

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 024**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2017 PCT/EP2017/056284**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.09.2017 WO17158114**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2017 E 17710319 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2020 EP 3430071**

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

30 Prioridad:

18.03.2016 EP 16161040

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

10.02.2021

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

HOFMANN, JÖRG;

BRAUN, STEFANIE y

WOLF, AUREL

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 805 024 T3

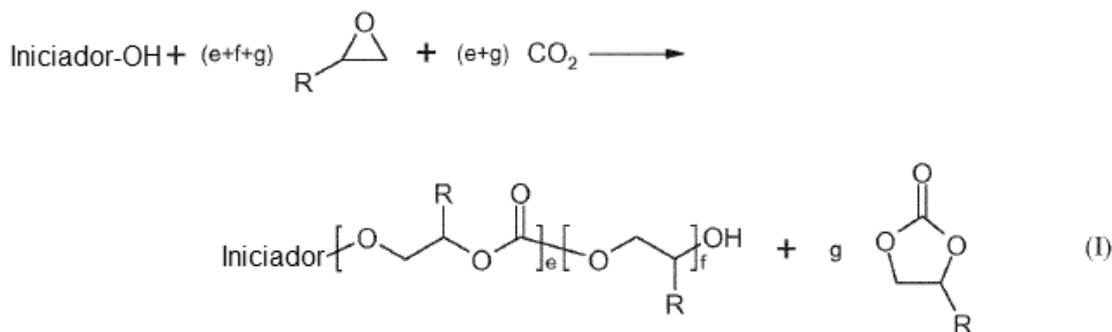
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 polietercarbonatopoliolos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono (CO₂) con óxidos de alquileo en sustancias iniciadoras con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto.

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



El documento EP-A 0 222 453 divulga un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de óxidos de alquileo y dióxido de carbono con el uso de un sistema catalizador de catalizador de DMC y un cocatalizador tal como sulfato de zinc. A este respecto, la polimerización se inicia poniendo en contacto una parte del óxido de alquileo con el sistema catalítico una vez. Solo después se dosifican simultáneamente la cantidad restante de óxido de alquileo y el dióxido de carbono. La cantidad del 60 % en peso de compuesto de óxido de alquileo en relación con el compuesto iniciador con funcionalidad H indicada en el documento EP-A 0 222 453 para la etapa de activación en los Ejemplos 1 a 7 es alta y tiene la desventaja de que esto representa un cierto riesgo de seguridad para aplicaciones a gran escala debido a la alta exotermia de la homopolimerización de compuestos de óxido de alquileo.

El documento WO-A 2003/029325 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos alifáticos de alto peso molecular (peso molecular promedio en peso superior a 30000 g/mol), en el que se emplea un catalizador del grupo que consiste en carboxilato de zinc y compuesto de cianuro multimetálico, que es anhídrido y que en primer lugar se pone en contacto con al menos una cantidad parcial del dióxido de carbono, antes de que se añada el óxido de alquileo. Presiones finales de CO₂ de hasta 150 bar plantean altos requisitos en cuanto al reactor, así como en cuanto a la seguridad. Incluso por la muy alta presión de 150 bar, se incorporó solamente aproximadamente el 33 % en peso de CO₂ hasta como máximo el 42 % en peso de CO₂. Los ejemplos presentados describen el uso de un disolvente (tolueno), que tiene que separarse térmicamente nuevamente después de la reacción, lo que lleva a un mayor tiempo y coste. Además, los polímeros con una no uniformidad o polidispersidad de 2,7 o más presentan una distribución de masa molecular muy amplia.

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

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

bajo posible de carbonato cíclico después de la carga térmica.

El documento US-A 4 145 525 desvela un procedimiento para la estabilización térmica de polialquilencarbonatopoliolos. Los polialquilencarbonatopoliolos desvelados en el documento US-A 4 145 525 presentan unidades alternas de óxido de alquileo y dióxido de carbono. De acuerdo con la enseñanza del documento US-A 4 145 525, al menos parte de los grupos hidroxilo terminales del polialquilencarbonatopoliol se hace reaccionar con un compuesto de fósforo reactivo frente a grupos hidroxilo con la formación de un compuesto de oxígeno-fósforo. El documento US-A 4 145 525 no divulga ningún polietercarbonatopoliol. En cambio, del documento US-A 4 145 525, el experto en la materia no extrae ninguna enseñanza de cómo pueden prepararse polietercarbonatopoliolos con un contenido lo más bajo posible de carbonato cíclico después de la carga térmica.

El documento US 2003/134740 A1 divulga un procedimiento para la preparación de catalizadores soportados para la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos, que sirven para la preparación de poli(carbonatos de alquileo), que comprende la etapa de la aplicación de un dicarboxilato de zinc sobre dióxido de silicio. Es decir, el procedimiento se diferencia al menos en los catalizadores empleados, y también con respecto a la influencia de la calidad empleada del dióxido de carbono, el experto en la materia no puede extraer la enseñanza de acuerdo con la invención.

El documento WO 2015/059068 A1 divulga un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos mediante copolimerización catalítica de dióxido de carbono con óxidos de alquileo en presencia de una o varias sustancias iniciadoras con funcionalidad H, en el que, en cambio, no se divulga el uso ventajoso de calidades determinadas de dióxido de carbono.

Dado que carbonato de propileno presenta un punto de ebullición extraordinariamente alto de 240 °C a presión normal, su separación de la mezcla de reacción es costosa y requiere mucho tiempo. Por lo tanto, es deseable desarrollar un procedimiento para la copolimerización de epóxidos con dióxido de carbono, en el que se forman las menores cantidades posibles de carbonato cíclico (tal como por ejemplo carbonato de propileno). Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento con el que pueden prepararse polietercarbonatopoliolos con selectividad mejorada (es decir, relación lo más baja posible de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonatopoliol lineal). Además, es objetivo de una forma de realización preferida de la invención, que también después de carga térmica del polietercarbonatopoliol este presente un contenido lo más bajo posible de carbonato cíclico.

Sorprendentemente se descubrió que un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,5000 al 99,9449 % en volumen, preferentemente del 99,9000 al 99,9449 % en volumen, resuelve el objetivo mencionado anteriormente.

En una forma de realización preferida la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopoliolos a partir de sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de DMC o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,5000 al 99,9449 % en volumen, preferentemente del 99,9000 al 99,9449 % en volumen, y en el que

(α) dado el caso se dispone una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o agente de suspensión, que no contiene ningún grupo con funcionalidad H, en un reactor en cada caso dado el caso junto con catalizador de DMC ("secado"),

(β) dado el caso a la mezcla de la etapa (α) se añade una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C, y en el que entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileo ("activación"),

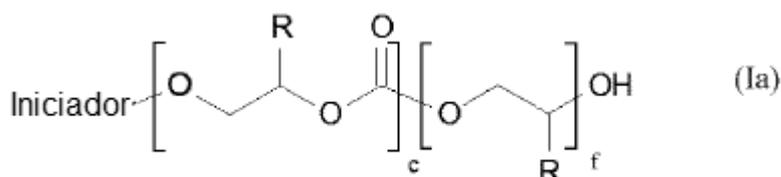
(γ) óxido de alquileo y dióxido de carbono se añade a una sustancia iniciadora con funcionalidad H en un reactor en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el polietercarbonatopoliol ("copolimerización"),

(δ) dado el caso la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) permanece en el reactor o dado el caso se transfiere de manera continua a un reactor posterior, en el que en cada caso por medio de una reacción posterior se reduce el contenido en óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción.

