

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 923 557**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2019** **PCT/EP2019/071729**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2020** **WO20043484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2019** **E 19752201 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.06.2022** **EP 3844205**

54 Título: **Procedimiento para la separación de componentes gaseosos**

30 Prioridad:

30.08.2018 EP 18191602

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

28.09.2022

73 Titular/es:

COVESTRO INTELLECTUAL PROPERTY GMBH & CO. KG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

WOHAK, MATTHIAS;

HOFMANN, JÖRG;

BRAUN, STEFANIE;

FRANCISCO CASAL, MARIA;

BÄCKER, WERNER y

RUNOWSKI, THOMAS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 923 557 T3

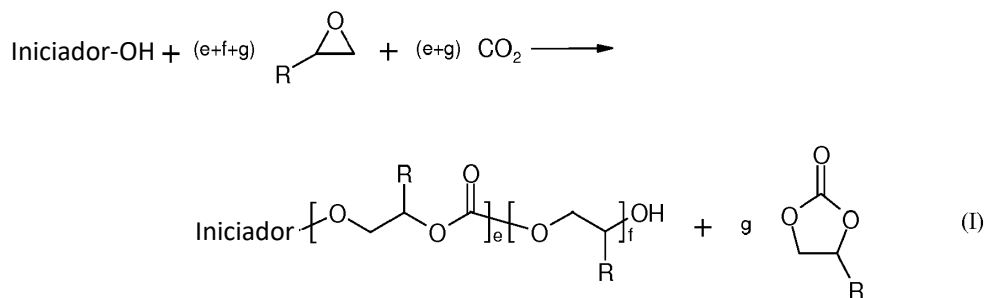
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para separar componentes gaseosos disueltos en mezclas de reacción líquidas durante la copolimerización de óxido de alquileno y dióxido de carbono.

La preparación de poliéteres carbonatados por reacción catalítica de óxidos de alquileno (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras con funcionalidad H ("starters") se ha estudiado intensamente durante más de 40 años (p. ej Inoue et al, Copolymerisation of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción se muestra esquemáticamente en el esquema (I), donde R representa un radical orgánico tal como alquilo, alquilarilo o arilo, cada uno de los cuales puede contener también heteroátomos como, por ejemplo, O, S, Si, etc. y en donde e, f y g representan un número entero, y en donde el producto mostrado aquí en el esquema (I) para el polirol de carbonato de poliéter debe entenderse solo de tal manera que los bloques con la estructura mostrada pueden encontrarse en principio en el polirol de carbonato de poliéter obtenido, pero el orden, el número y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador pueden variar y no está restringido al polirol de carbonato de poliéter mostrado en el esquema (I). Esta reacción (ver esquema (I)) es ecológicamente muy beneficiosa, ya que esta reacción representa la conversión de un gas de efecto invernadero, como es el CO₂, en un polímero. Otro producto, en realidad un subproducto, es el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo, para R = CH₃ carbonato de propileno)



- 25 El proceso para la preparación de poliéteres carbonatados se lleva a cabo normalmente con un exceso estequiométrico de CO₂ y como resultado una presión de reacción acumulada. Esto da lugar a la necesidad técnica de separar este exceso de CO₂ (posiblemente junto con el óxido de alquileno que aún no ha reaccionado) tras el final de la reacción.

- 30 El documento US 4.500.704 divulga un proceso para la preparación de copolímeros/polycarbonatos lineales a partir de dióxido de carbono y óxido de alquileno usando un catalizador de complejo de cianuro metálico a base de zinc-hierro, en el que la reducción de la presión de reacción de 100 psi - 1500 psi (equivalente a 6,9 bares - 103,4 bares), preferentemente provocada por la dosificación de CO₂, se lleva a cabo por lotes mediante una expansión lenta en el recipiente de reacción.

- 35 El documento EP-A 0 222 453 divulga un proceso para la producción de polycarbonatos a partir de óxidos de alquileno y dióxido de carbono usando un sistema de catalizadores compuesto por un catalizador DMC y un cocatalizador (tal como el sulfato de zinc) a presiones de 2 bares a 40 bares. Los ejemplos 1 - 7 revelan un enfriamiento del contenido del reactor y su posterior eliminación, para lo cual hay que tener cuidado de separar el dióxido de carbono sin "problemas de espuma". Alternativamente, se divulga el stripping en el reactor para la eliminación simultánea de epóxidos sin reaccionar.

- 40 El documento WO-A 2008/024363 divulga un proceso para la preparación de copolímeros no estrictamente alternantes (masa molar 500 g/mol - 500.000 g/mol) a base de óxido de propileno y CO₂ en presencia de un complejo de cianuro de doble metal que contiene porciones de tetracianometalato a presiones de hasta 1500 psig (equivalentes a 103,4 bares) y temperaturas de 10 °C - 150 °C. En este caso, la presión de reacción se alivia de forma intermitente mediante el enfriamiento del reactor y la despresurización antes de eliminar el producto de reacción.

- 45 El documento WO-A 2008/092767 divulga, entre otras cosas, un proceso continuo para la producción de polioles de polycarbonato usando catalizadores DMC a presiones de hasta 30 bares en el intervalo de temperaturas de 60 °C - 150 °C, en el que la eliminación del CO₂ así como de los residuos de óxido de alquileno, se lleva a cabo aplicando un vacío seguido de un trabajo posterior para eliminar los componentes secundarios volátiles y, si es necesario, el catalizador. Los ejemplos muestran que el contenido del reactor se despresuriza y posteriormente se extraen otros componentes volátiles del producto al vacío.

- 55 De la técnica anterior (documentos DE10147711, US 6762278, DE10147712, WO-A 2006103213, WO-A 2006103214), se conoce un procedimiento que usa catalizadores de cianuro de doble metal para la producción de

polioles a partir de compuestos de oxirano y, por ejemplo, de CO₂ a presiones de hasta 20 bares, en el que la presión de reacción se reduce intermitentemente mediante el enfriamiento del reactor y la despresurización antes de eliminar el producto de reacción y, si es necesario, se usa un disolvente para absorber el polímero producido.

- 5 Los procedimientos de una única etapa y por lotes mencionados anteriormente con expansión en el reactor son desventajosos porque durante la expansión, que a veces requiere mucho tiempo, el reactor no está disponible para el siguiente lote y, en consecuencia, solo son adecuados a escala de laboratorio.

10 El documento WO-A 2011/028056 divulga un proceso continuo para la preparación de policarbonatos alifáticos de alto contenido polimérico (es decir, una cadena polimérica que consiste en una secuencia estricta de unidades lineales de carbonato sustancialmente libres de secuencias de poliéter) a partir de uno o más óxidos de alquileo y CO₂ en presencia de un catalizador de complejo metálico orgánico a presiones en el intervalo de 0 bares-98 bares y temperaturas de 20 °C -120 °C, que incluye, entre otras cosas, la separación continua del polímero de los monómeros que aún no han reaccionado completamente (incluyendo la separación de la mezcla de monómeros y el reciclaje a la

15 reacción) y la separación de un disolvente de reacción. En este caso, después de la reacción se somete la mezcla de reacción primero a una separación de los catalizadores, en la que se añaden cantidades considerables de óxido de alquileo adicional (véanse los ejemplos 1 y 2) o un disolvente si es necesario. A continuación, la mezcla se introduce en varios separadores de fase, en los que se evapora la mayor parte del óxido de alquileo no reaccionado, el disolvente y el CO₂ (>93 %) y se conserva el polímero. La primera separación de fases tiene lugar en un separador a

20 presiones en el intervalo de 0 - 10 kg/(cm²g) (correspondientes a 0 bares - 9,8 bares) y temperaturas en el intervalo de 40 °C - 200 °C, que separa aproximadamente el 30 % - 80 % del óxido de alquileo y el CO₂; la segunda etapa de la separación de fases aguas abajo se opera a 0 - 5 kg/(cm²g) (correspondientes a 0 bares - 4,9 bar) y 40 °C - 200 °C y separa al menos >90 % de los componentes aún contenidos de óxido de alquileo y CO₂ sin reaccionar.

25 Así, se describe un procedimiento que implica la despresurización de mezclas de reacción a las que se añaden cantidades sustanciales de óxido de alquileo y, dado el caso, disolvente para separar el catalizador (Ej. 1: 650 % PO re. polímero, ex. 2: 550 % PO referido al polímero). Sin embargo, el experto no recibe ninguna información sobre la ejecución y el diseño concretos de las dos etapas de separación mencionadas.

30 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue proporcionar un proceso eficiente y rentable para separar el CO₂ y cualquier otro óxido de alquileo residual que pueda estar presente. En particular, el objetivo era proporcionar un procedimiento en continuo para la expansión y la posterior eliminación de la fase gaseosa formada durante la expansión, en particular el CO₂, usando un aparato lo más simple y robusto posible y, por lo tanto, minimizar el gasto relacionado con el aparato y la energía para el dispositivo de expansión y el sistema de gases de escape.

35 Sorprendentemente, se descubrió que el problema técnico se resuelve mediante un procedimiento para separar los componentes gaseosos disueltos en las mezclas de reacción líquidas durante la copolimerización de óxido de alquileo y dióxido de carbono, caracterizado porque (η) la mezcla de reacción líquida tiene una presión de 5,0 bares a 100,0 bares (absolutos) antes de la expansión, llevándose a cabo las etapas posteriores del proceso en el orden indicado:

- (i) despresurización de la mezcla de reacción al menos en un 50 % de la presión aplicada,
 (ii) separación posterior de las gotas con destrucción inicial de la espuma, y
 (iii) posterior separación de las burbujas con la segunda destrucción de la espuma, clarificando la fase líquida,

45 en el que las etapas de procedimiento (i) a (iii) se ejecutan una o más veces hasta que la mezcla de reacción resultante tenga una presión de 0,01 bares a < 5,00 bares (absolutos).

50 Este procedimiento es particularmente adecuado para su uso en la producción de polioles de carbonato de poliéter. Otro objetivo de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de poliéteres carbonatados por adición de óxido de alquileo y dióxido de carbono a una sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro de doble metal (DMC) o de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que

55 (γ) el óxido de alquileo y el dióxido de carbono se añaden a la sustancia iniciadora con funcionalidad H en un reactor en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble o en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, con lo que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el poliéter carbonato poliol,

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

(η) a continuación separación del CO₂ y dado el caso del óxido de alquileo residual disuelto, teniendo la mezcla líquida de reacción una presión de 5,0 bares a 100,0 bares (absolutos) antes de la expansión, comprendiendo las etapas de procedimiento

65 (i) despresurización de la mezcla de reacción al menos en un 50 % de la presión aplicada,

1. (ii) separación posterior de las gotas con destrucción inicial de la espuma, y
2. (iii) posterior separación de las burbujas con la segunda destrucción de la espuma, clarificando la fase líquida,

En donde las etapas de procedimiento (i) a (iii) se ejecutan una o más veces hasta que la mezcla de reacción resultante tenga una presión de 0,01 bares a < 5,00 bares (absolutos).

En lo sucesivo, a efectos de la presente invención, una espuma es una dispersión de gas y líquido en la que predomina la proporción volumétrica de gas en comparación con la del líquido. Con un contenido de gas en relación con el volumen del 52 % al 74 %, la espuma se denomina espuma esférica, y por encima de un contenido de gas en relación con el volumen del 74 % se denomina espuma poliédrica. Aquí, la fase gaseosa está presente en forma de muchas burbujas separadas, mientras que el líquido encierra estas burbujas en forma de una matriz conectada.

