 20 - de 0 a 25,9 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 78,0 g/h hasta 117,0 g/h, temperatura de reacción: 123 °C,
- de 25,9 a 207,1 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 117,0 g/h hasta 232,9 g/h y un aumento lineal de la temperatura de reacción de 123 °C hasta 130 °C,
- 25 - de 207,1 a 798,6 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 232,9 g/h hasta 518,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 798,6 a 2640,4 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar un aumento lineal de la tasa de dosificación de 518,0 g/h hasta 816,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- 30 - de 2640,4 a 2784,1 g de mezcla de óxido de alquileo: La tasa de dosificación permaneció constante a 816,0 g/h, temperatura de reacción: 130 °C,
- de 2784,1 a 4316,6 g de mezcla de óxido de alquileo: En función de la masa dosificada de mezcla de óxido de alquileo tuvo lugar una disminución lineal de la tasa de dosificación de 816,0 g/h hasta 427,0 g/h y una disminución lineal de la temperatura de reacción de 130 °C hasta 123 °C,
- 35 - de 4316,6 a 5390,2 g de mezcla de óxido de alquileo: La tasa de dosificación de mezcla de óxido de alquileo se mantuvo a 427,0 g/h y la temperatura de reacción a 123 °C. A los 4316,6 g de mezcla de óxido de alquileo dosificada se hubo alcanzado una masa molar equivalente teórica de 8097 g/mol. En esta última fase de dosificación se dosificó mezcla de óxido de alquileo de media con 427,0 g/h, de manera correspondiente 75,3 mol de mezcla de óxido de alquileo/(mol de OH x h) x (mg KOH/g).
- 40

Tras un tiempo de reacción posterior de 60 min, se calentó durante 0,5 h a 123 °C y a una presión absoluta de 1 mbar, después de enfrió hasta 80 °C y se añadieron 2,421 g de IRGANOX® 1076. Las propiedades físicas y otros datos analíticos están indicados en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo (tiempo de dosificación de óxido de alquileño total en h)	Para la última fase de dosificación de mezcla de óxido de alquileño: $\frac{\pi_{AO}}{\pi_{OH}} \times 0HZ_{objetivo}$ [mol de OA ³ /(mol de OH x h) x (mg de KOH/g)]	Composición de mezcla de óxido de alquileño (OP/OE como relación en peso en [% en masa / % en masa])	Índice de OH medido [mg de KOH/g]	Viscosidad a 25 °C [mPas]**
11 (10,7)	36,5	91,7/8,3	6,1	23650
12 (10,7)	39,0	70/30	6,0	36050
13, Comparación (11,1)	70,9	90/10	6,0	27050
14, Comparación (10,7)	75,3	70/30	6,4	39700

*: OA = mezcla de óxido de alquileño
 **: En el caso de polioalquilenpolioles con masas molares equivalentes tan altas, la viscosidad aumenta al aumentar el contenido de grupos oxietileno debido al aumento de la longitud del contorno de las cadenas de poliéter.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un polioxialquilenpoliol mediante reacción de al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H con al menos un óxido de alquileno en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble en un reactor, en el que al reactor, a partir de un instante t_1 hasta un instante t_3 , se alimenta al menos un óxido de alquileno de manera continua o discontinua, y en el que una cantidad parcial de la cantidad que del al menos un óxido de alquileno va a alimentarse en total para la preparación del polioxialquilenpoliol deseado puede alimentarse ya a partir de un instante $t_0 \leq t_1$ al reactor,

caracterizado porque

a partir un instante t_2 la tasa de dosificación media r_{OA} , con la que se alimenta el al menos un óxido de alquileno al reactor, es siempre menor o igual a 42 h^{-1} , cumpliéndose $t_3 > t_2 > t_1$, y

$$r_{OA} = \frac{n_{OA}}{n_{OH} \cdot \Delta t} \cdot OHZ_{objetivo} / (mg_{KOH} \cdot g^{-1}),$$

con

◦ Δt : *Periodo de tiempo desde t_2 hasta el instante de la finalización de la adición de óxido de alquileno (t_3) en h,*