El dióxido de carbono empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención contiene por ejemplo componentes tales como agua, amoníaco, oxígeno, óxidos de nitrógeno (NO, NO₂), hidrocarburos (benceno, tolueno, xileno) acetaldehído, monóxido de carbono, metanol, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y/o mercaptanos. El tipo y la cantidad de los componentes contenidos en el dióxido de carbono dependen del procedimiento de preparación del dióxido de carbono. Sorprendentemente se descubrió que en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopoliolos se consigue una selectividad mejorada (es decir, una relación lo más baja posible de carbonato cíclico con respecto a polietercarbonatopoliol lineal), cuando se emplea dióxido de carbono de una pureza más baja, es decir, el porcentaje en particular de los componentes mencionados anteriormente en el dióxido de carbono es tan alto que el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,5000 al 99,9449 % en volumen, preferentemente del 99,9000 al 99,9449 % en volumen. Una pureza del dióxido de carbono de por ejemplo

el 99,9449 % en volumen ha de entenderse que el dióxido de carbono empleado se compone en un 99,9449 % en volumen de dióxido de carbono y en un 0,0551 % en volumen de componentes tales como en particular agua, amoníaco, oxígeno, óxidos de nitrógeno (NO, NO₂), hidrocarburos (benceno, tolueno, xileno) acetaldehído, monóxido de carbono, metanol, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y/o mercaptanos.

- 5 De los polietercarbonatopolioles preparados de acuerdo con la invención en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) es característico que estos contienen entre los grupos carbonato también grupos éter. Con respecto a la fórmula (Ia) esto significa que la relación de e/f asciende preferentemente a de 2 : 1 a 1 : 20, de manera especialmente preferente de 1,5 : 1 a 1 : 10.



10 Con respecto a la etapa (α):

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de polietercarbonatopolioles mediante adición de óxidos de alqueno y dióxido de carbono a sustancia iniciadora con funcionalidad H puede comprender en particular entonces la etapa (α), cuando el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC).

- 15 En el procedimiento de acuerdo con la invención puede disponerse en primer lugar sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo con funcionalidad H, en el reactor, preferentemente se dispone una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H. A continuación se añade la cantidad de catalizador de DMC necesaria para la poliadición, que preferentemente no está activado, al reactor. El orden de la adición no es decisivo a este respecto. También puede cargarse en primer lugar el catalizador de DMC y a continuación el agente de suspensión en el reactor. Como alternativa, también puede suspenderse en primer lugar el catalizador de DMC en el agente de suspensión inerte y a continuación cargarse la suspensión en el reactor. Mediante el agente de suspensión se proporciona una superficie de intercambio de calor suficiente con la pared de reactor o elementos de refrigeración montados en el reactor, de modo que el calor de reacción liberado puede disiparse muy adecuadamente. Además, el agente de suspensión, en el caso de un fallo de refrigeración, proporciona capacidad calorífica, de modo que la temperatura puede mantenerse en este caso por debajo de la temperatura de descomposición de la mezcla de reacción.

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

- Como agentes de suspensión empleados de acuerdo con la invención son adecuados asimismo lactonas alifáticas adecuadas, lactonas aromáticas, lactidas, carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno opcionalmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato, anhídridos cíclicos alifáticos y anhídridos cíclicos aromáticos.

- Lactonas alifáticas o aromáticas en el sentido de la invención son compuestos cíclicos que contienen un enlace éster en el anillo, preferentemente lactonas de anillo de 4 miembros 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, dihidroumarina, 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-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,

lactonas de anillo de más miembros, tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

Se prefiere especialmente ϵ -caprolactona y dihidroumarina.

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

Carbonatos cíclicos con al menos tres grupos metileno opcionalmente sustituidos entre los átomos de oxígeno del grupo carbonato son preferentemente carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol (5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, carbonato de 1,3-butanodiol, carbonato de 2-metil-1,3-propanodiol, carbonato de 2,4-pentanodiol, carbonato de 2-metil-butano-1,3-diol, TMP-monoaliletercarbonato, dialiletercarbonato de pentaeritritol, 5-(2-hidroxietyl)-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benciloxi)etyl]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etyl-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etyl-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona y 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona. Se prefieren especialmente carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

Anhídridos cíclicos son preferentemente anhídrido 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-metilfurano-2,5-diona, 3-metildihidrofurano-2,5-diona, dihidro-2H-pirano-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-piran-2,4,6(3H,5H)-triona, 3-etildihidrofurano-2,5-diona, 3-metoxidihidrofurano-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofurano-2,5-diona, N-(2,5-dioxotetrahidrofuran-3-il)formamida y 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofurano-2,5-diona. Se prefieren especialmente anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico.

Como agente de suspensión puede emplearse también una mezcla de dos o varios de los agentes de suspensión mencionados. De manera sumamente preferente, en la etapa (α) como agente de suspensión se emplea al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metilacetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietil éter, metil-*terc*-butil éter, tetrahidrofurano, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetraclorocarbono, ϵ -caprolactona, dihidroumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico.

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

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

En una forma de realización preferida, en la etapa (α) en la mezcla resultante (i) de una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de DMC a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C se introduce gas inerte (por ejemplo, argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y al mismo tiempo se aplica una presión reducida (absoluta) de 10 mbar a 800 mbar, de manera especialmente preferente de 50 mbar a 200 mbar.

En una forma de realización preferida alternativa, en la etapa (α) la mezcla resultante (i) de una cantidad parcial de

5 la(s) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H y/o agente de suspensión y (ii) catalizador de DMC a una temperatura de 90 a 150 °C, de manera especialmente preferente de 100 a 140 °C al menos una vez, preferentemente tres veces con 1,5 bar a 10 bar (absoluta), de manera especialmente preferente de 3 bar a 6 bar (absoluta) de un gas inerte (por ejemplo, argón o nitrógeno), de una mezcla de gas inerte-dióxido de carbono o dióxido de carbono y en cada caso se reduce la sobrepresión a aproximadamente 1 bar (absoluta).

El catalizador de DMC puede añadirse en forma sólida o como suspensión en un agente de suspensión o en una mezcla de al menos dos agentes de suspensión.

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

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

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

Con respecto a la etapa (β):

20 La etapa (β) sirve para la activación del catalizador de DMC y se refieren por lo tanto a la forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención en presencia de un catalizador de DMC. Esta etapa (β) se lleva a cabo preferentemente bajo una atmósfera de dióxido de carbono. Como activación en el sentido de esta invención se denomina una etapa en la que se añade una cantidad parcial de óxido de alquileno a temperaturas de 90 a 150 °C a la suspensión de catalizador de DMC y entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileno, observándose, debido a una reacción química exotérmica posterior, un desarrollo de calor, que puede llevar a un pico de temperatura ("hotspot"), así como, debido a la reacción de óxido de alquileno y dado el caso CO₂ una caída de presión en el reactor. La etapa de procedimiento de la activación es el periodo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, con respecto al catalizador de DMC hasta la aparición de desarrollo de calor. Dado el caso, la cantidad parcial del óxido de alquileno puede añadirse en varias etapas individuales, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC y entonces interrumpirse en cada caso la adición del óxido de alquileno. En este caso, la etapa de procedimiento de la de activación comprende el periodo de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta la aparición de desarrollo de calor después de la adición de la última cantidad parcial de óxido de alquileno. En general, antes de la etapa de activación puede ir una etapa de secado del catalizador de DMC y dado el caso de la sustancia iniciadora con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, dado el caso con el paso de un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

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

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

Con respecto a la etapa (γ):

50 La dosificación del dióxido de carbono, del óxido de alquileno y dado el caso también de la sustancia iniciadora con funcionalidad H puede tener lugar de manera simultánea o secuencial (en porciones), por ejemplo, la cantidad total de dióxido de carbono, la cantidad de sustancias iniciadoras con funcionalidad H y/o la cantidad de óxidos de alquileno dosificada en la etapa (γ) se añaden de una vez o de manera continua. En este sentido, ha de tenerse en cuenta que en al menos una de las etapas (α) y (γ) se emplea sustancia iniciadora con funcionalidad H. El término usado en este caso "continuo" puede definirse como modo de adición de un reactivo de modo que se mantenga una concentración eficaz para la copolimerización del reactivo, es decir, por ejemplo, la dosificación puede tener lugar con una velocidad de dosificación constante, con una tasa de dosificación variable o en porciones.