Paso (n):

Etapas de procedimiento (i):

En la etapa de procedimiento (i), la presión de la mezcla de reacción después de la copolimerización propiamente dicha -detrás del reactor (es decir, la mezcla de reacción resultante de la etapa (γ)), preferentemente después del reactor posterior (es decir, la mezcla de reacción resultante de la etapa (δ))- se reduce en al menos un 50 %, preferentemente en al menos un 80 %, particularmente de manera preferente en al menos un 90 % ("despresurización"). Aquí se usan, por ejemplo, orificios de mariposa, válvulas de mariposa u otros accesorios adecuados para la reducción de presión definida. Por lo general, esta mezcla de reacción tiene una presión de 5,0 bares a 100,0 bares (absolutos), preferentemente de 10,0 bares a 90,0 bares (absolutos), particularmente preferente de 20,0 bares a 80,0 bares (absolutos) antes de la expansión. La temperatura de la mezcla de reacción durante la expansión puede estar en el intervalo de 60 °C - 150 °C, preferentemente de 70 °C - 135 °C.

Etapas de procedimiento (ii):

En la etapa de procedimiento (ii), la mezcla de fase líquida y gaseosa formada durante la despresurización se introduce en un separador de gotas con el fin de realizar una primera separación de gas y líquido. El resultado es una corriente de gas en gran parte libre de goteo que consiste principalmente en CO₂ y óxido de alquileno, así como una fase líquida/espuma.

Los separadores de gotas en el sentido de la presente solicitud son aparatos que separan una fase líquida dispersa en forma de gotas de un flujo bifásico con una fase gaseosa continua. La fase líquida en forma de gota puede contener a su vez inclusiones de gas en forma de burbujas o incluso consistir en gran medida en burbujas de gas que solo están separadas por láminas de líquido, es decir, la fase líquida en forma de gota que se va a separar puede ser en sí misma una espuma según la definición anterior. Además, la fase líquida puede contener adicionalmente partículas sólidas dispersas (por ejemplo, partículas de catalizador). La separación suele producirse con una eficacia técnica inferior al 100 %, es decir, queda un residuo de la fase dispersa en la fase gaseosa continua original. Como separadores de gotas se pueden usar, por ejemplo, separadores por gravedad, deflectores, separadores laminares, centrifugadoras, ciclones, mallas metálicas, materiales sinterizados, membranas, ultrasonidos, eyectores o boquillas con placas deflectoras. Como separadores de gotas se usan preferentemente ciclones o centrifugas.

Se prefiere el uso de un ciclón como separador de gotas, ya que debido a la presión normalmente aumentada de forma significativa en el paso de reacción anterior, hay un gradiente de presión suficiente para este tipo de aparato, que se caracteriza por un pequeño diámetro de gota límite calculado, así como por un arrastre de gotas muy bajo, y es sencillo, barato y robusto en términos de diseño (sin partes móviles y sin secciones transversales de flujo estrechas). Piezas móviles en el sentido de la invención significa que en el aparato no se usan componentes que deban moverse para el proceso de deposición propiamente dicho. Por lo tanto, el aparato puede contener piezas móviles necesarias, por ejemplo, para los trabajos de mantenimiento. Las características esenciales del ciclón son una estructura cilíndrica, generalmente orientada en sentido vertical, una entrada tangencial del flujo bifásico a separar, una salida axial de la fase gaseosa depurada (generalmente en el extremo superior del aparato) y una salida axial de la fase líquida separada (generalmente en el extremo inferior del aparato). La entrada tangencial crea un flujo arremolinado en el ciclón, mediante el cual la aceleración centrífuga lanza las gotas contra la pared y las hace descender en forma de película o de cordón. Para mejorar la estructura del flujo, un ciclón suele tener un diseño cónico en la zona inferior hacia la salida. Los diseños divergentes (por ejemplo, cilindro horizontal u orientado oblicuamente, dispositivo de flujo axial con paletas para la generación de remolinos en la entrada) son conocidos en la técnica por el experto y no se consideran por separado en las consideraciones realizadas aquí. En la salida del flujo de gas se pueden instalar dispositivos adicionales para separar las gotas arrastradas por el flujo de gas (separadores de gotas, desistores).

En una forma de realización preferente, no se usa ningún aparato con partes móviles para la separación de gotas en el paso de proceso (ii).

La mezcla de reacción en el paso de proceso (ii) puede presentar la misma temperatura que en el paso de proceso (i)

o puede diferir de ella, preferentemente la mezcla de reacción en el paso de proceso (ii) tiene una temperatura de 60 °C a 150 °C, particularmente de manera preferente de 70 °C a 135 °C.

Etapas de procedimiento (iii)

Dado que las burbujas de gas (fase de espuma) atrapadas en el líquido pueden interferir con los pasos posteriores del procedimiento (tales como las mediciones de flujo o por cavitación en las bombas), la fase de líquido/espuma de la etapa de procedimiento (ii) se alimenta entonces a un separador de burbujas con el objetivo de obtener un producto libre de burbujas.

Los separadores de burbujas, en el sentido de la presente solicitud, son aparatos que separan una fase gaseosa dispersa en forma de burbujas de un flujo bifásico con una fase líquida continua; las burbujas pueden contener a su vez finas gotas de la fase líquida. El contenido de gas del flujo bifásico puede ser tan elevado que la fase líquida continua solo está presente en forma de láminas entre las burbujas, es decir, se trata de una espuma como la definida anteriormente. Además, la fase líquida puede contener adicionalmente partículas sólidas dispersas. Ejemplos de separadores de burbujas son las medidas para la destrucción mecánica de la espuma mediante elementos internos giratorios, centrífugas/centrífugas de vacío, demistores, tejidos específicos de diversos materiales y combinaciones de materiales, ultrasonidos o también eyectores/boquillas con placas deflectoras. También es posible la adición simultánea o única de productos químicos con el fin de destruir la espuma química.

Se da preferencia al uso de un dispositivo generador de coalescencia como separador de burbujas. Los dispositivos generadores de coalescencia tienen la ventaja de que, en comparación con un simple depósito de retención (sin elementos internos), tienen un volumen mucho menor y son fáciles de construir. Además, su uso está prácticamente libre de desgaste (sin piezas móviles), por lo que también suelen suponer un bajo coste de inversión y son fáciles de usar, ya que los dispositivos son fáciles de limpiar o se pueden sustituir fácilmente.

Las características esenciales del dispositivo generador de coalescencia son la selección versátil de materiales y combinaciones de materiales y la posibilidad de los componentes integrados (elementos del dispositivo generador de coalescencia), que pueden ser variados en términos de porosidad (a través del grosor de los filamentos y la densidad de empaquetamiento), el grosor de empaquetamiento, la longitud de flujo y la velocidad de flujo dentro de la unidad de generación de coalescencia, en cada caso ajustado a las propiedades físicas de la dispersión. Preferentemente, en la etapa de procedimiento (iii) se usa un dispositivo generador de coalescencia que contiene al menos un elemento de tela como elemento del dispositivo generador de coalescencia. Preferentemente, el dispositivo generador de coalescencia contiene exactamente un elemento de tejido.

Entre los posibles elementos de tejido del dispositivo generador de coalescencia se encuentran, por ejemplo, los tejidos de punto, tales como los tejidos de punto metálicos (por ejemplo, los tejidos de punto de alambre), los tejidos de punto combinados de metal y plástico, los tejidos de punto de plástico puro, los paquetes adecuados de tejidos no tejidos de diferentes materiales y grosores de hilo, o incluso los tejidos de punto a base de vidrio. Se prefieren los tejidos de punto a base de vidrio, los tejidos de punto metálicos, los tejidos de punto combinados de fibras metálicas y de vidrio o de plástico, siendo especialmente preferentes los tejidos de punto metálicos. Los elementos de tejido tienen preferentemente una densidad de 600 kg/m³ - 1200 kg/m³, particularmente preferente 800 kg/m³ - 1200 kg/m³, especialmente preferente 800 kg/m³ - 1050 kg/m³.

Los elementos del dispositivo generador de coalescencia se instalan de forma estanca (para que no se produzcan flujos de derivación) en la sección transversal del separador por el que pasa el flujo en forma de empaquetamiento homogéneo o de velas empaquetadas, en el caso de aparatos más grandes también en diseño segmentado o de elementos de varias velas. Según el diseño, pueden disponerse en unidades de flujo horizontal y vertical. La longitud L de la empaquetadura en la dirección del flujo está definida por la tarea de separación y puede ser hasta un múltiplo del diámetro D del aparato. Preferentemente, la relación D/L es de 0,5 a 5,0, más preferentemente de 0,8 a 2,5, especialmente preferentemente de 0,8 a 1,5 y más preferentemente de 0,9 a 1,1.

La sección transversal de los elementos de empaquetamiento o de las velas también está definida por la tarea de separación y determina el diámetro del generador de coalescencia.

La diferencia de presión requerida para el flujo a través del elemento de tejido puede realizarse preferentemente mediante una altura hidrostática correspondiente en la entrada (por ejemplo, disponiendo un ciclón aguas arriba por encima del dispositivo generador de coalescencia) o generando la diferencia de presión requerida mediante una bomba. Las fluctuaciones del nivel de llenado en la cámara de antiespumación deben minimizarse por medio del diseño del equipo y al modo de funcionamiento.

La temperatura de la mezcla de reacción en la etapa de procedimiento (iii) puede ser igual o diferente de la temperatura en la etapa de procedimiento (ii), preferentemente la mezcla de reacción en la etapa de procedimiento (iii) tiene una temperatura de 60 °C a 150 °C, particularmente de manera preferente de 70 °C a 135 °C.

Los pasos del proceso (i) a (iii) se ejecutan una o más veces hasta que la mezcla de reacción resultante tenga una

presión de 0,01 bares a < 5,00 bares (absolutos), preferentemente de 0,01 bares a 2,5 bares (absolutos), particularmente de manera preferente de 0,01 bares a 1,2 bares (absolutos).

Poliolos de carbonato de poliéter

El procedimiento de separación de los componentes gaseosos disueltos en las mezclas de reacción líquidas durante la copolimerización de óxido de alquileo y dióxido de carbono se puede usar, en particular, en la producción de polioles de carbonato de poliéter. Los polioles de carbonato de poliéter se obtienen mediante la adición de óxido de alquileo y dióxido de carbono a una sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador DMC o de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que

(γ) se añaden el óxido de alquileo y el dióxido de carbono a la sustancia iniciadora con funcionalidad H en un reactor en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble o en presencia de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, con lo que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el poliéter carbonato poliol,

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

(η) seguido de la separación del CO₂ y dado el caso del óxido de alquileo residual disuelto, teniendo la mezcla líquida de reacción una presión de 5,0 bares a 100,0 bares (absolutos) antes de la expansión, comprendiendo las etapas de procedimiento

(i) despresurización de la mezcla de reacción al menos en un 50 % de la presión aplicada,

(ii) separación posterior de las gotas con destrucción inicial de la espuma, y

(iii) posterior separación de las burbujas con la segunda destrucción de la espuma, clarificando la fase líquida,

En donde las etapas de procedimiento (i) a (iii) se ejecutan una o más veces hasta que la mezcla de reacción resultante tenga una presión de 0,01 bares a < 5,00 bares (absolutos).

En una forma de realización, antes del paso (γ)

(α) se dispone en un reactor una cantidad parcial de sustancia iniciadora de funcionalidad H y/o un agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, dado el caso junto con el catalizador DMC o un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto,

(β), dado el caso para la activación de un catalizador DMC, se añade una cantidad parcial (basada en la cantidad total de óxido de alquileo usada en la activación y copolimerización) de óxido de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), en donde esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo puede tener lugar dado el caso en presencia de CO₂, y en la que se espera entonces, en cada caso, el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la siguiente reacción química exotérmica y/o una caída de presión en el reactor, y en donde la etapa (β) para la activación también puede tener lugar varias veces.