◦ n_{OA} : *cantidad de sustancia n de óxido de alquileno en moles añadida en total en el periodo de tiempo Δt ,*

◦ n_{OH} : *cantidad de sustancia total n de grupos hidroxilo del compuesto iniciador empleado en moles,*

◦ $OHZ_{objetivo} = \frac{m_S \cdot OHZ_S}{m_R}$,

◦ OHZ_S : *índice de hidroxilo del al menos un compuesto iniciador en mg de KOH/g,*

◦ m_S : *masa total del al menos un compuesto iniciador empleado en g,*

◦ m_R : *masa total de todos los reactivos alimentados al reactor después de finalizar la adición de óxido de alquileno en g,*

seleccionándose el instante t_2 de modo que el polioxialquilenpoliol presente en el reactor en este instante presenta una masa molar equivalente calculada $M(t_2)_{Equiv.}^{calc.}$ en el intervalo de $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $9500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cumpliéndose asimismo que el al menos un óxido de alquileno a partir del instante t_1 y

◦ al menos hasta el instante que corresponde a alcanzar una masa molar equivalente calculada $M(t)_{Equiv.}^{calc.}$ de $8000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y

◦ como máximo hasta el instante que corresponde a alcanzar una masa molar equivalente calculada $M(t)_{Equiv.}^{calc.}$ de $9500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

se alimenta al reactor de modo que se alcanza un tiempo de dosificación de óxido de alquileno total, definido como el periodo de tiempo $\Delta t_{30} = t_3 - t_0$, de 0,5 h a 13 h, cumpliéndose

$$M(t)_{Equiv.}^{calc.} = \frac{m_R^t}{m_S \cdot OHZ_S} \cdot (56100 \text{ mg}_{KOH} \cdot \text{mol}^{-1}),$$

con

◦ m_R^t : *masa total de todos los reactivos en g alimentados al reactor hasta un instante dado t;*

y en el que el polioxialquilenpoliol, después de transcurrir el tiempo de dosificación de óxido de alquileno total presenta una masa molar equivalente calculada de $9550 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $23000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se alimenta una cantidad parcial de óxido de alquileno de hasta el 20 % en masa de óxido de alquileno, con respecto a la cantidad del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H empleado, a partir de un instante t_0 hasta un instante menor o igual que t_1 .

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**

(α) se disponen en el reactor el catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H y se introduce a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ un gas inerte en la mezcla de catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H, y al mismo tiempo, mediante la retirada del gas inerte, se ajusta una presión reducida de 5 mbar a 500 mbar (absoluta) al eliminar el gas inerte ("separación"),

(β) a continuación de la mezcla de la etapa (α) se alimenta el al menos un óxido de alquileno al reactor ("polimerización"), marcando el comienzo de la alimentación de óxido de alquileno en (β) el instante t_1 .

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque**

(α)

($\alpha 1$) se disponen en el reactor el catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H y se introduce a una temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ un gas inerte en la mezcla de catalizador de cianuro de metal doble y el al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H, y al mismo

tiempo, mediante la retirada del gas inerte, se ajusta una presión reducida de 5 mbar a 500 mbar (absoluta) al eliminar el gas inerte ("separación"),
(α_2) a la mezcla de la etapa (α_1) a partir del instante t_0 se añade en primer lugar una cantidad parcial del al menos un óxido de alquileno que va a dosificarse en total ("activación"),

5 (β) a continuación se alimenta la cantidad restante del al menos un óxido de alquileno al reactor ("polimerización"), marcando el comienzo de la alimentación de óxido de alquileno en (β) el instante t_1 .

10 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** en la etapa (α_2) se añade del 2,0 % en masa al 20 % en masa, con respecto a la cantidad del al menos un compuesto iniciador con funcionalidad H empleado en la etapa (α_1), del al menos un óxido de alquileno y en la etapa (β) se añade la cantidad parcial restante de la cantidad del al menos un óxido de alquileno que va a alimentarse en total para la preparación del polioxialquilenpoliol deseado.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la reacción con al menos un óxido de alquileno a partir del momento t_1 se lleva a cabo a una temperatura de 110 °C a 150 °C.