Es posible durante la adición del óxido de alquileno y/o de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, aumentar o

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

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

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono con respecto a la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol, dado que debido a la inercia de reacción del dióxido de carbono, es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono puede establecerse a través de la presión total (absoluta) (en el sentido de la invención es la presión total (absoluta) definida como la suma de las presiones parciales del óxido de alquileo y dióxido de carbono empleados) en las condiciones de reacción respectivas. Como presión total (absoluta) ha resultado ventajoso el intervalo de 5 a 120 bar, preferentemente de 10 a 110 bar, de manera especialmente preferente de 20 a 100 bar para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatopoliolos. Es posible suministrar el dióxido de carbono de forma continua o discontinua. Esto depende de cómo de rápido se consumen los óxidos de alquileo y si el producto contendrá dado el caso bloques de poliéter libres de CO₂. La cantidad de dióxido de carbono (indicada como presión) puede variar también con la adición de los óxidos de alquileo. CO₂ puede añadirse también como sólido al reactor y entonces, en las condiciones de reacción seleccionadas, pasarse al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o supercrítico.

Una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza, entre otras cosas, porque en la etapa (γ) se añade la cantidad total de la sustancia iniciadora con funcionalidad H. Esta adición puede tener lugar con una tasa de dosificación constante, con una tasa de dosificación variable o en porciones.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado además que la copolimerización (etapa (γ)) para la preparación de los polietercarbonatopoliolos se lleva a cabo ventajosamente a de 50 a 150 °C, preferentemente a de 60 a 145 °C, de manera especialmente preferente llevado a de 70 a 140 °C y de manera muy especialmente preferente a de 90 a 130 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción se vuelve en general muy lenta. A temperaturas por encima de 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta considerablemente.

La dosificación del óxido de alquileo, de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y del catalizador de DMC puede tener lugar a través de puntos de dosificación separados o comunes. En una forma de realización preferida, el óxido de alquileo y la sustancia iniciadora con funcionalidad H se alimentan a través de puntos de dosificación separados de manera continua a la mezcla de reacción. Esta adición de la sustancia iniciadora con funcionalidad H puede tener lugar como una dosificación continua al reactor o en porciones.

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

Polietercarbonatopoliolos pueden prepararse en un tanque agitado, enfriándose el tanque agitado, dependiendo de la forma de realización y el modo de operación a través del revestimiento del reactor, superficies de refrigeración situadas en el interior y/o que se encuentran en un circuito de bombeo. Tanto en la aplicación semicontinua, en la que el producto se retira solo después del final de la reacción, como en la aplicación continua, en la que el producto se retira de manera continua, ha de prestarse especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileo. Ha de ajustarse de modo que, a pesar del efecto inhibidor del dióxido de carbono, los óxidos de alquileo reaccionen lo suficientemente rápido. La concentración de óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa β) asciende preferentemente a > 0 al 100 % en peso, de manera especialmente preferente de > 0 al 50 % en peso, de manera sumamente preferente > 0 al 20 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción). La concentración de óxidos de alquileo libres en la mezcla de reacción durante la reacción (etapa γ) asciende preferentemente a > 0 al 40 % en peso, de manera especialmente preferente de > 0 al 25 % en peso, de manera sumamente preferente > 0 al 15 % en peso (en cada caso con respecto al peso de la mezcla de reacción).

En una forma de realización preferida, la mezcla que contiene el catalizador de DMC activado resultante de acuerdo con las etapas (α) y (β) se hace reaccionar en el mismo reactor adicionalmente con uno o varios óxido(s) de alquileo, una o varias sustancia(s) de partida y dióxido de carbono. En una forma de realización preferida adicional, la mezcla que contiene el catalizador de DMC activado resultante de acuerdo con las etapas (α) y (β) se hace reaccionar en otro

recipiente de reacción (por ejemplo, un tanque agitado, reactor tubular o reactor de bucle) con óxidos de alquileo, una o varias sustancia(s) de partida y dióxido de carbono.

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

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

15 Preferentemente, los polietercarbonatopolioles se preparan en un procedimiento continuo, que comprende tanto una copolimerización continua como una adición continua de una o varias sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H.

20 Por lo tanto, es también objeto de la invención un procedimiento retirándose en la etapa (γ) sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo así como catalizador de DMC en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") de manera continua en el reactor y en el que la mezcla de reacción resultante (que contiene el producto de reacción) se retira de manera continua del reactor. Preferentemente, a este respecto en la etapa (γ) se añade el catalizador de DMC de manera continua suspendido en sustancia iniciadora con funcionalidad H.

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

30 (γ_1) en cada caso se dosifica una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono para iniciar la copolimerización, y

(γ_2) durante el progreso de la copolimerización, en cada caso la cantidad restante de catalizador de DMC, sustancia iniciadora con funcionalidad H y óxido de alquileo se dosifica de manera continua en presencia de dióxido de carbono, retirándose del reactor al mismo tiempo la mezcla de reacción resultante.

35 En la etapa (γ), el catalizador de DMC se añade preferentemente suspendido en la sustancia iniciadora con funcionalidad H, seleccionándose la cantidad preferentemente de modo que el contenido en catalizador de DMC en el producto de reacción resultante en la etapa (γ) asciende a de 10 a 10000 ppm, de manera especialmente preferente de 20 a 5000 ppm y de manera sumamente preferente de 50 a 500 ppm.

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

Se ha descubierto también sorprendentemente que el procedimiento de la presente invención puede usarse para la preparación de grandes cantidades del polietercarbonatopoliole, usándose inicialmente un catalizador de DMC activado de acuerdo con las etapas (α) y (β) en una cantidad parcial de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o en agente de suspensión, y durante la copolimerización (γ) se añade el catalizador de DMC sin activación previa.

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

55 El término "continuo" usado en este caso puede definirse como modo de adición de un catalizador o reactivos relevantes de modo que se mantenga una concentración efectiva esencialmente continua del catalizador de DMC o

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

Con respecto a la etapa (δ)

De acuerdo con la etapa opcional (δ), la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ), que en general contiene un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileno, puede someterse en el reactor a una reacción posterior o puede transferirse de manera continua a un reactor posterior para la reacción posterior, reduciéndose por medio de la reacción posterior el contenido en óxido de alquileno libre. En la etapa (δ), por medio de la reacción posterior se reduce el contenido en óxido de alquileno libre preferentemente a menos de 0,5 g/l, de manera especialmente preferente a menos de 0,1 g/l en la mezcla de reacción.

Cuando la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) permanece en el reactor, preferentemente la mezcla de reacción para la reacción posterior se mantiene durante 10 min a 24 h a una temperatura de 60 a 140 °C, de manera especialmente preferente durante 1 h a 12 h a una temperatura de 80 a 130 °C. Preferentemente, la mezcla de reacción se agita a este respecto hasta que el contenido en óxido de alquileno libre ha bajado hasta menos de 0,5 g/l, de manera especialmente preferente hasta menos de 0,1 g/l en la mezcla de reacción. Mediante la reacción de óxido de alquileno libre y dado el caso dióxido de carbono disminuye en general la presión en el reactor durante la reacción posterior en la etapa (δ), hasta que se ha alcanzado un valor constante.

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

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

Los catalizadores de DMC para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileno se conocen en principio por el estado de la técnica (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 y US-A 5 158 922). Catalizadores de DMC, que se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761 708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649, tienen una actividad muy alta y permiten la preparación de polietercarbonatopolioles a concentraciones de catalizador muy bajas, de modo que generalmente ya no se requiere una separación del catalizador del producto acabado. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC altamente activos descritos en el documento EP-A 700 949, que además de un compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc (III)) y un ligando complejante orgánico (por ejemplo *tert*-butanol) contienen también un poliéter con un peso molecular promedio en número superior a 500 g/mol.

Los catalizadores de DMC se obtienen preferentemente haciéndose reaccionar

- (i) en la primera etapa, una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal de cianuro metálico en presencia de uno o varios ligandos complejos orgánicos, por ejemplo, de un éter o alcohol,
- (ii) separándose en la segunda etapa el sólido de la suspensión obtenida a partir de (i) mediante técnicas conocidas (tales como centrifugación o filtración),
- (iii) lavándose dado el caso una tercera etapa el sólido aislado con una solución acuosa de un ligando de complejo orgánico (por ejemplo, por resuspensión y posterior aislamiento por filtración o centrifugación),
- (iv) secándose a continuación el sólido obtenido, dado el caso después de la pulverización, a temperaturas de, en general, de 20 - 120 °C y a presiones de, en general, 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar), y añadiéndose en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro de metal doble (segunda etapa), uno o varios ligandos complejantes orgánicos, preferentemente en exceso (con respecto al compuesto de cianuro de metal doble) y dado el caso se añaden componentes complejantes adicionales.