Paso (α):

En el procedimiento, se puede introducir primero en el reactor una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o un agente de suspensión que no tenga grupos con funcionalidad H. A continuación, si es necesario, se añade al reactor la cantidad de catalizador necesaria para la poliadición. El orden de adición no es decisivo. También es posible llenar primero el reactor con el catalizador y luego con una cantidad parcial de sustancia iniciadora de funcionalidad H. Alternativamente, el catalizador puede ser suspendido primero en una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H y después se puede llenar la suspensión en el reactor.

En una forma de realización preferente de la invención, en el paso (α), se introduce en el reactor una sustancia iniciadora con funcionalidad H, dado el caso junto con el catalizador, y no se introduce en el reactor ningún agente de suspensión que no contenga grupos con funcionalidad H.

El catalizador se usa preferentemente en una cantidad tal que el contenido de catalizador en el producto de reacción resultante es de 10 ppm a 10000 ppm, más preferentemente de 20 ppm a 5000 ppm y más preferentemente de 50 ppm a 500 ppm

En una forma de realización preferente, se introduce gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o dióxido de carbono en la mezcla resultante de (α) una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H y (b) catalizador a una temperatura de 90 °C a 150 °C, particularmente preferente de 100 °C a 140 °C, y se aplica simultáneamente una presión reducida (absoluta) de 10 mbar a 800 mbar, particularmente preferente de 50 mbar a 200 mbar.

En una forma de realización preferente alternativa, la mezcla resultante de (α) una cantidad parcial de sustancia

5 iniciadora con funcionalidad H y (b) catalizador se presuriza a una temperatura de 90 °C a 150 °C, particularmente preferente de 100 °C a 140 °C, al menos una vez, preferentemente tres veces, con de 1,5 bares a 10 bares (absolutos), particularmente preferente de 3 bares a 6 bares (absolutos), de un gas inerte (por ejemplo argón o nitrógeno), una mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o dióxido de carbono, y en cada caso la sobrepresión se reduce posteriormente a aprox. 1 bar (absoluto).

El catalizador puede añadirse en forma sólida o como suspensión en un agente de suspensión que no contenga grupos con funcionalidad H, en una sustancia iniciadora con funcionalidad H o en una mezcla de las anteriores.

10 En otra forma de realización preferente, en la etapa (α)

(a1) se dispone un subconjunto de sustancia iniciadora con funcionalidad H; y
(a2) la temperatura de la cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H se lleva a de 50 °C a 200 °C, preferentemente a de 80 °C a 160 °C, particularmente de manera preferente a de 100 °C a 140 °C, y/o la presión en el reactor se reduce a menos de 500 mbar, preferentemente a de 5 mbar a 100 mbar, donde
15 dado el caso se hace pasar por el reactor una corriente de gas inerte (por ejemplo de argón o nitrógeno), una corriente de gas inerte de dióxido de carbono o una corriente de dióxido de carbono,

20 en donde el catalizador se añade al subconjunto de la sustancia iniciadora con funcionalidad H en la etapa (a1) o inmediatamente después en la etapa (a2).

El subconjunto de la sustancia iniciadora con funcionalidad H usada en (α) puede comprender el componente K, preferentemente en una cantidad de al menos 100 ppm, más preferentemente de 100 ppm a 10000 ppm.

25 **Paso (β).**

La etapa (β) sirve para activar el catalizador DMC. Esta etapa puede llevarse a cabo dado el caso bajo una atmósfera de gas inerte, bajo una atmósfera de una mezcla de gas inerte y dióxido de carbono o bajo una atmósfera de dióxido de carbono. La activación en el sentido de la presente invención se refiere a un paso en el que se añade una cantidad
30 parcial de óxido de alquileno a la suspensión de catalizador DMC a temperaturas de 90 °C a 150 °C y luego se interrumpe la adición del óxido de alquileno, por lo que debido a una reacción química exotérmica posterior se produce una generación de calor, que puede dar lugar a un pico de temperatura ("hotspot"), y debido a la reacción del óxido de alquileno y dado el caso del CO₂ se observa una caída de presión en el reactor. La etapa de activación del proceso es el período de tiempo que transcurre desde la adición de la cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en
35 presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta que se produce la generación de calor. Si es necesario, la cantidad parcial de óxido de alquileno puede añadirse al catalizador DMC en varios pasos individuales, si es necesario en presencia de CO₂, y después se puede interrumpir en cada caso la adición del óxido de alquileno. En este caso, la etapa de procedimiento de activación comprende el período de tiempo desde la adición de la primera cantidad parcial de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador DMC hasta la aparición de la generación de calor
40 después de la adición de la última cantidad parcial de óxido de alquileno. Generalmente, la etapa de activación puede estar precedida por una etapa de secado del catalizador DMC y, dado el caso, de la sustancia iniciadora con funcionalidad H a temperatura elevada y/o presión reducida, dado el caso mientras se hace pasar un gas inerte a través de la mezcla de reacción.

45 La dosificación del óxido de alquileno (y del dióxido de carbono, en su caso) puede realizarse en principio de diferentes maneras. La dosificación puede iniciarse desde el vacío o con una presión inicial previamente seleccionada. La presión de entrada se ajusta preferentemente introduciendo un gas inerte (tal como nitrógeno o argón) o dióxido de carbono, siendo la presión (absoluta) de 5 mbar a 100 bar, preferentemente de 10 mbar a 50 bar y preferentemente de 20 mbar a 50 bar.

50 En una forma de realización preferente, la cantidad de óxido de alquileno usada en la activación en el paso (β) es del 0,1 % al 25,0 % en peso, preferentemente del 1,0 % al 20,0 % en peso, más preferentemente del 2,0 % al 16,0 % en peso (basado en la cantidad de sustancia iniciadora con funcionalidad H usada en el paso (α)). El óxido de alquileno puede añadirse en un solo paso o en porciones en varias cantidades parciales. Preferentemente, tras la adición de
55 una cantidad parcial de óxido de alquileno, se interrumpe la adición del óxido de alquileno hasta que se produce la generación de calor y solo entonces se añade la siguiente cantidad parcial de óxido de alquileno. También se prefiere una activación en dos pasos (paso β), mediante la cual

(β1) en una primera etapa de activación, la adición de una primera cantidad parcial de óxido de alquileno tiene lugar bajo una atmósfera de gas inerte, y
60 (β2) en una segunda etapa de activación, la adición de una segunda cantidad parcial de óxido de alquileno tiene lugar bajo atmósfera de dióxido de carbono.

Paso (y)

La dosificación de la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo y, dado el caso, un agente de suspensión que no tenga grupos con funcionalidad H y/o el dióxido de carbono puede realizarse simultánea o secuencialmente (en porciones), por ejemplo, la cantidad total de dióxido de carbono, la cantidad de sustancia iniciadora con funcionalidad H, el agente de suspensión que no tenga grupos con funcionalidad H y/o la cantidad de óxido de alquileo dosificados en el paso (y) se pueden añadir todos a la vez o de forma continua. El término "continuo", tal y como se usa en el presente documento, puede definirse como el modo de adición de un reactivo de manera que se mantenga una concentración de reactivo eficaz para la copolimerización, es decir, por ejemplo, la dosificación puede ser a una tasa de dosificación constante, a una tasa de dosificación variable o en porciones.

Es posible aumentar o disminuir la presión de CO₂ de forma gradual o escalonada o dejarla igual durante la adición del óxido de alquileo, el agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H y/o la sustancia iniciadora con funcionalidad H. Preferentemente, la presión total se mantiene constante durante la reacción mediante la adición de dióxido de carbono. La dosificación del óxido de alquileo, del agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H y/o de la sustancia iniciadora con funcionalidad H se realiza simultánea o secuencialmente a la dosificación del dióxido de carbono. Es posible dosificar el óxido de alquileo a una tasa de dosificación constante o aumentar o disminuir la tasa de dosificación gradualmente o por etapas o añadir el óxido de alquileo en porciones. Preferentemente, el óxido de alquileo se añade a la mezcla de reacción a una tasa de dosificación constante. Si se usan varios óxidos de alquileo para la síntesis de los polioles de carbonato de poliéter, los óxidos de alquileo pueden dosificarse individualmente o como una mezcla. La dosificación del óxido de alquileo, del agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H o de la sustancia iniciadora con funcionalidad H se puede realizar simultánea o secuencialmente a través de dosificaciones separadas (adiciones) en cada caso o a través de una o más dosificaciones, por lo que el óxido de alquileo, el agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H o la sustancia iniciadora con funcionalidad H pueden dosificarse individualmente o como una mezcla. Es posible sintetizar polioles de carbonato de poliéter aleatorios, alternos, en bloque o en gradiente mediante el tipo y/o el orden de dosificación de la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileo, el agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H y/o el dióxido de carbono.

Preferentemente, se usa un exceso de dióxido de carbono en relación con la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el poliéter carbonato poliol, ya que debido a la inercia del dióxido de carbono, un exceso de dióxido de carbono es ventajoso. La cantidad de dióxido de carbono puede determinarse por medio de la presión total en las respectivas condiciones de reacción. Como presión total (absoluta), el intervalo de 0,01 bares a 120 bares, preferentemente de 0,1 bares a 110 bares, particularmente preferente de 1 bar a 100 bares ha demostrado ser ventajoso para la copolimerización para la producción de los polioles de carbonato de poliéter. Es posible alimentar el dióxido de carbono de forma continua o discontinua. Esto depende de la rapidez con la que se consuma el óxido de alquileo y de si el producto va a contener bloques de poliéter sin CO₂, en su caso. La cantidad de dióxido de carbono (dada como presión) también puede variar cuando se añade el óxido de alquileo. El CO₂ también puede añadirse al reactor como sólido y luego pasar al estado gaseoso, disuelto, líquido y/o supercrítico en las condiciones de reacción seleccionadas.

Para el procedimiento según la invención, se ha demostrado además que la copolimerización (etapa (y)) para producir los polioles de carbonato de poliéter se realiza ventajosamente a 50 a 150 °C, preferentemente a 60 a 145 °C, más preferentemente a 70 a 140 °C y más preferentemente a 90 a 130 °C. Si se fijan temperaturas inferiores a 50 °C, la reacción suele ser muy lenta. A temperaturas superiores a 150 °C, la cantidad de subproductos no deseados aumenta considerablemente.

Si es necesario, también puede añadirse un catalizador en el paso (y). La dosificación del óxido de alquileo, la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el agente de suspensión, que no tiene grupos con funcionalidad H, y el catalizador puede llevarse a cabo a través de puntos de dosificación separados o comunes. En una forma de realización preferente, el óxido de alquileo, la sustancia iniciadora con funcionalidad H y, dado el caso, el agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H se añaden continuamente a la mezcla de reacción a través de puntos de dosificación separados. Esta adición de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y del agente de suspensión, que no tiene grupos con funcionalidad H, puede llevarse a cabo como una adición continua en el reactor o en porciones.

Las etapas (α), (β) y (γ) pueden llevarse a cabo en el mismo reactor o cada una por separado en diferentes reactores. Los tipos de reactores particularmente preferentes son: Reactores de tubo, tanques de agitación, reactores de bucle.

Los polioles de carbonato de poliéter pueden producirse en un tanque de agitación, en donde el tanque de agitación se enfría a través de la carcasa del reactor, de superficies de refrigeración situadas internamente y/o de superficies de refrigeración situadas en un circuito de bombeo, dependiendo de la forma realización y del modo de funcionamiento. Tanto en la aplicación semilote, en la que el producto solo se retira al final de la reacción, como en la aplicación continua, en la que el producto se retira continuamente, hay que prestar especial atención a la velocidad de dosificación del óxido de alquileo. Debe ajustarse de manera que el óxido de alquileo reaccione con suficiente rapidez a pesar del efecto inhibidor del dióxido de carbono. La concentración de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción durante la etapa de activación (etapa β) es preferentemente > 0 % a 100 % en peso, más preferentemente > 0 % a 50 % en peso, más preferentemente > 0 % a 20 % en peso (en cada caso basado en el peso de la mezcla de reacción).

