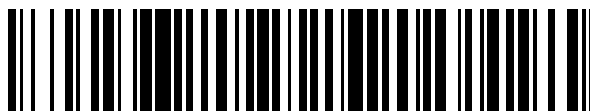


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 002**

51 Int. Cl.:

C08G 2/38 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

C08G 64/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2014 PCT/EP2014/061969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14198689**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2014 E 14728985 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 3008100**

54 Título: **Copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno**

30 Prioridad:

13.06.2013 EP 13171772

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS ERNST;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
LEITNER, WALTER;
VOGT, HENNING;
BARATH, GABOR y
KRAUTSCHICK, MARIO**

74 Agente/Representante:

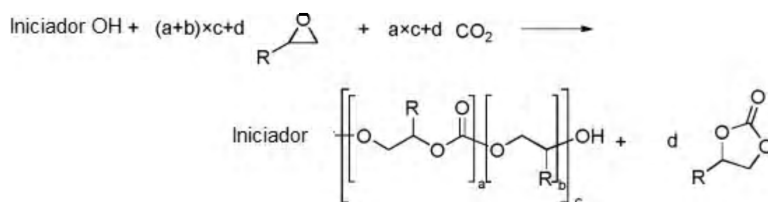
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 627 002 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).

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que comprenden la etapa de la polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad de Zerewitinoff. Además se refiere a copolímeros de bloque de polietercarbonato-polioximetileno que se pueden obtener mediante un procedimiento de este tipo así como a su uso para la preparación de polímeros de poliuretano.

La preparación de polietercarbonatos con al menos átomo de H con actividad Zerewitinoff se puede realizar mediante reacciones catalítica de óxidos de alquileo (epóxidos) y dióxido de carbono en presencia de sustancias iniciadoras ("iniciadores") con funcionalidad H y se investiga intensamente desde hace más de 40 años (por ejemplo, Inoue y col, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969). Esta reacción está representada esquemáticamente en el esquema (I), en la que R se refiere a un resto orgánico tal como alquilo, alquilarilo, arilquilo o arilo, que puede contener en cada caso también heteroátomos tales como por ejemplo O, S, Si, etc. y en la que a, b, c y d se refieren a un número entero y R se pueden diferenciar en distintas unidades de repetición y en la que el producto mostrado aquí en el esquema (I) para el polietercarbonato únicamente se debe entender de tal manera que se pueden encontrar en principio bloques con la estructura mostrada en el polietercarbonato obtenido, pero el orden, la cantidad y la longitud de los bloques así como la funcionalidad OH del iniciador puede variar y no está limitado al polietercarbonato mostrado en el esquema (I). Esta reacción (véase el esquema (I)) ecológicamente es muy ventajosa, ya que representa la conversión de un gas de efecto invernadero tal como CO₂ hasta dar un polímero. Como otro producto, en realidad producto secundario, se genera el carbonato cíclico mostrado en el esquema (I) (por ejemplo para R = CH₃ carbonato de propileno).



No se han descrito previamente copolímeros de bloques que contienen unidades de polioximetileno aparte de unidades de politercarbonato.

Este objetivo se ha conseguido de acuerdo con la invención mediante un procedimiento para la preparación de copolímeros de bloques de polietercarbonato-polióximetileno que comprenden la etapa de la polimerización de formaldehído, realizándose la polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad Zerewitinoff. En este sentido se obtiene un copolímero de bloques de polietercarbonato-polióximetileno.

Los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno obtenidos ofrecen una serie de ventajas con respecto a los polímeros monofuncionales, bifuncionales o de mayor funcionalidad existentes. Así se pueden controlar de forma específica determinadas propiedades físicas tales como temperaturas de transición vítrea, intervalos de fusión y/o viscosidades a través de la longitud de los bloques de polioximetileno y de los bloques de polietercarbonato, su longitud respectiva en relación entre sí, así como la composición de los bloques de

polietercarbonato, en particular su contenido en carbonato.

Con respecto a homopolímeros de polioximetileno del mismo peso molecular, la cristalinidad parcial en los copolímeros de bloques polietercarbonato-polioximetileno de acuerdo con la invención típicamente está disminuida, lo que conduce habitualmente asimismo a una reducción de temperatura de transición vítrea, puntos de fusión y/o viscosidad. La presencia de los bloques de polietercarbonato conduce además típicamente a un aumento de la estabilidad química y térmica. La estabilidad térmica se puede caracterizar por ejemplo por la temperatura de descomposición y/o la pérdida relativa de peso dependiente de la temperatura. Esto se puede realizar por ejemplo a través de análisis termogravimétrico (TGA), tal como se describe en la parte experimental. Así, por ejemplo, una mayor temperatura de descomposición y/o una menor pérdida de peso durante el calentamiento hasta una determinada temperatura o polímeros térmicamente más estables en un determinado intervalo de temperaturas.

Los homopolímeros de polioximetileno están limitados típicamente a una funcionalidad $F \leq 2$. Gracias al empleo de polietercarbonatos con una funcionalidad de $F \geq 2$ (por ejemplo > 3) es posible, a diferencia de esto, la obtención de copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno con una funcionalidad $F \geq 2$.

Frente a los bloques de poliéter con el mismo peso molecular, los bloques de polietercarbonato ofrecen la ventaja de que está reducida la parte de unidades de polioxialquileo que se preparan a partir de los correspondientes óxidos de alquileo en la parte de carbonato. Esta sustitución de constituyentes de óxido de alquileo por dióxido de carbono conduce, por un lado, a un balance de energía ventajoso y, por otro, una mayor parte de materias primas renovables en el producto. La incorporación de formaldehído en forma de unidades de polioximetileno conduce a una reducción adicional de la parte de óxido de alquileo, lo que conduce a una mejora adicional del balance energético de producto. Ya que el formaldehído se puede obtener de materias primas renovables tales como por ejemplo biometanol o CO_2 , por ello se puede aumentar la parte de materias primas renovables en el producto.