Los compuestos de cianuro de metal doble contenidos en los catalizadores de DMC son los productos de reacción de

sales metálicas solubles en agua y sales de cianuro metálico solubles en agua.

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

5

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



en el que

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

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

15

n es 1, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

n es 2, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

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



en la que

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

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

25

r es 2, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

r es 1, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

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



en el que

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

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

s es 2, cuando X = sulfato, carbonato u oxalato y

s es 4, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

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



en la que

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

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

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

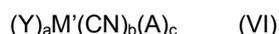
t es 6, cuando X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,

Ejemplos de sales metálicas adecuadas son cloruro de zinc, bromuro de zinc, yoduro de zinc, acetato de zinc, acetilacetato de zinc, benzoato de zinc, nitrato de zinc, sulfato de hierro(II), bromuro de hierro(II), cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), cloruro de cobalto(II), tiocianato de cobalto(II), cloruro de níquel(II) y nitrato de níquel(II). También es posible usar mezclas de diferentes sales metálicas.

45

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

50



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),

5 Y se selecciona de uno o varios cationes metálicos del grupo que consiste en metal alcalino (es decir, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺) y metal alcalinotérreo (es decir, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺),

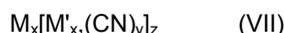
A se selecciona de uno o varios aniones del grupo que consiste en haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato y

10 a, b y c son números enteros, seleccionándose los valores para a, b y c de modo que se da la electroneutralidad de la sal de cianuro metálico; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4; b es preferentemente 4, 5 o 6; c tiene preferentemente el valor 0.

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

15

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



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

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

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

Preferentemente es

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

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

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

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

30

Los ligandos de complejación orgánicos añadidos en la preparación de los catalizadores de DMC se desvelan, por ejemplo, en los documentos US 5 158 922 (véase en particular la columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo, como ligandos complejantes orgánicos se emplean compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de metal doble. Ligandos complejantes orgánicos preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Ligandos complejantes orgánicos especialmente preferidos son éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos, 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-oxetanimetanol). 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-oxetano-metanol.

35

40

45 Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores de DMC, se emplean uno o varios componente(s) complejantes de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, éster de polialquilenglicol sorbitano, 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.

50

55 Preferentemente, en la preparación de los catalizadores de DMC, en la primera etapa, las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo, cloruro de zinc), se emplean en exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles) con respecto a sal de cianuro metálico (es decir, al menos una relación molar de sal metálica con respecto a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) en presencia del

ligando complejante orgánico (por ejemplo *tert*-butanol), formándose una suspensión que contiene el compuesto de cianuro de metal doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc), agua, sal metálica en exceso, y el ligando complejante orgánico.

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

10 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.

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

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

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

25 una mezcla o solución de ligandos complejantes orgánicos (por ejemplo, alcohol insaturado) y otro componente complejante (preferentemente en el intervalo entre el 0,5 y el 5 % en peso, con respecto a la cantidad total de la solución de lavado de la etapa (iii-2)), como solución de lavado y el sólido se lava por lo tanto una o varias veces, preferentemente de una a tres veces.

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

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

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

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

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

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

55 gran parte seco obtenido.

Como alternativa, sin embargo, el catalizador contenido en el polietercarbonatopoliol también se puede someter en una primera etapa a una adsorción, aglomeración/coagulación y/o floculación, seguido de la separación de la fase sólida del polietercarbonatopoliol en una segunda o más etapas subsiguientes. Los adsorbentes adecuados para la adsorción mecánica-física y/o química comprenden, entre otros, arcillas activadas o no activadas o tierras de blanqueo (sepiolitas, montmorillonitas, talco, etc.), silicatos sintéticos, carbón activado, sílices / tierras de diatomeas y sílices / tierras de diatomeas activadas en intervalos de cantidades típicos del 0,1 % al 2 % en peso, preferentemente del 0,8 % al 1,2 % en peso, con respecto a polietercarbonatopoliol, a temperaturas de 60 °C a 140 °C, preferentemente 90 °C a 110 °C, y tiempos de residencia de 20 minutos a 100 minutos, preferentemente de 40 minutos a 80 minutos, pudiendo llevarse a cabo la etapa de adsorción incluyendo la mezcla del adsorbente de manera discontinua o continua.

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

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

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

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

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

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

Además de los catalizadores de DMC preferentemente utilizados a base de hexacianocobaltato de zinc (Zn₃[Co(CN)₆]₂), otros catalizadores de complejos metálicos basados en los metales zinc y/o cobalto conocidos por los expertos en la técnica para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono pueden usarse para el procedimiento de acuerdo con la invención. Esto incluye en particular los denominados catalizadores de glutarato de zinc (descritos, por ejemplo, en MH Chisholm et al., *Macromolecules* 2002, 35, 6494), los denominados catalizadores de diiminato de zinc (descritos, por ejemplo, en S. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284), los denominados catalizadores de sales de cobalto (descritos, por ejemplo, en los documentos US 7.304.172 B2, US 2012/0165549 A1) y complejos de zinc bimetalicos con ligandos macrocíclicos (descritos, por ejemplo en M. R. Kember et al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 931).

En general, para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden emplearse óxidos de alquileo (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata, por ejemplo, de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas epoxidadas una o varias veces como mono-, di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C1-C24 de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol, y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, metilglicidil éter, etilglicidil éter, 2-etilhexilglicidil éter, alilglicidil éter, metacrilato de glicidilo así como alcanoxisilanos con funcionalidad epóxido

tales como 3-glicidiloxi-propil-trimetoxisilano, 3-(glicidiloxi-propil-trietoxisilano, 3-glicidiloxi-propil-triisopropoxisilano, 3-glicidiloxi-propil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxi-propil-etildietoxisilano, 3-glicidiloxi-propyltriisopropoxisilano. preferentemente, como óxidos de alquileo se emplean óxido de 1-buteno, óxido de etileno y/u óxido de propileno, en particular óxido de propileno.

- 5 Como sustancia iniciadora con funcionalidad H ("iniciador") pueden emplearse compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación, que presentan una masa molecular de 18 a 4500 g/mol, preferentemente de 62 a 500 g/mol y de manera especialmente preferente de 62 a 182 g/mol. La capacidad de usar un iniciador con una baja masa molecular es una clara ventaja con respecto al uso de iniciadores oligoméricos, que se preparan por medio de una oxialquilación previa. En particular, se consigue una rentabilidad que se permite al omitir un procedimiento de oxialquilación separado.

10 Grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, preferentemente son -OH y -NH₂, de manera especialmente preferente es -OH. Como sustancia iniciadora con funcionalidad H, se selecciona, por ejemplo, uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono- o polihidroxilados, aminas polivalentes, tioles polivalentes, aminoalcoholes, 15 tioalcoholes, hidroxieésteres, polieterpolioles, poliesterpolioles, poliestereterpolioles, polietercarbonatopolioles, policarbonatopolioles, policarbonatos, polietileniminas, polieteraminas, politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranaminas, polietertioles, poliacrilatopolioles, aceite de ricino, mono- o diglicérido de ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono-, di- y/o triglicéridos químicamente modificados de ácidos grasos, y ésteres de ácido graso de alquilo C1-C24, que contienen, de media, al menos 2 grupos OH por molécula. A modo 20 de ejemplo, en el caso de los ésteres de ácido graso de alquilo C1-C24, que contienen, de media, al menos 2 grupos OH por molécula, se trata de productos comerciales tales como Lupranol Balance® (empresa BASF AG), tipos Merginol® (empresa Hobum Oleochemicals GmbH), tipos Sovermol® (empresa Cognis Germany GmbH & Co. KG) y tipos Soyol®TM (empresa USSC Co.).