La concentración de óxido de alquileño libre en la mezcla de reacción durante la reacción (etapa γ) es preferentemente $> 0\%$ a 40% en peso, más preferentemente $> 0\%$ a 25% en peso, más preferentemente $> 0\%$ a 15% en peso (en cada caso a base de el peso de la mezcla de reacción).

- 5 En una forma de realización preferente, la mezcla que contiene el catalizador DMC activado resultante según las etapas (α) y (β) se hace reaccionar además en el mismo reactor con óxido de alquileño, sustancia iniciadora con funcionalidad H, dado el caso agente de suspensión que no contiene grupos con funcionalidad H, y dióxido de carbono. En otra forma de realización preferente, la mezcla que contiene el catalizador DMC activado resultante según las etapas (α) y (β) se hace reaccionar además en otro recipiente de reacción (por ejemplo, un tanque de agitación, un reactor tubular o un reactor de bucle) con óxido de alquileño, sustancia iniciadora con funcionalidad H, dado el caso agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, y dióxido de carbono.

15 Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor tubular, la mezcla resultante que contiene el catalizador DMC activado según las etapas (α) y (β), la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileño, dado el caso el agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, y el dióxido de carbono se bombean continuamente a través de un tubo. Las proporciones molares de los socios de la reacción varían en función del polímero deseado. En una realización preferente, el dióxido de carbono se añade en su forma líquida o supercrítica para permitir una miscibilidad óptima de los componentes. Ventajosamente, en el reactor tubular se instalan elementos mezcladores para una mejor mezcla de los compañeros de reacción, tal como los comercializados por la empresa Ehrfeld Mikrotechnik GmbH, o elementos intercambiadores de calor de mezcladores que mejoran al mismo tiempo la mezcla y la disipación de calor. Los reactores de bucle también se pueden usar para la producción de polioles de carbonato de poliéster. En general, se trata de reactores con recirculación de masa, como un reactor de bucle de chorro, que también puede funcionar de forma continua, o un reactor tubular en forma de bucle con dispositivos adecuados para hacer circular la mezcla de reacción o un bucle de varios reactores tubulares conectados en serie. El uso de un reactor de bucle es particularmente ventajoso porque aquí se puede realizar la mezcla inversa, de modo que la concentración de óxido de alquileño libre en la mezcla de reacción puede mantenerse en el intervalo óptimo, preferentemente en el intervalo $> 0\%$ al 40% en peso, particularmente de manera preferente $> 0\%$ al 25% en peso, más preferentemente $> 0\%$ al 15% en peso (en cada caso basado en el peso de la mezcla de reacción).

- 30 Preferentemente, los polioles de carbonato de poliéster se preparan en un proceso continuo que comprende tanto una copolimerización continua como una adición continua de sustancia iniciadora con funcionalidad H y, dado el caso, un agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H.

35 Por lo tanto, también es un objetivo de la invención proporcionar un proceso en el que en el paso (γ) la sustancia iniciadora con funcionalidad H, el óxido de alquileño, dado el caso el agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H y el catalizador DMC se dosifican continuamente en el reactor en presencia de dióxido de carbono ("copolimerización") y en el que la mezcla de reacción resultante (que contiene poliéster carbonato poliol y carbonato cíclico) se retira continuamente del reactor. Preferentemente, en la etapa (γ), el catalizador DMC se añade de forma continua en suspensión en la sustancia iniciadora con funcionalidad H.

40 Por ejemplo, para el proceso continuo de preparación de los polioles de carbonato de poliéster, se prepara una mezcla que contiene catalizador DMC, y luego, según el paso (γ)

- 45 (γ_1) se dosifica una cantidad parcial de cada una de las sustancias iniciadoras con funcionalidad H, óxido de alquileño y dióxido de carbono para iniciar la copolimerización, y (γ_2) durante el progreso de la copolimerización, la cantidad restante de catalizador DMC, sustancia iniciadora con funcionalidad H, dado el caso agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, y óxido de alquileño se añade continuamente en presencia de dióxido de carbono, mientras que al mismo tiempo la mezcla de reacción resultante se retira continuamente del reactor.

50 En la etapa (γ), el catalizador se añade preferentemente en suspensión en la sustancia iniciadora con funcionalidad H, siendo la cantidad preferentemente tal que el contenido de catalizador en el producto de reacción resultante es de 10 ppm a 10000 ppm , más preferentemente de 20 ppm a 5000 ppm y más preferentemente de 50 ppm a 500 ppm .

- 55 Preferentemente, las etapas (α) y (β) se llevan a cabo en un primer reactor, y la mezcla de reacción resultante se transfiere a un segundo reactor para la copolimerización según la etapa (γ). Sin embargo, también es posible realizar las etapas (α), (β) y (γ) en un solo reactor.

60 El término "continuo", tal y como se usa en el presente documento, puede definirse como el modo de adición de un catalizador o de un reactivo relevante de manera que se mantenga una concentración efectiva sustancialmente continua del catalizador o del reactivo. La alimentación del catalizador puede ser realmente continua o en incrementos relativamente espaciados. Del mismo modo, una adición continua de la sustancia iniciadora con funcionalidad H y una adición continua del agente de suspensión, que no tiene grupos con funcionalidad H, puede ser realmente continua o puede llevarse a cabo en incrementos. No se desviaría del presente proceso añadir incrementalmente un catalizador o reactivos de tal manera que la concentración de los materiales añadidos descienda esencialmente a cero durante algún tiempo antes de la siguiente adición incremental. Sin embargo, se prefiere que la concentración del catalizador

se mantenga sustancialmente a la misma concentración durante la parte principal del curso de la reacción continua y que la sustancia iniciadora con funcionalidad H esté presente durante la parte principal del proceso de copolimerización. Una adición incremental de catalizador y/o de reactivo que no afecte significativamente a la naturaleza del producto es, no obstante, "continua" en el sentido en que se usa el término aquí. Por ejemplo, es factible proporcionar un bucle de retroalimentación en el que una porción de la mezcla reaccionante se devuelve a un punto anterior del proceso, suavizando así las discontinuidades causadas por las adiciones incrementales.

Paso (5)

Si es necesario, en una etapa (δ), la mezcla de reacción de la etapa (γ) puede transferirse a un reactor posterior en el que se reduce el contenido de óxido de alquileño libre en la mezcla de reacción mediante una reacción posterior, preferentemente a < 500 ppm. Por ejemplo, un reactor tubular, un reactor de bucle o un tanque de agitación pueden servir como reactor posterior.

Preferentemente, la presión en este reactor posterior es la misma que en el aparato de reacción en el que se lleva a cabo la etapa de reacción (γ). La temperatura en el reactor posterior es preferentemente de 50 °C a 150 °C y particularmente preferente de 80 °C a 140 °C. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor posterior es preferentemente de 1,0 a 20,0 horas. En una forma de realización preferente, se añaden de 5 ppm a 100 ppm de componente K a la mezcla resultante después de que haya transcurrido el tiempo de residencia.

Los polioles de carbonato de poliéter obtenidos tienen, por ejemplo, una funcionalidad de al menos 1, preferentemente de 1 a 8, más preferentemente de 1 a 6 y más preferentemente de 2 a 4. El peso molecular es preferentemente de 400 g/mol a 10000 g/mol y particularmente preferente de 500 g/mol a 6000 g/mol.

Óxido de alquileño

En general, para el procedimiento se pueden usar los óxidos de alquileño (epóxidos) con 2-24 átomos de carbono. Los óxidos de alquileño que tienen de 2 a 24 átomos de carbono son, por ejemplo, uno o más 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-nona, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, Óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono o poliepóxidas como mono, di y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C₁-C₂₄ de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol y derivados del glicidol tales como el metil glicidil éter, el etil glicidil éter, el 2-etilhexil glicidil éter, éter glicidílico, metacrilato de glicidilo, así como alcoxisilanos epoxi-funcionales como el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxi-propil-etildiestoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriisopropoxisilano. Preferentemente, se usa óxido de etileno y/o óxido de propileno, especialmente óxido de propileno, como óxido de alquileño. En el procedimiento según la invención, también se puede usar una mezcla de óxidos de alquileño como óxido de alquileño.

Sustancia iniciadora con funcionalidad H

Como sustancia iniciadora con funcionalidad H ("iniciador") adecuada, se pueden usar compuestos con átomos de H activos para la alcoxilación que tengan una masa molar de 18 g/mol a 4500 g/mol, preferentemente de 62 g/mol a 500 g/mol y particularmente preferente de 62 g/mol a 182 g/mol.

Los grupos activos para la alcoxilación con átomos de H activos son, por ejemplo, -OH, -NH₂ (aminas primarias), -NH- (aminas secundarias), -SH y -CO₂H, preferidos son -OH y -NH₂, especialmente preferido es -OH. Por ejemplo, uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en alcoholes mono o polihídricos, aminas polihídricas, tioles polihídricos, aminoalcoholes, tioalcoholes, ésteres hidroxilados, polioles de poliéter, polioles de éter de poliéster, polioles de carbonato de poliéter, polioles de policarbonato, policarbonatos, iminas de polietileno, aminas de poliéter, politetrahidrofuranos (por ejemplo, PolyTHF® de BASF), politetrahidrofuranos, polietertioles, polioles de poliácrlato, aceite de ricino, el mono o diglicérido del ácido ricinoleico, monoglicéridos de ácidos grasos, mono, di y/o triglicéridos de ácidos grasos modificados químicamente, y ésteres de ácidos grasos de alquilo C₁-C₂₄ que contengan una media de al menos 2 grupos OH por molécula. Algunos ejemplos de ésteres de ácidos grasos C₁-C₂₄ que contienen una media de al menos 2 grupos OH por molécula son productos comerciales tales como Lupranol Balance® (BASF AG), tipos de Merginol® (Hobum Oleochemicals GmbH), tipos de Sovermol® (Cognis Deutschland GmbH & Co. KG) y tipos de Soyol® (USSC Co.).

Los alcoholes, las aminas, los tioles y los ácidos carboxílicos se pueden usar como sustancias iniciadoras monofuncionales. Se pueden usar alcoholes monofuncionales: Metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, tert-butanol, 3-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, alcohol propagílico, 2-metil-2-propanol, 1-tert-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. Las aminas monofuncionales que se pueden considerar son: Butilamina, terc-butilamina, pentilamina, hexilamina, anilina, aziridina, pirrolidina, piperidina, morfolina. Se pueden usar tioles monofuncionales: etanotiol, 1-propanotiol, 2-propanotiol, 1-butanotiol, 3-metil-1-butanotiol, 2-butene-1-tiol, tiofenol. Los ácidos carboxílicos monofuncionales incluyen: Ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos como el ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido acrílico.

Los alcoholes polihídricos adecuados como iniciadores con funcionalidad H son, por ejemplo, los alcoholes divalentes (como el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el dipropilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,4-butanodiol, el neopentilglicol, el 1,5-pentanodiol, los metilpentanodiolos (como el 3-metil-1,5-pentanodiol), 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, bis-(hidroximetil)ciclohexanos (como el 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano), trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol y polibutilenglicoles); alcoholes trivalentes (como el trimetilolpropano, el glicerol, el isocianurato de trihidroxietilo, el aceite de ricino); alcoholes tetravalentes (como el pentaeritritol); polialcoholes (tales como el sorbitol, el hexitol, la sacarosa, el almidón, los hidrolizados de almidón, la celulosa, los hidrolizados de celulosa, las grasas y los aceites hidroxifuncionalizados, en particular el aceite de ricino), así como todos los productos de modificación de estos alcoholes mencionados con cantidades variables de ϵ -caprolactona.