15 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el al menos un compuesto iniciador presenta una funcionalidad de preferentemente 2 a 8, de manera especialmente preferente de 2 a 3.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el al menos un óxido de alquileno presenta de 2 a 24 átomos de carbono.

20 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como óxido de alquileno se emplea óxido de etileno, óxido de propileno o una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como óxido de alquileno se emplea óxido de propileno.

25 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** como óxido de alquileno se emplea una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno con hasta el 75 % en masa de óxido de etileno, con respecto a la masa total de la mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de cianuro de metal doble se usa en un porcentaje en masa de 10 ppm a 1000 ppm, con respecto a la masa total de la mezcla de reacción en el reactor en el instante t_3 .

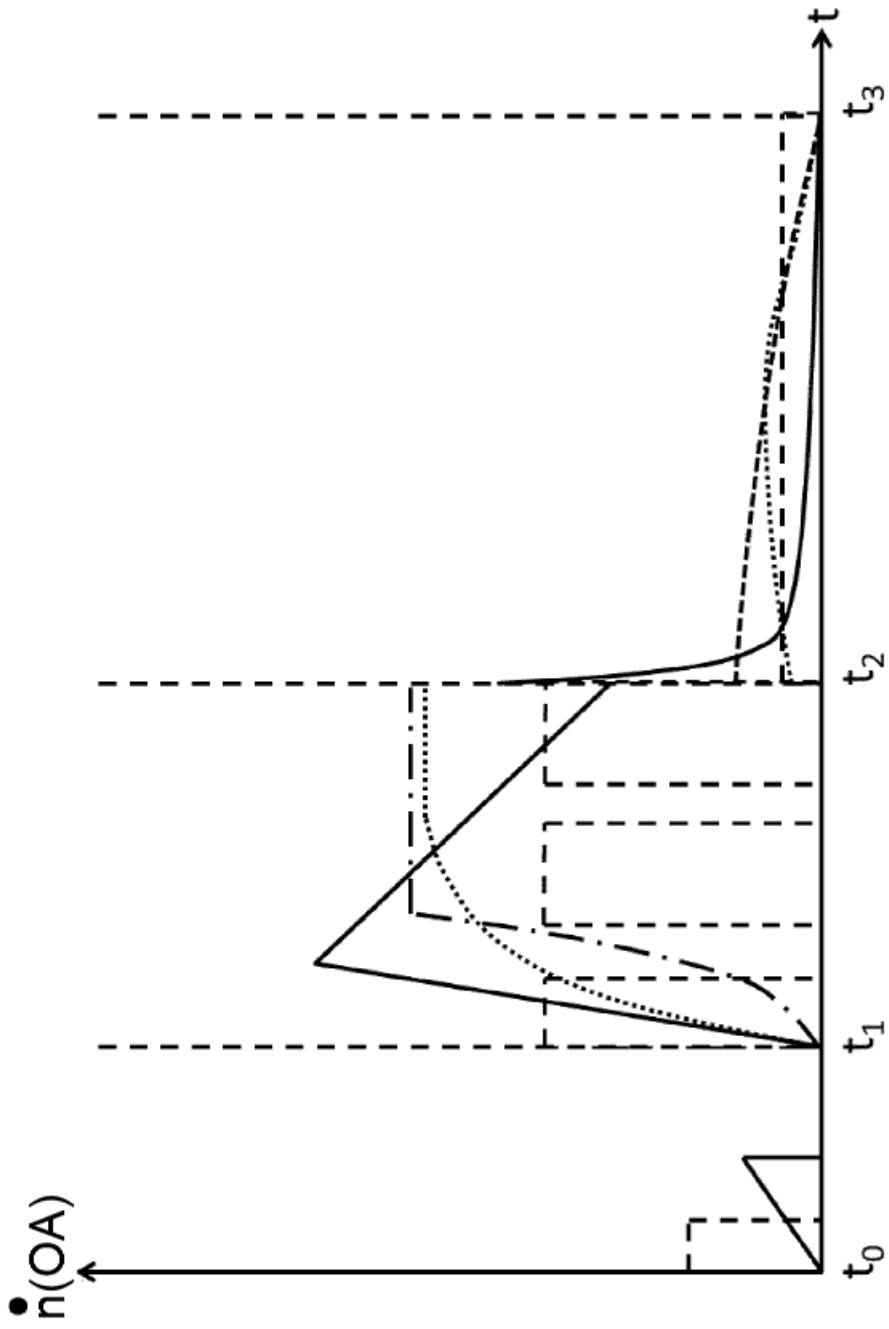


FIG. 1

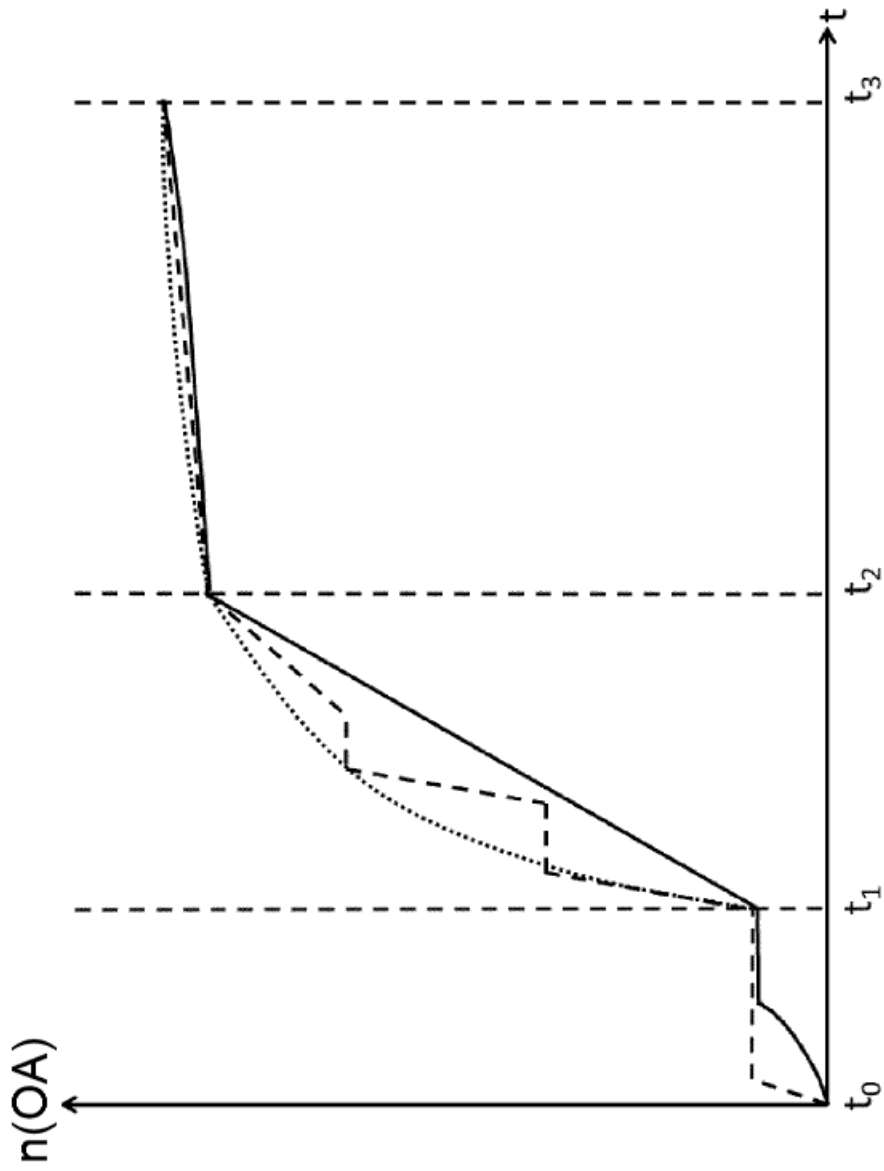


FIG. 2