25 Como sustancias iniciadoras mono-H-funcionales, pueden emplearse alcoholes, aminas, tioles y ácidos carboxílicos. Como alcoholes monofuncionales pueden usarse: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, terc-butanol, 3-buten-1-ol, 3-butin-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, alcohol propargílico, 2 metil-2-propanol, 1-*terc*-butoxi-2-propanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, fenol, 2-hidroxibifenilo, 3-hidroxibifenilo, 4-hidroxibifenilo, 2-hidroxipiridina, 3-hidroxipiridina, 4-hidroxipiridina. Como aminas monofuncionales se tienen en cuenta: butilamina, *terc*- 30 butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfina. Como tioles monofuncionales pueden usarse: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-buteno-1-tiol, tiofenol. Como ácidos carboxílicos monofuncionales se mencionan: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido benzoico, ácido acrílico.

35 Como alcoholes polihidroxilados adecuados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H son, por ejemplo, alcoholes dihidroxilados (tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butenodiol, 1,4-butinodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, metilpentanodiol (tales como, por ejemplo, 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis- (hidroximetil)-ciclohexanos (tales como, por ejemplo, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, 40 polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trihidroxilados (tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerol, trishidroxietilisocianurato, aceite de ricino); alcoholes tetrahidroxilados (tales como, por ejemplo, pentaeritritol); polialcoholes (tales como, por ejemplo, sorbitol, hexitol, sacarosa, almidón, hidrolizados de almidón, celulosa, hidrolizados de celulosa, grasas y aceites hidroxifuncionales, en particular aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes 45 mencionados anteriormente con diferentes cantidades de ϵ -caprolactona.

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

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden seleccionarse también de la clase de sustancias de los poliesterpolioles. Como poliesterpolioles se emplean al menos poliésteres difuncionales. Los poliesterpolioles se componen preferentemente de unidades alternas de ácido y alcohol. Como componentes de ácido se emplean, por 55 ejemplo, ácido succínico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico o mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Como componentes de alcohol se usan, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de 60 los alcoholes mencionados. Si como componente de alcohol se emplean polieterpolioles divalentes o polivalentes,

entonces se obtienen poliestereterpolioles, que pueden servir asimismo como sustancias iniciadoras para la preparación de los polietercarbonatopolioles.

Además, como sustancias iniciadoras con funcionalidad H pueden emplearse policarbonatodiolos, que se preparan, por ejemplo, mediante reacción de fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o poliesterpolioles o polieterpolioles. Ejemplos de policarbonatos se encuentran, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177.

En una forma de realización adicional de la invención, pueden emplearse polietercarbonatopolioles como sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Estos polietercarbonatopolioles empleados como sustancias iniciadoras con funcionalidad H se preparan previamente en una etapa de reacción separada para este propósito.

Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H presentan en general una funcionalidad (es decir, número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente de 2 o 3. Las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se emplean o bien individualmente o bien como mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

De manera especialmente preferente, en el caso de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H se trata de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y polieterpolioles con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

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

Componente K

Compuestos adecuados como componente K se caracterizan porque contienen al menos un grupo de fósforo-oxígeno-hidrógeno. Preferentemente, el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que consiste en

ácido fosfórico,
éster mono- y dialquílico del ácido fosfórico,
éster mono- y diarílico del ácido fosfórico,
éster mono- y dialcarílico del ácido fosfórico,
(NH₄)₂HPO₄,

ácido fosfónico,
éster monoalquílico del ácido fosfónico,
éster monoarílico del ácido fosfónico,
éster monoalcarílico del ácido fosfónico,
ácido fosforoso,

éster mono- y dialquílico del ácido fosforoso,
éster mono- y diarílico del ácido fosforoso,
éster mono- y dialcarílico del ácido fosforoso, y
ácido fosfínico.

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

Como éster monoalquílico del ácido fosfónico se emplean preferentemente los ésteres respectivos con alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Como éster monoarílico del ácido fosfónico se emplean preferentemente los ésteres respectivos con alcoholes con 6 o 10 átomos de C. Como éster monoalcarílico del ácido fosfónico se emplean preferentemente los ésteres respectivos con alcoholes con 7 a 30 átomos de C.

Como éster mono- y dialquílico del ácido fosforoso se emplean preferentemente los ésteres con alcoholes con 1 a 30

- átomos de C. Esto incluye, por ejemplo, ácido fenilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido dodecilsfosfónico, ácido etilhexilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido metilfosfónico y ácido octadecilsfosfónico. Como éster mono- y diarílico del ácido fosforoso se emplean preferentemente los ésteres respectivos con alcoholes con 6 o 10 átomos de C. Como éster mono- y dialcarílico del ácido fosforoso se emplean preferentemente los ésteres respectivos con alcoholes con 7 a 30 átomos de C.
- De manera especialmente preferente, el componente K se selecciona de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosfónico, y ácido fosfínico. De manera sumamente preferente, el componente K es ácido fosfórico.
- Los alcoholes mencionados en la descripción del componente K con 1 a 30 átomos de C son por ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexa-decanol, heptadecanol, octadecanol, nona-decanol, metoximetanol, etoxi-metanol, propoximetanol, butoximetanol, 2-etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxi-etanol, fenol, éster etílico de ácido hidroxiaacético, éster propílico de ácido hidroxiaacético, éster etílico de ácido hidroxipropiónico, éster propílico de ácido hidroxipropiónico, 1,2-etano-diol, 1,2-propanodiol, 1,2,3-trihidroxiopropano, 1,1,1-tri-metilol-propano o penta-eritritol.
- Además, como componente K son adecuados compuestos de fósforo que mediante reacción con compuestos con funcionalidad OH (tales como, por ejemplo, agua) pueden formar uno o varios grupos de fósforo-oxígeno-hidrógeno. Por ejemplo, como tales compuestos de fósforo se tienen en cuenta sulfuro de fósforo(V), tribromuro de fósforo, tricloruro de fósforo y trioduro de fósforo.
- Puede emplearse también cualquier mezcla de los compuestos mencionados anteriormente como componente K. También puede emplearse componente K en mezcla con agente de suspensión o en mezcla con éster trialquílico de ácido fosfórico (en particular éster trietílico de ácido fosfórico).
- El componente K puede dosificarse en una etapa cualquiera del procedimiento. Es ventajoso dosificar el componente K en la etapa (γ), en particular cuando en la etapa (γ) se dosifica sustancia iniciadora con funcionalidad H. Es ventajoso también añadir componente K en la etapa (δ) a la mezcla de reacción en el reactor posterior. Es ventajoso además añadir el componente K solo después de la reacción posterior (etapa (δ)) a la mezcla de reacción obtenida.
- En una forma de realización posible de la invención, durante la reacción posterior (etapa (δ)) se añade componente K en una cantidad de 5 ppm a 1000 ppm, de manera especialmente preferente de 10 ppm a 500 ppm, de manera sumamente preferente de 20 ppm a 200 ppm, en cada caso con respecto a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ). El componente K se añade durante la reacción posterior de manera especialmente preferente con un contenido de óxido de alquileo libre de 0,1 g/l a 10 g/l, de manera sumamente preferente de 1 g/l a 10 g/l de óxido de alquileo y de manera en especial sumamente preferente de 5 g/l a 10 g/l. En la realización del procedimiento de acuerdo con la invención con el uso de un reactor tubular para la reacción posterior en la etapa (δ) se dosifica el componente K de manera especialmente preferente en la segunda mitad del tramo de recorrido que atraviesa la mezcla de reacción en el reactor tubular.
- Los polietercarbonatopolioles obtenidos de acuerdo con la invención tienen, por ejemplo, una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, de manera especialmente preferente de 1 a 6, y de manera muy especialmente preferente de 2 a 4. El peso molecular asciende preferentemente a de 400 a 10000 g/mol y de manera especialmente preferente de 500 a 6000 g/mol.
- Los polietercarbonatopolioles que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tienen un bajo contenido de subproductos y pueden procesarse sin dificultad, en particular por reacción con di- y/o poliisocianatos para dar poliuretanos, en particular espumas blandas de poliuretano. Para aplicaciones de poliuretano, se usan preferentemente polietercarbonatopolioles, que son a base de una sustancia iniciadora con funcionalidad H, que tiene una funcionalidad de al menos 2.
- Además, los polietercarbonatopolioles que se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y limpieza, fluidos de perforación, aditivos de combustible, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, productos químicos de proceso para la producción de papel o material textil o formulaciones cosméticas.
- El experto en la materia sabe que, dependiendo del campo particular de aplicación, los polietercarbonatopolioles a usar tienen que cumplir ciertas propiedades del material, tales como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, funcionalidad y/o índice de hidroxilo.
- En una primera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,5000 al 99,9449 % en volumen.
- En una segunda forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la primera forma de

realización, en el que el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,9000 al 99,9449 % en volumen.