La sustancia iniciadora con funcionalidad H también puede seleccionarse de la clase de sustancias de poliéteres que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 18 g/mol a 4500 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. Se prefieren los poliéteres compuestos por unidades repetidas de óxido de etileno y de óxido de propileno, preferentemente con una proporción del 35 % al 100 % de unidades de óxido de propileno, particularmente de manera preferente con una proporción del 50 % al 100 % de unidades de óxido de propileno. Pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros alternos o en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno.

La sustancia iniciadora con funcionalidad H también puede seleccionarse de la clase de sustancias de los polioles de poliéster. Como polioles de poliéster se usan al menos poliésteres difuncionales. Preferentemente, los polioles de poliéster están formados por unidades alternas de ácido y alcohol. Los componentes ácidos usados son, por ejemplo, el ácido succínico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido adípico, el anhídrido ftálico, el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido tetrahidroftálico, el anhídrido tetrahídrico, el anhídrido hexahídrico o las mezclas de los ácidos y/o anhídridos mencionados. Los componentes alcohólicos usados son, por ejemplo, etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los alcoholes mencionados. Si se usan polioles de poliéster divalentes o polivalentes como componentes del alcohol, se obtienen polioles de éter de poliéster, que también pueden servir como sustancias de partida para la producción de los polioles de carbonato de poliéster.

Además, se pueden usar dioles de policarbonato como sustancia iniciadora con funcionalidad H, que se preparan, por ejemplo, haciendo reaccionar fosgeno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de difenilo y alcoholes difuncionales o polioles de poliéster o poliéteres. Se pueden encontrar ejemplos de policarbonatos, por ejemplo, en el documento EP-A 1359177.

En otra forma de realización de la invención, los polioles de carbonato de poliéster se pueden usar como sustancia iniciadora con funcionalidad H. En particular, se usan polioles de carbonato de poliéster obtenibles por medio del procedimiento según la invención aquí descrito. Estos polioles de carbonato de poliéster usados como sustancias de partida con funcionalidad H se preparan de antemano en una etapa de reacción separada.

La sustancia iniciadora con funcionalidad H tiene generalmente una funcionalidad (es decir, el número de átomos de H activos para la polimerización por molécula) de 1 a 8, preferentemente 2 o 3. La sustancia iniciadora con funcionalidad H se usa individualmente o como una mezcla de al menos dos sustancias iniciadoras con funcionalidad H.

De manera particularmente preferente, la sustancia iniciadora con funcionalidad H es al menos un compuesto seleccionado 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, polioles de carbonato de poliéster con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 g/mol a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3 y polioles de poliéster con un peso molecular M_n en el intervalo de 150 g/mol a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3.

En una forma de realización particularmente preferente, en el paso (α), el subconjunto de sustancia iniciadora con funcionalidad H se selecciona de al menos un compuesto del grupo que consiste en polioles de carbonato de poliéster que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 150 g/mol a 8000 g/mol con una funcionalidad de 2 a 3 y polioles de poliéster que tienen un peso molecular M_n en el intervalo de 150 g/mol a 8000 g/mol y una funcionalidad de 2 a 3. En otra realización particularmente preferente, la sustancia iniciadora con funcionalidad H en el paso (γ) se selecciona de entre al menos un compuesto 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 y sorbitol.

Los polioles de carbonato de poliéter se preparan por adición catalítica de dióxido de carbono y óxido de alquileo a la sustancia iniciadora con funcionalidad H. A efectos de la invención, se entiende por "con funcionalidad H" el número de átomos de H activos para la alcoxilación por molécula de la sustancia iniciadora.

La sustancia iniciadora con funcionalidad H, que se dosifica continuamente en el reactor durante la reacción, puede contener el componente K.

Componente K

Los compuestos adecuados como componente K se caracterizan por contener al menos un enlace fósforo-oxígeno. Los componentes adecuados K son, por ejemplo, el ácido fosfórico, así como las sales de ácido fosfórico, los haluros de ácido fosfórico, las amidas de ácido fosfórico, los ésteres de ácido fosfórico y las sales de los mono y diésteres del ácido fosfórico.

A los efectos de la invención, se entiende que los ésteres mencionados en el componente K anterior y posterior son los ésteres de alquilo, ésteres de arilo y/o derivados de ésteres de alquilo.

Ésteres de ácido fosfórico adecuados son, por ejemplo, mono-, di- o tri-ésteres de ácido fosfórico, mono-, di-, tri- o tetra-ésteres de ácido pirofosfórico y mono-, di-, tri-, tetra- o políésteres de ácido polifosfórico y alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Los siguientes compuestos son adecuados como componente K, por ejemplo: Éster trietilico del ácido fosfórico, éster dietílico del ácido fosfórico, éster monoetilico del ácido fosfórico, éster trietilico del ácido fosfórico, éster dipropílico del ácido fosfórico, éster monopropílico del ácido fosfórico, éster tributílico del ácido fosfórico, éster monobutílico del ácido fosfórico, éster trioctílico del ácido fosfórico, éster tris(2-etilhexilo) del ácido fosfórico, éster tris(2-butoxietilo) del ácido fosfórico, éster difenílico del ácido fosfórico, éster dicresílico del ácido fosfórico, fructosa-1,6-bisfosfato, glucosa-1-fosfato, cloruro de bis(dimetilamida) del ácido fosfórico, éster bis(4-nitrofenílico) del ácido fosfórico, éster metílico del ácido fosfórico, éster dibenílico del ácido fosfórico, éster dietílico del ácido fosfórico, éster dihexadecílico del ácido fosfórico, cloruro de éster diisopropílico del ácido fosfórico, éster difenílico del ácido fosfórico, cloruro de éster difenílico del ácido fosfórico, éster de metacrilato de 2-hidroxietilo del ácido fosfórico, dicloruro de mono-(éster 4-clorofenílico) del ácido fosfórico, dicloruro de mono-(éster 4-nitrofenílico) del ácido fosfórico, éster monofenílico del ácido fosfórico, éster tridecílico del ácido fosfórico, éster trimetil del ácido fosfórico, tripirólido de ácido fosfórico, sulfocloruro de fósforo, dimetilamida de dicloruro de ácido fosfórico, éster metílico de dicloruro de ácido fosfórico, bromuro de fósforo, sal cálcica de cloruro de fosforilo y O-fosforiletanolamina, fosfatos de hidrógeno alcalinos y de amonio, fosfatos de hidrógeno alcalinos, alcalinotérreos y de amonio, fosfatos alcalinos, alcalinotérreos y de amonio.

El término éster de ácido fosfórico (éster de ácido fosfórico) también se refiere a los productos obtenidos por propoxilación del ácido fosfórico (por ejemplo, disponible como Exolit® OP 560).

También son adecuados como componente K el ácido fosfónico y el ácido fosforoso, así como los mono y diésteres del ácido fosfónico y los mono, di y triésteres del ácido fosforoso, así como sus respectivas sales, haluros y amidas.

Los ésteres de ácido fosfónico adecuados son, por ejemplo, mono o diésteres de ácido fosfónico, ácidos alquilfosfónicos, ácidos arilfosfónicos, ácidos alcoxycarbonilfosfónicos, ácidos alcoxycarbonilfosfónicos, ácidos cianoalquilfosfónicos y ácidos cianofosfónicos o mono, di, tri o tetraésteres de ácidos alquilfosfónicos y alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Los ésteres de ácido fosforoso adecuados son, por ejemplo, mono-, di- o tri-ésteres de ácido fosforoso y alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Esto incluye, por ejemplo, el ácido fenilfosfónico, el ácido butilfosfónico, el ácido dodecilfosfónico, el ácido etilhexilfosfónico, el ácido octilfosfónico, el ácido etilfosfónico, el ácido metilfosfónico, el ácido octadecilfosfónico y sus ésteres mono y dimetilo, -éster etílico, éster butílico, éster etilhexílico o éster fenílico, éster dibutílico del ácido butilfosfónico, éster dioctílico del ácido fosfonofórmico, éster trietilico del ácido fosfonocético, éster trietilico del ácido fosfonocético, éster trimetílico del ácido 2-fosfonopropiónico, éster trietilico del ácido 2-fosfonopropiónico, éster tripetilico del ácido 2-fosfonopropiónico, éster tributílico del ácido 3-fosfonopropiónico, éster trietilico del ácido 2-fosfonobutírico, éster trietilico del ácido 4-fosfonocrotónico, ácido (12-fosfonododecílico)-fosfónico, ácido fosfonocético, éster P,P-bis-(2,2,2-trifluoroetil)-metilo del ácido fosfonocético, éster P,P-dietil-trimetilsililo del ácido fosfonocético, ácido P,P-dimetil-tert.-éster butílico, sal potásica del éster P,P-dimetil del ácido fosfonocético, éster P,P-dimetil del ácido fosfonocético, ácido 16-fosfonohexadecanoico, ácido 6-fosfonohexanoico, sal de N-(fosfonometil)-glicina, sal de N-(fosfonometil)-glicina monoisopropilamina, ácido N-(fosfonometil)-iminodiacético, ácido (8-fosfono-octil)-fosfónico, ácido 3-fosfonopropiónico, ácido 11-fosfonoundecanoico, éster de ácido fosfónico-pinacol, fosfito de trilauro, fosfito de tris-(3-etiloxetanol-3-metilo), heptakis(dipropilenglicol) fosfito, ácido fosforoso bis(diisopropilamida)-2-cianoetil éster, ácido fosforoso bis(diisopropilamida)-metil éster, ácido fosforoso dibutil éster, ácido fosforoso (dietilamida) dibencil éster, ácido fosforoso-(dietilamida)-éster de dibutilo, ácido fosforoso-éster de dietilo, ácido fosforoso-(diisopropilamida)-éster de dialilo, ácido fosforoso-(diisopropilamida)-éster de dibencil, ácido fosforoso-(diisopropilamida)-éster de di-tert-butilo, -éster butílico, éster dimetílico del ácido fosforoso (diisopropilamida), éster dibenílico del ácido fosforoso (dimetilamida), éster dimetílico del ácido fosforoso, éster trimetílico del ácido

fosforoso, dicloruro de éster metílico del ácido fosforoso, cloruro de mono-(2-cianoetil éster)-diisopropilamida del ácido fosforoso, cloruro del ácido fosforoso (éster de o-fenileno), éster de tributo del ácido fosforoso, éster de trietilo del ácido fosforoso, éster de triisopropilo del ácido fosforoso, éster de tris-(tert.-butil-dimetilsilil), éster tris-(tris-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propil) del ácido fosforoso, éster tris-(trimetilsilil) del ácido fosforoso, éster dibencil del ácido fosforoso. El término éster del ácido fosforoso también se refiere a los productos obtenidos por propoxilación del ácido fosforoso (por ejemplo, disponible como Exolit® OP 550).

También son adecuados como componente K el ácido fosfínico, el ácido fosfónico y el ácido fosfinoso, y sus ésteres en cada caso. Los ésteres de ácido fosfínico adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido fosfínico, de ácidos alquifosfínicos, de ácidos dialquifosfínicos o de ácidos arilfosfínicos y de alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Los ésteres de ácido fosfónico adecuados son, por ejemplo, los mono y diésteres del ácido fosfónico o del ácido arilfosfónico y los alcoholes con 1 a 30 átomos de C. Esto incluye, por ejemplo, el ácido difenilfosfínico o el 9,10-dihidro-9-oxa-10-fosfenantreno- 10-óxido.