En una tercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la primera o segunda forma de realización, que se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de DMC.

5 En una cuarta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 3, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de DMC y porque

10 (α) se disponen sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo con funcionalidad H, y dado el caso se retiran agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida, en el que el catalizador de DMC se añade a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o al agente de suspensión antes o después del secado,

(β) a la mezcla de la etapa (α) se añade una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C, y en el que entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileo,

(γ) se añaden óxido de alquileo y dióxido de carbono y dado el caso sustancia iniciadora con funcionalidad H a la mezcla que resulta de la etapa (β),

15 en el que en al menos una de las etapas (α) y (γ) se emplea sustancia iniciadora con funcionalidad H.

En una quinta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 4, caracterizado porque

(γ) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono se dosifican durante la reacción de manera continua en el reactor.

20 En una sexta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la quinta forma de realización, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de DMC y en el que en la etapa (γ) se dosifica adicionalmente catalizador de DMC de manera continua en el reactor y la mezcla de reacción resultante se retira de manera continua del reactor.

25 En una séptima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la sexta forma de realización, en el que

(δ) la mezcla de reacción retirada de manera continua en la etapa (γ) con un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo se transfiere a un reactor posterior, en el que, por medio de una reacción posterior, el contenido de óxido de alquileo libre se reduce a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.

30 En una octava forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 4 a 7, en el que en la etapa (a) como agente de suspensión se emplea al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietil éter, metil-*tert*-butil éter, tetrahidrofurano, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetraclorocarbono, ε-caprolactona, 35 dihidrocurarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico.

En una novena forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 8, en el que en un punto de tiempo cualquiera se añade componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en

40 ácido fosfórico,
éster mono- y dialquílico del ácido fosfórico,
éster mono- y diarílico del ácido fosfórico,
éster mono- y dialcarílico del ácido fosfórico,
(NH₄)₂HPO₄,

45 ácido fosfónico,
éster monoalquílico del ácido fosfónico,
éster monoarílico del ácido fosfónico,
éster monoalcarílico del ácido fosfónico,

50 ácido fosforoso,
éster mono- y dialquílico del ácido fosforoso,
éster mono- y diarílico del ácido fosforoso,
éster mono- y dialcarílico del ácido fosforoso,
ácido fosfínico.

55 En una décima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la novena forma de realización, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido fosfínico.

En una undécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 10, en el que la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona de al menos uno del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, polietercarbonatopoliol con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3 y polieterpoliols con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3.

En una duodécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 7 a 11, en el que en la etapa (δ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) se transfiere de manera continua a un reactor posterior, en el que el reactor posterior es un reactor tubular.

En una decimotercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con una de las formas de realización 7 a 12, en el que en la etapa (δ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) se transfiere de manera continua a un reactor posterior, en el que por medio de la reacción posterior el contenido en óxido de alquileo libre se reduce a menos de 0,5 g/l.

15 **Ejemplos:**

El índice de hidroxilo (índice de OH) se determinó de acuerdo con la especificación de la norma DIN 53240. La indicación de la unidad en "mg de KOH/g" se refiere a mg [KOH]/g [polietercarbonatopoliol]. La viscosidad se determinó por medio de un viscosímetro de rotación (Physica MCR 51, fabricante: Anton Paar) de acuerdo la especificación de la norma DIN 53018.

20 La determinación de la pureza del dióxido de carbono empleado tuvo lugar de acuerdo con el método redactado por la EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION AISBL "EI GA IGC Doc 70/08/E" (Carbon Dioxide Source Qualification Quality Standards And Verification) y los métodos de análisis indicados en el "Apéndice D" con respecto a los componentes individuales.

25 El porcentaje de CO₂ incorporado en el polietercarbonatopoliol resultante ("CO₂ incorporado") así como la relación de carbonato de propileno (carbonato cíclico) con respecto a polietercarbonatopoliol se determinaron por medio de RMN de ¹H (empresa Bruker, DPX 400, 400 MHz; Programa de pulso zg30, Tiempo de espera d1: 10 s, 64 escaneos). La muestra se disolvió en cada caso en cloroformo deuterado. Las resonancias relevantes en RMN de ¹H MR (con respecto a TMS = 0 ppm) son tal como sigue: carbonato cíclico (que se formó como subproducto) resonancia a 4,5 ppm, carbonato lineal, resultante del dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonatopoliol (resonancias a 5,1 a 4,8 ppm, PO sin reaccionar con resonancia a 2,4 ppm, polieterpoliols (es decir, sin dióxido de carbono incorporado) con resonancias a 1,2 a 1,0 ppm.

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

35 F(4,5) = área de la resonancia a 4,5 ppm para carbonato cíclico (se corresponde con un átomo de H)
 F(5,1-4,8) = área de la resonancia a 5,1-4,8 ppm para polietercarbonatopoliol y un átomo de H para carbonato cíclico.
 F(2,4) = área de la resonancia a 2,4 ppm para PO libre, sin reaccionar
 F(1,2-1,0) = área de la resonancia a 1,2 - 1,0 ppm para polieterpoliols

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

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

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

45
$$LC' = \frac{[F(5,1 - 4,8) - F(4,5)] * 102}{N} * 100\% \quad (IX)$$

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

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

50 El factor 102 resulta de la suma de las masas molares de CO₂ (masa molar 44 g/mol) y la del óxido de propileno (masa molar 58 g/mol), el factor 58 resulta de la masa molar de óxido de propileno.

ES 2 805 024 T3

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

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

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

- 5 Para calcular, a partir de los valores de la composición de la mezcla de reacción, la composición con respecto al porcentaje de polímero (que se compone de poliéter, que se formó a partir de óxido de propileno durante las etapas de activación que tienen lugar en condiciones libres de CO₂, y polietercarbonatopoliol, formado a partir de iniciador, óxido de propileno y dióxido de carbono durante las etapas de activación que tienen lugar en presencia de CO₂ y durante la copolimerización), se eliminaron del cálculo los constituyentes no poliméricos de la mezcla de reacción (es decir, carbonato de propileno cíclico así como óxido de propileno sin reaccionar, dado el caso presente). El porcentaje en peso de las unidades de repetición de carbonato en el polietercarbonatopoliol se convirtió en un porcentaje en peso de dióxido de carbono por medio del factor F=44/(44+58). La indicación del contenido en CO₂ en el polietercarbonatopoliol ("CO₂ incorporado"; véanse los siguientes ejemplos y Tabla 1) está normalizada con respecto a la molécula de polietercarbonatopoliol, que se ha generado durante la copolimerización y las etapas de activación.
- 10
- 15 La cantidad de carbonato cíclico formado se determina a través del equilibrio de la cantidad total presente en la mezcla de reacción de carbonato de propileno cíclico y la cantidad empleada como patrón de carbonato de propileno.

Materias primas empleadas:

Catalizador de DMC: Un catalizador de DMC secado y molido (catalizador de cianuro de metal doble), preparado de acuerdo con el ejemplo 6 del documento WO 2001/80994-A1

20 Glicerol: empresa Aug. Hedinger GmbH & Co. KG

Propilenglicol: empresa Aug. Hedinger GmbH & Co. KG

La pureza de las calidades de CO₂ empleadas fue tal como sigue:

Pureza de CO₂ "2.5": 99,5000 - 99,8999 % en volumen de CO₂

Pureza de CO₂ "3.0": 99,9000 - 99,9449 % en volumen de CO₂

25 Pureza de CO₂ "4.5": 99,9950 - 99,9974 % en volumen de CO₂

Pureza de CO₂ "4.8": 99,9975 - 99,9984 % en volumen de CO₂

Preparación de polietercarbonatopoliol:

Ejemplo 1:

- 30 En un reactor de presión de 60 l lavado con nitrógeno con equipo de dosificación de gas, se dispuso una suspensión de 14,9 g de catalizador de DMC seco así como 4700 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó a aproximadamente 100 °C y se inertizó durante 1 h a presión reducida (100 mbar) con N₂. A continuación se cargó con CO₂ de pureza "3.0" (99,9000 - 99,9449 % en volumen CO₂) a una presión de 74 bar. Se dosificaron rápidamente 500 g de óxido de propileno (PO) en el reactor a 110 °C con agitación (316 rpm). El inicio de la reacción fue notable por un pico de temperatura ("hotspot") y una disminución de la presión. Después de la activación, se añadieron el
- 35 óxido de propileno restante (33,58 kg) con 8,2 kg/h y 1,1 kg de una mezcla del iniciador glicerol (mezclado con 180 ppm de H₃PO₄ al 85 %) y monopropilenglicol (relación en peso 85/15) con 0,29 kg/h simultáneamente en el reactor. Al mismo tiempo, la temperatura de reacción se redujo a 105 °C. El progreso de la reacción se observó en el consumo de CO₂, manteniéndose mediante dosificación posterior regulada continua la presión en el reactor a 74 bar. Tras finalizar la adición de PO se agitó con 316 rpm, hasta que no se detectó más caída de presión. Por último, se separaron los componentes volátiles mediante evaporación de capa fina (temperatura = 160 °C, presión = 0,3 mbar, caudal = 6 kg/h).
- 40

Datos analíticos:

Índice de OH:	48,0 mg de KOH/g
Viscosidad 25 °C:	26400 mPas
CO ₂ incorporado:	21,31 % en peso
Selectividad (carbonato cíclico/lineal):	0,198

Ejemplo 2 (comparación):

- 45 El ejemplo 2 (comparación) se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 1; no obstante se empleó CO₂ de pureza 4.5" (99,9950 - 99,9974 % en volumen de CO₂) en lugar de CO₂ de pureza "3.0".

Datos analíticos:

Índice de OH:	48,2 mg de KOH/g
Viscosidad 25 °C:	22800 mPas
CO ₂ incorporado:	20,84 % en peso
Selectividad (carbonato cíclico / lineal):	0,227

Ejemplo 3:

En un reactor de presión de 1 l lavado con nitrógeno con equipo de dosificación de gas, se dispusieron 136 mg de catalizador de DMC seco así como 121 g de carbonato de propileno cíclico (cPC). El reactor se calentó a aproximadamente 130 °C y se inertizó durante 1 h a presión reducida (75 mbar) con N₂. Se dosificaron rápidamente 10 g de óxido de propileno (PO) en el reactor con agitación (1200 rpm). El inicio de la reacción fue notable por un pico de temperatura ("hotspot") y una disminución de la presión. A continuación se cargó con 50 bar de CO₂ de pureza "3.0" (99,9000 - 99,9449 % en volumen CO₂) y se añadieron de nuevo 10 g de PO. Después del nuevo pico de temperatura se dosificaron 482 g de PO con 2,2 g/min y 18 g de glicerol (mezclado con 25 mg de H₃PO₄) con 0,1 g/min al mismo tiempo en el reactor. A este respecto, la temperatura de reacción se redujo a 105 °C. El progreso de la reacción se observó en el consumo de CO₂, manteniéndose mediante dosificación posterior regulada continua la presión en el reactor a 50 bar. Tras finalizar la adición de PO se agitó con 1200 rpm, hasta que no se detectó más caída de presión. Por último se separaron componentes volátiles mediante evaporación de capa fina.

Datos analíticos:

Índice de OH:	57,3 mg de KOH/g
CO ₂ incorporado:	17,72 % en peso
Selectividad (carbonato cíclico /lineal):	0,09

Ejemplo 4 (comparación):

El ejemplo 4 (comparación) se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 3; no obstante se empleó CO₂ de pureza 4.8" (99,9975 - 99,9984 % en volumen de CO₂) en lugar de CO₂ de pureza "3.0".

Datos analíticos:

Índice de OH:	58,7 mg de KOH/g
CO ₂ incorporado:	17,80 % en peso
Selectividad (carbonato cíclico /lineal):	0,13

En la Tabla 1 están resumidos los resultados de los ejemplos 1 a 4 para la preparación de polietercarbonatopoliol, estando indicados los siguientes resultados:

- Índice de OH: el índice de hidroxilo de los polietercarbonatopoliolos obtenidos,
- Viscosidad (25 °C): la viscosidad de los polietercarbonatopoliolos obtenidos a 25 °C
- CO₂ incorporado: el contenido en dióxido de carbono (CO₂) incorporado en los polietercarbonatopoliolos,
- Selectividad [carbonato cíclico / lineal]: Relación de carbonato de propileno (carbonato cíclico) con respecto a polietercarbonatopoliol (carbonato lineal) en el producto de reacción obtenido de la copolimerización

Tabla 1: Resultados de la preparación de polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Calidad de CO ₂	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad 25 °C [mPas]	CO ₂ incorporado [% en peso]	Selectividad [carbonato cíclico / lineal]
1	3.0	48,0	26400	21,31	0,198
2*)	4.5	48,2	22800	20,84	0,227
3	3.0	57,3	no determinado	17,72	0,09
4*)	4.8	58,7	no determinado	17,80	0,13

*) Ejemplo comparativo

Una comparación del ejemplo de acuerdo con la invención 1 con el ejemplo 2 (comparación) así como del ejemplo de acuerdo con la invención 3 con el ejemplo 4 (comparación) muestra que en cada caso se obtienen selectividades claramente mejores (relaciones más bajas de carbonato cíclico / lineal), cuando el CO₂ empleado presenta una pureza del 99,9000 al 99,9449 % en volumen.

Ejemplo 5:

En un reactor de presión de 60 l accionado de manera continua con equipo de dosificación de gas y tubo de descarga

ES 2 805 024 T3

de producto, se dispusieron 32,9 l de un polietercarbonatopoliol (funcionalidad OH = 2,8; Índice de OH = 56 mg de KOH/g; contenido en CO₂ = 20 % en peso) que contiene 200 ppm de catalizador de DMC.

A una temperatura de 108 °C y una presión total de 65 bar (absoluta), se dosificaron con agitación (9 Hz) los siguientes componentes con las velocidades de dosificación indicadas:

- 5
- óxido de propileno con 7,0 kg/h
 - dióxido de carbono de pureza "2.5" (99,5000 - 99,8999 % en volumen CO₂) con 2,3 kg/h
 - mezcla de glicerol/propilenglicol (85 % en peso / 15 % en peso) que contiene el 0,69 % en peso de catalizador de DMC (no activado) y 146 ppm (con respecto a la mezcla de glicerol, propilenglicol y catalizador de DMC) H₃PO₄ (empleado en forma de una solución acuosa al 85 %) con 0,27 kg/h.

- 10
- La mezcla de reacción se extrajo del reactor de presión de manera continua a través del tubo de descarga de producto, de modo que el volumen de reacción (32,9 l) se mantuvo constante, ascendiendo el tiempo de permanencia medio de la mezcla de reacción en el reactor a 200 min.

- 15
- Para completarse la reacción, se transfirió la mezcla de reacción extraída a un reactor posterior atemperado a 120 °C (reactor tubular con un volumen de reacción de 2,0 l). El tiempo de permanencia medio de la mezcla de reacción en el reactor posterior ascendió a 12 min. El producto se descomprime a continuación a presión atmosférica y entonces se mezcló con 500 ppm de antioxidante Irganox® 1076.

A continuación se llevó el producto por medio de un intercambiador de calor hasta una temperatura de 120 °C y se transfirió directamente sobre el mismo a un tanque de 332 l y se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 4 horas a la temperatura de 120 °C.

- 20
- Tras concluir el tiempo de permanencia se mezcló el producto con 40 ppm de ácido fosfórico (componente K).

Por último se sometió el producto para la separación del carbonato de propileno cíclico a un tratamiento térmico de dos etapas, en concreto a una primera etapa por medio de un evaporador de película descendente a seguido de, en una segunda etapa, de una columna de separación accionada con contracorriente de nitrógeno.