Los ésteres del ácido fosfórico, del ácido fosfónico, del ácido fosfórico, del ácido fosfínico, del ácido fosfónico o del ácido fosfinoso adecuados como componente K se preparan generalmente haciendo reaccionar el ácido fosfórico, el ácido pirofosfórico, los ácidos polifosfóricos, el ácido fosfónico, los ácidos alquifosfínicos, los ácidos arilfosfínicos, los ácidos alcoxicarbonilalquifosfínicos, los ácidos alcoxicarbonilfosfínicos, los ácidos cianoalquifosfínicos, los ácidos cianofosfínicos, los ácidos alquildifosfínicos, el ácido fosfónico, el ácido fosfínico, el ácido fosfinoso o sus derivados halógenos o los óxidos de fósforo con compuestos hidroxil con 1 a 30 átomos de C, como el metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, heptadecanol, octadecanol, nonadecanol, metoxietanol, etoxietanol, propoxietanol, butoxietanol, 2etoxietanol, 2-propoxietanol, 2-butoxietanol, fenol, hidroxiacetato de etilo, hidroxiacetato de propilo, hidroxipropionato de etilo, hidroxipropionato de propilo, 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2,3-trihidroxipropano, 1,1,1-trimetilolpropano o pentaeritritol.

Los óxidos de fosfina adecuados como componente K contienen uno o más grupos alquilo, arilo o aralquilo con 1 - 30 átomos de C, que están unidos al fósforo. Los óxidos de fosfina preferidos tienen la fórmula general $R_3P=O$ en donde R es un grupo alquilo, arilo o aralquilo con 1 - 20 átomos de C. Los óxidos de fosfina adecuados son, por ejemplo, el óxido de trimetilfosfina, el óxido de tri(n-butil)fosfina, el óxido de tri(n-octil)fosfina, el óxido de trifenilfosfina, el óxido de metil dibencilfosfina y sus mezclas.

Además, los componentes adecuados K son compuestos de fósforo que pueden formar uno o más enlaces P-O por reacción con compuestos funcionales al OH (como el agua o los alcoholes). Por ejemplo, los compuestos de fósforo incluyen el sulfuro de fósforo (V), el tribromuro de fósforo, el tricloruro de fósforo y el triyoduro de fósforo. También se puede usar como componente K cualquier mezcla de los compuestos mencionados. Se prefiere especialmente el ácido fosfórico como componente K.

Agente de suspensión

El agente de suspensión usado, si lo hay, no contiene ningún grupo con funcionalidad H. Todos los disolventes polares-apróticos, débilmente polares-apróticos y no polares-apróticos, cada uno de los cuales no contiene grupos con funcionalidad H, son adecuados como agentes de suspensión que no tienen grupos con funcionalidad H. También se puede usar una mezcla de dos o más de estos agentes de suspensión que no tengan grupos con funcionalidad H. A modo de ejemplo, se pueden mencionar los siguientes disolventes apróticos polares: 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano (en adelante también denominado 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. El grupo de disolventes apróticos no polares y débilmente polares incluye, por ejemplo, éteres, como el dioxano, el éter dietílico, el metil tert-butil éter y el tetrahidrofurano, ésteres, como el acetato de etilo y el acetato de butilo, hidrocarburos, como el pentano, el n-hexano, el benceno y los derivados bencénicos alquilados (por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, como el metil tert-butil éter. Por ejemplo, pentano, n-hexano, benceno y derivados alquilados del benceno (por ejemplo, tolueno, xileno, etilbenceno) e hidrocarburos clorados, por ejemplo, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno y tetracloruro de carbono. Los agentes de suspensión preferidos que no tienen grupos con funcionalidad H son el 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano, la 1,3-dioxolan-2-ona, el tolueno, el xileno y el etilbenceno. Se usan el clorobenceno y el diclorobenceno y las mezclas de dos o más de estos agentes de suspensión, siendo especialmente preferidos el 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y el 1,3-dioxolan-2-ona o una mezcla de 4-metil-2-oxo-1,3-dioxolano y el 1,3-dioxolan-2-ona. Preferentemente, en la etapa (y), se añade entre el 2 % en peso y el 20 % en peso, más preferentemente entre el 5 % en peso y el 15 % en peso, y particularmente preferente entre el 7 % en peso y el 11 % en peso del agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, basándose en la suma de los componentes añadidos en la etapa (y).

Catalizadores DMC

Los catalizadores DMC para su uso en la homopolimerización de óxidos de alquileo son conocidos en principio en la técnica anterior (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). Los catalizadores 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 elevada y permiten la producción de polioles de carbonato de poliéter a concentraciones de catalizador muy bajas, por lo que generalmente ya no es necesaria la separación del catalizador del producto final. Un ejemplo típico son los catalizadores de alta actividad que se describen en el documento DMC EP-A 700 949 y que, además de un compuesto de cianuro metálico doble (por ejemplo, hexacianocobaltato(III) de zinc) y un ligando orgánico complejante (por ejemplo, tert-butanol), contienen también un poliéter con un peso molecular medio superior a 500 g/mol. Los catalizadores DMC se obtienen preferentemente cuando

(A) en la primera etapa, se hace reaccionar una solución acuosa de una sal metálica con la solución acuosa de una sal metálica de cianuro en presencia de uno o más ligandos orgánicos complejantes, por ejemplo, un éter o un alcohol,

(B) en donde en la segunda etapa se separa el sólido de la suspensión obtenida en (A) mediante técnicas conocidas (como centrifugación o filtración),

(C) en donde, dado el caso, en un tercer paso, el sólido aislado se lava con una solución acuosa de un ligando orgánico complejante (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior reaislamiento por filtración o centrifugación),

(D) el sólido obtenido se seca a continuación, dado el caso después de la pulverización, a temperaturas generalmente de 20 °C - 120 °C y a presiones generalmente de 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar),

y en donde en la primera etapa o inmediatamente después de la precipitación del compuesto de cianuro de doble metal (etapa (B)) se añaden uno o más ligandos complejantes orgánicos, preferentemente en exceso (en relación con el compuesto de cianuro de doble metal) y dado el caso otros componentes complejantes.

Los compuestos dobles de cianuro metálico contenidos en los catalizadores DMC son los productos de reacción de las sales metálicas solubles en agua y las sales de cianuro metálico solubles en agua. Por ejemplo, se mezclan una solución acuosa de cloruro de zinc (preferentemente en exceso con respecto a la sal de cianuro metálico tal como el hexacianocobaltato de potasio) y el hexacianocobaltato de potasio y, a continuación, se añade dimetoxietano (Glyme) o tert-butanol (preferentemente en exceso respecto al hexacianocobaltato de zinc) a la suspensión formada.

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



en la que

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

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

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

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

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



en la que

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

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

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

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

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



en la que

M se selecciona entre 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 si X = sulfato, carbonato u oxalato y

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

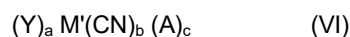
o las sales metálicas adecuadas tienen la fórmula general (V),



En la que

- 5 M se selecciona entre los cationes metálicos Mo^{6+} y W^{6+}
 X son uno o varios (es decir, diferentes) aniones, preferentemente un anión seleccionado del grupo de los haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;
 t es 3 si X = sulfato, carbonato u oxalato y
 10 t es 6 si X = haluro, hidróxido, carboxilato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato o nitrato,
 Ejemplos de sales metálicas adecuadas son el cloruro de zinc, el bromuro de zinc, el yoduro de zinc, el acetato de zinc, el acetilacetato de zinc, el benzoato de zinc, el nitrato de zinc, el sulfato ferroso, el bromuro ferroso, el cloruro férrico, el cloruro de cobalto (II), el tiocianato de cobalto (II), el cloruro de níquel (II) y el nitrato de níquel (II). También se pueden usar mezclas de diferentes sales metálicas.

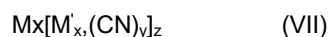
15 Las sales de cianuro metálico adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro metálico dobles tienen preferentemente la fórmula general (VI)



En la que

- 20 M' se selecciona entre uno o más cationes metálicos del grupo formado por 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 más cationes metálicos del grupo formado por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),
 25 Y se selecciona entre uno o más cationes metálicos del grupo formado por metales alcalinos (es decir, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+) y metales alcalinotérreos (es decir, Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),
 A se selecciona entre uno o más aniones del grupo formado por haluros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, azida, oxalato o nitrato; y
 30 a, b y c son números enteros, los valores de a, b y c se eligen de forma que la electroneutralidad de la sal de cianuro metálico esté dada; 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 el hexacianocobalato(III) de sodio, el hexacianocobalato(III) de potasio, el hexacianoferrato(II) de potasio, el hexacianoferrato(III) de potasio, el hexacianocobalato(III) de calcio y el hexacianocobalato(III) de litio.

35 Los compuestos de cianuro de doble metal preferidos en los catalizadores DMC son compuestos de la fórmula general (VII)



En donde M es como en la fórmula (II) a (V) y

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

40 x, x', y y z son números enteros y se eligen de tal forma que se dé la neutralidad de los electrones del compuesto de cianuro metálico doble.

Preferentemente

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

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

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

Ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble adecuados son el hexacianocobalato(III) de zinc, el hexacianoiridato(III) de zinc, el hexacianoferrato(III) de zinc y el hexacianocobalato(III) de cobalto(II). Otros ejemplos de compuestos de cianuro de doble metal adecuados se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento US-A 5 158 922 (columna 8, líneas 29 - 66). Se prefiere especialmente el hexacianocobalato(III) de zinc. Los ligandos complejos orgánicos añadidos durante la producción de catalizadores DMC se desvelan, por ejemplo, en los documentos US-A 5 158 922 (véase en particular la columna 6, líneas 9 a 65), US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086). Por ejemplo, los compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos, como el oxígeno, el nitrógeno, el fósforo o el azufre, que pueden formar complejos con el compuesto de cianuro de doble metal, se usan como ligandos de complejos orgánicos. Los ligandos orgánicos complejantes preferidos son alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y mezclas de los mismos. Los ligandos orgánicos complejantes particularmente preferidos son los éteres alifáticos (como el dimetoxietano), los alcoholes alifáticos solubles en agua (como el etanol, el isopropanol, el n-butanol, el iso-butanol, el sec-butanol, tert-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-buten-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos como grupos hidroxilos alifáticos (como el éter mono-tert-butílico de etilenglicol, el éter mono-tert-butílico de dietilenglicol, el éter mono-metil de tripropilenglicol y el metanol 3-metil-3-

oxetano). Los ligandos complejos orgánicos altamente preferidos se seleccionan entre uno o más compuestos del grupo que consiste en dimetoxietano, tert-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, éter mono-tert-butílico de etilenglicol y 3-metil-3-oxetano-metanol.

5 Opcionalmente, en la preparación de los catalizadores DMC, uno o más componente(s) complejante(s) de las clases de compuestos de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitán de polialquilenglicol, ésteres de glicidilo de polialquilenglicol, poliácridamida, poli(acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido acrílico-co-ácido málico), poliacrilonitrilo, polialquil acrilatos, polialquil metacrilatos, polivinil metil éter, polivinil etil éter, polivinil acetato, polivinil alcohol, poli-N-vinilpirrolidona, poli(N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol),
10 poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, iminas de polialquileño, copolímeros de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales, o ésteres de glicidilo, glucósidos, ésteres de ácidos carboxílicos de alcoholes polihídricos, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o iónicos de superficie o se usan compuestos tensioactivos.