- 25
- El evaporador de película descendente se accionó a este respecto a una temperatura de 160 °C y una presión de 10 mbar (absoluta). El evaporador de película descendente usado se componía de vidrio con una superficie de intercambio de 0,5 m². El aparato tenía un tubo calentable desde fuera con un diámetro de 115 mm y aproximadamente 1500 mm de longitud.

- 30
- La columna de separación de nitrógeno se hizo funcionar a una temperatura de 160 °C, una presión de 80 mbar (absoluta) y una cantidad de flujo de nitrógeno de 0,6 kg de N₂ / kg de producto. En el caso de la columna de separación usada se trataba de una columna de vidrio DN80 con 8 m de nivel de llenado en cuerpos de llenado (Raschig Super-Ringe n.º 0,3).

- 35
- El contenido en carbonato cíclico después de la carga térmica del polietercarbonatopoliol se valoró por medio de los dos procedimientos relevantes para la práctica siguientes: Por un lado, el contenido en carbonato cíclico tras un tratamiento térmico de dos pasos y, por otro lado, el contenido en carbonato cíclico después de almacenamiento (66 h a 100 °C) del polietercarbonatopoliol tratado.

Del polietercarbonatopoliol obtenido se determinaron el índice de OH, la viscosidad, el contenido en dióxido de carbono incorporado y el contenido en carbonato cíclico ("cPC", Tabla 2).

- 40
- Para la determinación de la estabilidad en almacenamiento térmica del polietercarbonatopoliol (después del tratamiento térmico de dos pasos) se almacenó este durante 66 horas a 100 °C. A continuación se midió el contenido en carbonato cíclico en el polietercarbonatopoliol así almacenado ("cPC a 66 h/100 °C", Tabla 2).

Ejemplo 6:

El ejemplo 6 se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 5; no obstante se empleó CO₂ de pureza 3.0" (99,9000 - 99,9449 % en volumen de CO₂) en lugar de CO₂ de pureza "2.5".

Ejemplo 7 (comparación):

- 45
- El ejemplo 7 (comparación) se llevó a cabo de manera análoga al ejemplo 5; no obstante se empleó CO₂ de pureza 4.5" (99,9950 - 99,9974 % en volumen de CO₂) en lugar de CO₂ de pureza "2.5".

En la Tabla 2 están resumidos los resultados de los ejemplos 5 a 7 para la preparación de polietercarbonatopoliol, estando indicados los siguientes resultados:

- 50
- Índice de OH: Índice de OH de los polietercarbonatopoliolos obtenidos,
 - Viscosidad (25 °C): la viscosidad de los polietercarbonatopoliolos obtenidos a 25 °C
 - CO₂ incorporado: Contenido en dióxido de carbono (CO₂) incorporado en los polietercarbonatopoliolos,

- cPC: Contenido en carbonato de propileno cíclico después del tratamiento térmico de dos pasos así como
- cPC a 66 h/100 °C: Contenido en carbonato de propileno cíclico después de 66 horas de almacenamiento a 100 °C.

Tabla 2: Resultados de la preparación de polietercarbonatopoliol

Ejemplo	Calidad de CO ₂	Índice de OH [mg de KOH/g]	Viscosidad 25 °C [mPas]	CO ₂ incorporado [% en peso]	Cpc [ppm]	cPC a 66 h/100 °C [ppm]
5	2.5	57.5	14100	19.2	20	47
6	3.0	57.6	14850	19.4	22	37
7*)	4.5	57.9	14500	19.2	38	184
*) Ejemplo comparativo						

- 5 Una comparación de los ejemplos de acuerdo con la invención 5 y 6 con el ejemplo 7 (comparación) muestra que los polietercarbonatopoliolos presentan una estabilidad en almacenamiento elevada (menor contenido en carbonato cíclico después de carga térmica), cuando el CO₂ empleado tiene una pureza del 99,5000 - 99,8999 % en volumen (calidad 2.5) o del 99,9000 al 99,9449 % en volumen (calidad 3.0). Resulta especialmente ventajoso el uso de CO₂ con una pureza del 99,9000 al 99,9449 % en volumen (calidad 3.0) (ejemplo 6), dado que en este caso después del
- 10 tratamiento térmico de dos pasos se alcanza un nivel comparable de contenido en cPC que con el uso de CO₂ con una pureza del 99,5000 - 99,8999 % en volumen (calidad 2.5), pero, adicionalmente, después de 66 h de almacenamiento a 100 °C, se establece un contenido muy bajo en carbonato cíclico (cPC a 66 h/100 °C).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polietercarbonatopolioles a partir de sustancia iniciadora con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de cianuro de metal doble (DMC) o en presencia de un catalizador de complejo de metal a base de los metales zinc y/o cobalto, en donde el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,5000 al 99,9449 % en volumen.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el dióxido de carbono empleado presenta una pureza del 99,9000 al 99,9449 % en volumen.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de DMC.
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de DMC y por que
- (α) se disponen sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o un agente de suspensión, que no contiene ningún grupo con funcionalidad H, y dado el caso se retiran agua y/u otros compuestos muy volátiles mediante temperatura elevada y/o presión reducida, en donde el catalizador de DMC se añade a la sustancia iniciadora con funcionalidad H o al agente de suspensión antes o después del secado,
- (β) a la mezcla de la etapa (α) se añade una cantidad parcial de óxido de alquileo a temperaturas de 90 a 150 °C, y en donde entonces se interrumpe la adición del óxido de alquileo,
- (γ) se añaden óxido de alquileo y dióxido de carbono y dado el caso sustancia iniciadora con funcionalidad H a la mezcla que resulta de la etapa (β),
- en el que en al menos una de las etapas (α) y (γ) se emplea sustancia iniciadora con funcionalidad H.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque (γ) sustancia(s) iniciadora(s) con funcionalidad H, óxido de alquileo y dióxido de carbono se dosifican durante la reacción de manera continua al reactor.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador de DMC y en el que en la etapa (γ) se dosifica adicionalmente catalizador de DMC de manera continua al reactor y la mezcla de reacción resultante se retira de manera continua del reactor.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que (δ) la mezcla de reacción retirada de manera continua en la etapa (γ) con un contenido del 0,05 % en peso al 10 % en peso de óxido de alquileo se transfiere a un reactor posterior, en donde, por medio de una reacción posterior, el contenido de óxido de alquileo libre se reduce a menos del 0,05 % en peso en la mezcla de reacción.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que en la etapa (α) como agente de suspensión se emplea al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, 1,3-dioxolan-2-ona, acetona, metiletilcetona, acetonitrilo, nitrometano, dimetilsulfóxido, sulfolano, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, dioxano, dietil éter, metil-*terc*-butil éter, tetrahidrofurano, éster etílico de ácido acético, éster butílico de ácido acético, pentano, n-hexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno, tetraclorocarbono, ε-caprolactona, dihidroumarina, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol, 3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico y anhídrido de ácido ftálico.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en un momento cualquiera se añade componente K, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, éster mono- y dialquílico del ácido fosfórico, éster mono- y diarílico del ácido fosfórico, éster mono- y dialcarílico del ácido fosfórico, (NH₄)₂HPO₄, ácido fosfónico, éster monoalquílico del ácido fosfónico, éster monoarílico del ácido fosfónico, éster monoalcarílico del ácido fosfónico, ácido fosforoso, éster mono- y dialquílico del ácido fosforoso, éster mono- y diarílico del ácido fosforoso, éster mono- y dialcarílico del ácido fosforoso, ácido fosfínico.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, seleccionándose el componente K de al menos un compuesto del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosfónico y ácido fosfínico.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona de al menos uno del grupo que consiste en etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, polietercarbonatopoliolés con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3 y polieterpoliols con un peso molecular Mn en el intervalo de 150 a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11, en el que en la etapa (δ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) se transfiere de manera continua a un reactor posterior, en donde el reactor posterior es un reactor tubular.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, en el que en la etapa (δ) la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) se transfiere de manera continua a un reactor posterior, en el que por medio de la reacción posterior el contenido en óxido de alquileo libre se reduce a menos de 0,5 g/l.