15 Preferentemente, en la preparación de los catalizadores DMC, en el primer paso las soluciones acuosas de la sal metálica (por ejemplo cloruro de zinc), usado en exceso estequiométrico (al menos 50 % en moles) en relación con la sal de cianuro metálico (es decir, al menos una relación molar de sal metálica a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) se hacen reaccionar en presencia del ligando complejante orgánico (por ejemplo, tert.-butanol) para formar una suspensión que contenga el compuesto de cianuro
20 de doble metal (por ejemplo, hexacianocobaltato de zinc), agua, exceso de sal metálica y el ligando orgánico complejante.

El ligando orgánico complejante puede estar presente en la solución acuosa de la sal metálica y/o de la sal metálica de cianuro, o puede añadirse directamente a la suspensión obtenida tras la precipitación del compuesto doble de cianuro metálico. Se ha comprobado que es ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal metálica y de la sal
25 metálica de cianuro, y el ligando orgánico complejante con una agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en el primer paso se trata posteriormente con otro componente complejante. El componente complejante se usa preferentemente en una mezcla con agua y ligando complejante orgánico. Un procedimiento preferente para llevar a cabo el primer paso (es decir, la preparación de la suspensión) se lleva a cabo usando una boquilla mezcladora, particularmente preferente usando un dispersor de chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883 .
30

En el segundo paso (paso (B)), el sólido (es decir, el precursor del catalizador) se aísla de la suspensión mediante técnicas conocidas, tales como la centrifugación o la filtración.

35 En una forma de realización preferente, el sólido aislado se lava posteriormente con una solución acuosa del ligando orgánico complejante en un tercer paso (paso (C)) (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior reaislamiento por filtración o centrifugación). De este modo, por ejemplo, se pueden eliminar del catalizador los subproductos solubles en agua, tales como el cloruro de potasio. Preferentemente, la cantidad de ligando orgánico complejante en la solución acuosa de lavado está entre el 40 % y el 80 % en peso, basado en la solución total.
40

Opcionalmente, en el tercer paso, se añade otro componente complejante a la solución acuosa de lavado, preferentemente en un intervalo de entre el 0,5 % y el 5 % en peso, basado en la solución total.

Además, es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Preferentemente, en una primera etapa de lavado (C-1), el lavado se realiza con una solución acuosa del ligando del complejo orgánico (por ejemplo, mediante resuspensión y posterior reaislamiento por filtración o centrifugación) para eliminar así del catalizador, por ejemplo, los subproductos solubles en agua, tales como el cloruro de potasio. De manera particularmente preferente, la cantidad de ligando orgánico complejante en la solución acuosa de lavado está entre el 40 % y el 80 % en peso, basado en la solución total de la primera etapa de lavado. En las etapas de lavado adicionales (C-2), se repite la primera etapa de lavado una o varias veces, preferentemente de una a tres veces, o preferentemente se usa como solución de lavado una solución no acuosa, tal como una mezcla o una solución de ligando complejante orgánico y otro componente complejante (preferentemente en un intervalo de entre el 0,5 % y el 5 % en peso, basado en la cantidad total de solución de lavado de la etapa (C-2)), y el sólido se lava con ella una o varias veces, preferentemente de una a tres veces.
50
55

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

Un procedimiento preferente para aislar los catalizadores DMC de la suspensión mediante filtración, lavado de la torta de filtración y secado se describe en el documento WO-A 01/80994 .
60

Además de los catalizadores DMC preferentes a base de hexacianocobaltato de zinc ($Zn_3[Co(CN)_6]_2$), también se pueden usar para el procedimiento según la invención otros catalizadores de complejos metálicos a base de los metales zinc y/o cobalto conocidos por los expertos en la materia a partir de la técnica anterior para la copolimerización de epóxidos y dióxido de carbono. Esto incluye, en particular, los llamados catalizadores de glutarato de zinc (descritos, por ejemplo, en M. H. Chisholm et al., *Macromolecules* 2002, 35, 6494), los llamados catalizadores de diiminato de
65

zinc (descritos, por ejemplo, en S. D. Allen, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 14284), los denominados catalizadores de cobalto-saleno (descritos, por ejemplo, en los documentos US 7.304.172 B2, US 2012/0165549 A1) y complejos bimetálicos de zinc con ligandos macrocíclicos (descritos, por ejemplo, en M. R. Kember et al, Angew. Chem. int. ed., 2009, 48, 931).

En una primera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para separar constituyentes gaseosos disueltos en mezclas de reacción líquidas durante la copolimerización de óxido de alquileno y dióxido de carbono, caracterizado porque (η) la mezcla de reacción líquida tiene una presión de 5,0 bares a 100,0 bares (absolutos) antes de la expansión, llevándose a cabo las etapas posteriores del procedimiento en el orden indicado:

- (i) despresurización de la mezcla de reacción al menos en un 50 % de la presión aplicada,
- (ii) separación posterior de las gotas con la destrucción inicial de la espuma, y
- (iii) separación posterior de las burbujas con la segunda destrucción de la espuma, clarificando la fase líquida,

en donde las etapas de procedimiento (i) a (iii) se ejecutan una o más veces hasta que la mezcla de reacción resultante tenga una presión de 0,01 bares a < 5,00 bares (absolutos).

En una segunda forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la primera forma de realización, caracterizado porque la mezcla de reacción resultante de (η) tiene una presión de 0,01 bares - 2,50 bares (absoluta).

En una tercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según las formas de realización 1 o 2, caracterizado porque la mezcla de reacción tiene una temperatura en el intervalo de 60-150 °C antes de la expansión en el paso (i) del procedimiento.

En una cuarta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según cualquiera de las formas de realización 1 a 3, caracterizado porque en la etapa de procedimiento (ii) la separación de las gotas se lleva a cabo por medio de fuerzas centrífugas.

En una quinta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según cualquiera de las formas de realización 1 a 4, caracterizado porque se usa un ciclón en la etapa de procedimiento (ii).

En una sexta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la quinta forma de realización, caracterizado porque la mezcla de reacción sale del ciclón en el paso de procedimiento (ii) solo por gravedad.

En una séptima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según cualquiera de las formas de realización 1 a 6, caracterizado porque se usa un generador de coalescencia en la etapa de procedimiento (iii).

En una octava forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la séptima forma de realización, caracterizado porque el generador de coalescencia comprende al menos un elemento de tejido.

En una novena forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la octava forma de realización, caracterizado porque el elemento de tejido es un tejido de punto metálico.

En una décima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la octava o la novena formas de realización, caracterizado porque el elemento de tejido tiene una densidad de 600-1200 kg/m³, preferentemente 800-1200 kg/m³, más preferentemente 800-1050 kg/m³.

En una undécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de poliéteres de carbonato por adición de óxido de alquileno y dióxido de carbono a una sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC) o un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, en donde

(γ) el óxido de alquileno y el dióxido de carbono se añaden a la sustancia iniciadora con funcionalidad H en un reactor en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble o de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, con lo que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el poliol de carbonato de poliéter,

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

(η) seguido de la separación del CO₂ y, dado el caso, del óxido de alquileno residual disuelto, que comprende las etapas de procedimiento (i) - (iii) según una de las formas de 1 a 10.

En una duodécima forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la undécima forma de realización, caracterizado porque antes de la etapa (γ)

(α) se introduce en un reactor una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o un agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, dado el caso junto con el catalizador DMC o un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto,

(β), dado el caso para la activación de un catalizador DMC, se añade una cantidad parcial (basada en la cantidad total de óxido de alquileño usada en la activación y copolimerización) de óxido de alquileño a la mezcla resultante de la etapa (α), en donde esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileño puede tener lugar dado el caso en presencia de CO_2 , y en la que se espera entonces, en cada caso, el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la siguiente reacción química exotérmica y/o una caída de presión en el reactor, y en la que la etapa (β) para la activación también puede tener lugar varias veces.

En una decimotercera forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según la undécima o la duodécima formas de realización, caracterizado porque en la etapa (δ) en un reactor posterior la concentración de óxido de alquileño libre se reduce a < 500 ppm a la salida del reactor posterior.

En una decimocuarta forma de realización, la invención se refiere a un procedimiento según una cualquiera de las formas de realización 11 a 13, caracterizado porque en la etapa (δ), la mezcla de reacción se deja a una temperatura de 50°C a 150°C durante un tiempo de residencia de 1,0 a 20,0 horas antes de la etapa (η), y se añaden de 5 ppm a 100 ppm de un componente K a la mezcla resultante después de que haya transcurrido este tiempo de residencia.

Ejemplos

Ejemplo 1:

(γ) Adición de óxido de propileno y dióxido de carbono a una mezcla de glicerol y propilenglicol en presencia de un catalizador DMC en un recipiente agitado a 107°C y una presión de reacción de 74 bares fijada al principio, en la que el óxido de propileno, el dióxido de carbono y la mezcla de glicerol y propilenglicol se dosifican en continuo en el reactor.

El producto bruto obtenido es un poliéter carbonato poliál con un peso molecular de 2700 g/mol, una funcionalidad de 2,8 y un contenido del 20 % en peso de CO_2 incorporado. El producto bruto contiene además un 4 % en peso de CO_2 disuelto y un 7 % en peso de carbonato de propileno cíclico (cPC).

Como catalizador DMC, en la producción del producto crudo usado, se usó el catalizador DMC preparado según el Ejemplo 6 del documento WO 01/80994 A1.

(η) Etapa de procedimiento (i): Despresurización de la mezcla de reacción del paso (γ) de 74 bares a 1 bar (absoluto).

Etapa de procedimiento (ii): Se introduce en un separador de gotas la mezcla de fase líquida y gaseosa formada durante la despresurización de la mezcla de reacción. El separador de gotas usado es un ciclón con un volumen de 0,06 litros y una entrada tangencial del flujo bifásico. La parte inferior para descargar la fase líquida que contiene la espuma está construida de forma cónica. El ciclón tiene una salida en la zona superior para descargar la fase gaseosa separada. Para ajustar la temperatura, el ciclón está equipado con un calentador de camisa. El ciclón se coloca 2 metros por encima de un generador de coalescencia, de tal modo que el efluente del ciclón fluye a través del generador de coalescencia que va detrás, sin necesidad de una bomba. La temperatura de la mezcla que entra en el ciclón es de 80°C .

Etapa de procedimiento (iii): A continuación, se transfiere la mezcla a un generador de coalescencia para la separación de las burbujas. El generador de coalescencia es un recipiente cilíndrico horizontal con un diámetro $D = 56$ mm y un volumen de 0,6 litros. En la zona delantera del generador de coalescencia se instala un elemento de tejido (módulo de enrollamiento hecho de alambre, $D = 50$ mm, $L = 50$ mm, $D/L = 1$, Rhodius) con una densidad de 1000 kg/m^3 . Para la inspección visual de la separación de fases y la destrucción de la espuma, el generador de coalescencia está equipado con una mirilla en la zona posterior, mediante la cual se puede observar la zona de flujo detrás del elemento de tejido. Para el calentamiento, el generador de coalescencia está equipado con serpentines de medio tubo. La mezcla entra axialmente y fluye a través del elemento de tejido. La extracción de la fase gaseosa separada (hacia arriba) y de la fase líquida (hacia abajo) tiene lugar en la zona situada detrás del elemento de tejido. La temperatura de la mezcla al entrar en el generador de coalescencia es de 80°C y se calienta a 100°C en el generador de coalescencia.

El procedimiento se lleva a cabo de forma continua, con un caudal másico de producto bruto de 9 kg/h antes de la despresurización. A lo largo de 48 horas de funcionamiento continuo, no se aprecia ninguna fase de espuma y solo burbujas de gas aisladas en la cámara de antiespumación después del paso de proceso (iii), observando la zona de flujo detrás del elemento de tejido.

Ejemplo 2:

(γ) El producto bruto se fabrica como en el ejemplo 1.

(η) Etapa de procedimiento (i): Despresurización de la mezcla de reacción del paso (γ) desde 74 bares a 1 bar (absoluto).

Etapa de procedimiento (ii): Se introduce en un separador de gotas la mezcla de fase líquida y gaseosa formada durante la despresurización de la mezcla de reacción. El separador de gotas usado es un ciclón con un volumen de 0,06 litros y una entrada tangencial del flujo bifásico. La parte inferior para descargar la fase líquida que contiene la espuma está construida de forma cónica. El ciclón tiene una salida en la zona superior para descargar la fase gaseosa separada. Para ajustar la temperatura, el ciclón está equipado con un calentador de camisa. El ciclón se coloca 2 metros por encima de un generador de coalescencia, de modo que el efluente del ciclón fluye a través del generador de coalescencia sin necesidad de una bomba. La temperatura de la mezcla que entra en el ciclón es de 80 °C. Etapa de procedimiento (iii): A continuación, se transfiere la mezcla a un generador de coalescencia para la separación de las burbujas. El generador de coalescencia es un recipiente cilíndrico horizontal con un diámetro $D = 56$ mm y un volumen de 0,6 litros. En la zona delantera del generador de coalescencia se instala un elemento de tejido (módulo de enrollamiento hecho de alambre, $D = 30$ mm, $L = 30$ mm, $D/L = 1$, Rhodius) con una densidad de 1000 kg/m^3 . Para la inspección visual de la separación de fases y la destrucción de la espuma, el generador de coalescencia está equipado con una mirilla en la zona posterior, mediante la cual se puede observar la zona de flujo detrás del elemento de tejido. Para el calentamiento, el generador de coalescencia está equipado con serpentines de medio tubo. La mezcla entra axialmente y fluye a través del elemento de tejido. La extracción de la fase gaseosa separada (hacia arriba) y de la fase líquida (hacia abajo) tiene lugar en la zona situada detrás del elemento de tejido. La temperatura de la mezcla que entra en el generador de coalescencia es de 80 °C y se calienta a 100 °C en el generador de coalescencia mediante un calentador de camisa.

El procedimiento se lleva a cabo de forma continua, con un caudal másico del producto bruto de 9 kg/h antes de la despresurización. A lo largo de 48 horas de funcionamiento continuo, no se aprecia ninguna fase de espuma y solo burbujas de gas aisladas en la cámara de antiespumación después del paso de proceso (iii), observando la zona de flujo detrás del elemento de tejido.

Ejemplo 3:

(γ) El producto bruto se fabrica como en el ejemplo 1.

(η) Etapa de procedimiento (i): Despresurización de la mezcla de reacción del paso (γ) desde 74 bares a 1 bar (absoluto).

Etapa de procedimiento (ii): Se introduce en un separador de gotas la mezcla de fase líquida y gaseosa formada durante la despresurización de la mezcla de reacción. El separador de gotas usado es un ciclón con un volumen de 0,06 litros y una entrada tangencial del flujo bifásico. La parte inferior para descargar la fase líquida que contiene la espuma está construida de forma cónica. El ciclón tiene una salida en la zona superior para descargar la fase gaseosa separada. Para ajustar la temperatura, el ciclón está equipado con un calentador de camisa. El ciclón se coloca 2 metros por encima de un generador de coalescencia, de modo que el efluente del ciclón fluye a través del generador de coalescencia sin necesidad de una bomba. La temperatura de la mezcla que entra en el ciclón es de 80 °C. Etapa de procedimiento (iii): A continuación, se transfiere la mezcla a un generador de coalescencia para la separación de las burbujas. El generador de coalescencia es un recipiente cilíndrico horizontal con un diámetro $D = 56$ mm y un volumen de 0,6 litros. En la zona delantera del generador de coalescencia se instala un elemento de tejido (módulo de enrollamiento hecho de alambre, $D = 30$ mm, $L = 30$ mm, $D/L = 1$, Rhodius) con una densidad de 850 kg/m^3 . Para la inspección visual de la separación de fases y la destrucción de la espuma, el generador de coalescencia está equipado con una mirilla en la zona posterior, mediante la cual se puede observar la zona de flujo detrás del elemento de tejido. El generador de coalescencia está equipado con serpentines de medio tubo para el calentamiento. La mezcla entra axialmente y fluye a través del elemento de tejido. La extracción de la fase gaseosa separada (hacia arriba) y de la fase líquida (hacia abajo) tiene lugar en la zona situada detrás del elemento de tejido. La temperatura de la mezcla al entrar en el generador de coalescencia es de 80 °C y se calienta a 100 °C en el generador de coalescencia mediante un calentador de camisa.

El procedimiento se lleva a cabo de forma continua, con un flujo de masa del producto bruto de 9 kg/h antes de la despresurización. A lo largo de 48 horas de funcionamiento continuo, no se aprecia ninguna fase de espuma y solo burbujas de gas aisladas en la cámara de antiespumación después del paso de proceso (iii), observando la zona de flujo detrás del elemento de tejido.

Ejemplo 4:

(γ) El producto bruto se fabrica como en el ejemplo 1.

(η) Etapa de procedimiento (i): Despresurización de la mezcla de reacción del paso (γ) desde 74 bares a 1 bar (absoluto).

5 Etapa de procedimiento (ii): Se introduce en un separador de gotas la mezcla de fase líquida y gaseosa formada durante la despresurización de la mezcla de reacción. El separador de gotas usado es un ciclón con un volumen de 0,06 litros y una entrada tangencial del flujo bifásico. La parte inferior para descargar la fase líquida que contiene la espuma está construida de forma cónica. El ciclón tiene una salida en la zona superior para descargar la fase gaseosa separada. Para ajustar la temperatura, el ciclón está equipado con un calentador de camisa. El ciclón se coloca 2 metros por encima de un generador de coalescencia, de modo que el efluente del ciclón fluye a través del generador de coalescencia sin necesidad de una bomba. La temperatura de la mezcla que entra en el ciclón es de 80 °C. Etapa de procedimiento (iii): A continuación, se transfiere la mezcla a un generador de coalescencia para la separación de las burbujas. El generador de coalescencia es un recipiente cilíndrico horizontal con un diámetro de $D = 56$ mm y un volumen de 0,6 litros. En la zona delantera del generador de coalescencia se transfiere un elemento de tejido (elemento prensado de un solo hilo con un diámetro de hilo de 0,14 mm, $D = 30$ mm, $L = 30$ mm, $D/L = 1$, Rhodius) con una densidad de 1000 kg/m³. Para la inspección visual de la separación de fases y la destrucción de la espuma, el generador de coalescencia está equipado con una mirilla en la zona posterior, mediante la cual se puede observar la zona de flujo detrás del elemento de tejido. El generador de coalescencia está equipado con serpentines de medio tubo para el calentamiento. La mezcla entra axialmente y fluye a través del elemento de tejido. La extracción de la fase gaseosa separada (hacia arriba) y de la fase líquida (hacia abajo) tiene lugar en la zona situada detrás del elemento de tejido. La temperatura de la mezcla que entra en el generador de coalescencia es de 80 °C y se calienta a 100 °C en el generador de coalescencia mediante un calentador de camisa.

20 El proceso se lleva a cabo de forma continua, con un caudal másico del producto bruto de 9 kg/h antes de la despresurización. A lo largo de 48 horas de funcionamiento continuo, no se aprecia ninguna fase de espuma y solo burbujas de gas aisladas en la cámara de antiespumación después del paso de proceso (iii), observando la zona de flujo detrás del elemento de tejido.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de componentes gaseosos disueltos en mezclas de reacción líquidas en la copolimerización de óxido de alquileo y dióxido de carbono, **caracterizado porque**
 - (η) la mezcla de reacción líquida presenta una presión de 5,0 bares a 100,0 bares (absolutos) antes de la expansión, realizándose las etapas posteriores del procedimiento en el orden indicado:
 - (i) despresurización de la mezcla de reacción al menos en un 50 % de la presión aplicada,
 - (ii) separación posterior de las gotas con una primera destrucción de la espuma, y
 - (iii) posterior separación de las burbujas con una segunda destrucción de la espuma, con lo cual se clarifica la fase líquida,

en el que las etapas de procedimiento (i) a (iii) se llevan a cabo una o más veces hasta que la mezcla de reacción resultante tenga una presión de 0,01 bares a < 5,00 bares (absolutos).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de reacción resultante de (η) tiene una presión de 0,01 bares - 2,50 bares (absolutos).
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la mezcla de reacción presenta una temperatura en el intervalo de 60 °C - 150 °C antes de la expansión en la etapa de procedimiento (i).
4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa de procedimiento (ii) la separación de las gotas se lleva a cabo mediante fuerzas centrífugas.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se usa un ciclón en la etapa de procedimiento (ii).
6. Proceso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la mezcla de reacción sale del ciclón en la etapa de procedimiento (ii) solo por gravedad.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se usa un generador de coalescencia en la etapa de procedimiento (iii).
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** el generador de coalescencia contiene al menos un elemento de tejido.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el elemento de tejido es un tejido de punto metálico.
10. Procedimiento según las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** el elemento de tejido presenta una densidad de 600 kg/m³ - 1200 kg/m³, preferentemente de 800 kg/m³ - 1200 kg/m³, particularmente de manera preferente de 800 kg/m³ - 1050 kg/m³.
11. Proceso para la preparación de poliéteres carbonatados por medio de la adición de óxido de alquileo y dióxido de carbono a una sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble (DMC) o de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, en el que
 - (γ) se añaden en un reactor el óxido de alquileo y el dióxido de carbono a la sustancia iniciadora con funcionalidad H en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble o de un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto, con lo que se obtiene una mezcla de reacción que contiene el poliéter carbonato poliol,
 - (δ) dado el caso, la mezcla de reacción obtenida en la etapa (γ) permanece en el reactor o dado el caso se transfiere de forma continua a un reactor posterior, donde en cada caso el contenido de óxido de alquileo libre en la mezcla de reacción se reduce por medio de una reacción posterior, y
 - (η) a continuación de la separación del CO₂ y, dado el caso, del óxido de alquileo residual disuelto, que comprende las etapas de procedimiento (i) - (iii) según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** antes de la etapa (γ)
 - (α) se dispone en un reactor una cantidad parcial de sustancia iniciadora con funcionalidad H y/o un agente de suspensión que no tiene grupos con funcionalidad H, dado el caso junto con el catalizador DMC o un catalizador de complejo metálico a base de los metales zinc y/o cobalto,
 - (β), dado el caso para la activación de un catalizador DMC, se añade una cantidad parcial (basada en la cantidad total de óxido de alquileo usada en la activación y copolimerización) de óxido de alquileo a la mezcla resultante de la etapa (α), en donde esta adición de una cantidad parcial de óxido de alquileo puede tener lugar dado el caso en presencia de CO₂, y en donde se espera entonces, en cada caso, el pico de temperatura ("punto caliente") que se produce debido a la siguiente reacción química exotérmica y/o una caída de presión en el reactor, y en donde la etapa (β) para la activación también puede tener lugar varias veces.

13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** en la etapa (δ) en un reactor posterior la concentración de óxido de alquileo libre se reduce a < 500 ppm a la salida del reactor posterior.

- 5 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** en la etapa (δ) la mezcla de reacción se deja a una temperatura de 50 °C a 150 °C durante un tiempo de residencia de 1,0 a 20,0 horas antes de la etapa (η), y una vez transcurrido este tiempo de residencia, se añaden a la mezcla resultante de 5 ppm a 100 ppm de un componente K, siendo el componente K un compuesto que tiene al menos un enlace fósforo-oxígeno.

10