Los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno (denominados en el marco de la invención también de forma intercambiable copolímeros de bloques de polioximetileno-poliétercarbonato) en el sentido de la invención indican compuestos poliméricos que contienen al menos un bloque de polioximetileno así como al menos un bloque de polietercarbonato.

Un bloque de polioximetileno en el sentido de la invención indica una unidad estructural $(\text{CH}_2\text{O})_x$ polimérica con $x \geq 1$ que contiene al menos un grupo CH_2 unido a dos átomos de oxígeno que está unido a través de al menos uno de los átomos de oxígeno con otros grupos metileno u otras estructuras poliméricas. Preferentemente, los bloques de polioximetileno $(\text{CH}_2\text{O})_x$ contienen como promedio $x \geq 1$ y $x \leq 500$, más preferentemente, promedio $x \geq 1,1$ y $x \leq 150$ y de forma particularmente preferente, promedio $x \geq 1,5$ y $x \leq 50$ unidades de oximetileno.

Un bloque de polietercarbonato en el sentido de la invención indica una unidad estructural polimérica - $\text{O}[(\text{C}_2\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{O})_x(\text{CO}_2)(\text{C}_2\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{O})_y]_z$, con $x \geq 1$, $y \geq 0$ y $z \geq 1$, en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre sí pueden ser hidrógeno, un resto alquilo o arilo que contiene dado el caso heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y que se pueden diferenciar en las distintas unidades de repetición. El término "alquilo" comprende en general en el contexto de toda la invención sustituyentes del grupo de *n*-alquilo tales como metilo, etilo o propilo, alquilo ramificado y/o cicloalquilo. El término "arilo" comprende en general en el contexto de toda la invención sustituyentes del grupo sustituyentes de carbo- o heteroarilo mononucleares tales como fenilo y/o sustituyentes de carbo- o heteroarilo polinucleares que pueden estar sustituidos dado el caso con otros grupos alquilo y/o heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo. Los restos R^1 , R^2 , R^3 y/o R^4 pueden estar enlazados dentro de una unidad de repetición entre sí de tal manera que configuren estructuras cíclicas, tales como, por ejemplo un resto cicloalquilo que está incorporado en la cadena del polímero a través de dos átomos de carbono adyacentes.

Pueden estar unidos entre sí distintos bloques de polioximetileno y/o polietercarbonato directa o indirectamente a través de espaciadores. Como espaciadores pueden estar presentes por ejemplo 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, hexametilendiol, ácido 4-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxipentanoico, ácido 6-hidrohexanoico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido glutárico, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, glicerina, aceite de ricino, pentaeritritol o sorbitol en su forma en cada caso desprotonada.

Se puede emplear formaldehído en estado gaseoso, dado el caso, como mezcla con gases inertes tales como por ejemplo nitrógeno o argón o como mezcla con dióxido de carbono gaseoso, súper crítico o líquido o como solución de formaldehído. En el caso de las soluciones de formaldehído se puede tratar de soluciones acuosas de formaldehído con un contenido de formaldehído entre 1 % en peso y 37 % en peso que pueden contener dado el caso hasta el 15 % en peso de metanol como estabilizante. Como alternativa se pueden emplear soluciones de formaldehído en disolventes orgánicos polares tales como por ejemplo metanol o alcoholes mono- o polihidroxílicos superiores, 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí con agua y/u otros disolventes. La presencia de otras sustancias en solución también queda incluida. Se prefiere el empleo de mezclas de formaldehído gaseoso con argón, nitrógeno o dióxido de carbono. Asimismo se prefiere el empleo de soluciones de formaldehído en disolventes orgánicos polares apróticos, tales como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida

(DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí y/u otros disolventes.

Como alternativa se puede generar formaldehído *in situ* a partir de una fuente adecuada de formaldehído. Se pueden emplear como fuente de formaldehído sustancias que contienen formaldehído unido químicamente, habitualmente en forma de grupos oximetileno y que en condiciones adecuadas están en disposición de liberar formaldehído. Las condiciones adecuadas para la liberación pueden incluir, por ejemplo temperaturas elevadas y/o el empleo de catalizadores y/o la presencia de ácidos, bases u otros reactivos que conducen a la liberación de formaldehído monomérico. Son fuentes preferentes de formaldehído 1,3,5-trioxano paraformaldehído, polioximetileno (POM) de alto peso molecular, dimetilacetal, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxano y/o 1,3-dioxepano, se prefieren en particular 1,3,5-trioxano y paraformaldehído.

En el caso de los polietercarbonatos se trata, en el sentido de la invención, de compuestos oligoméricos o poliméricos monofuncionales, bifuncionales o de mayor funcionalidad que pueden estar estructurados, por ejemplo, a partir de epóxidos y dióxido de carbono como sustancias de partida y que contienen unidades estructurales -O[(C₂R¹R²R³R⁴O)_x(CO₂)(C₂R¹R²R³R⁴O)_y]_z-, en la que $x \geq 1$, $y \geq 0$ y $z \geq 1$ y R¹, R², R³ y R⁴ independientemente entre sí pueden ser hidrógeno, un resto alquilo o arilo que contiene dado el caso heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y se pueden diferenciar en distintas unidades de repetición. Los restos R¹, R², R³ y/o R⁴ dado el caso pueden estar enlazados entre sí de tal manera que configuran estructuras cíclicas, tales como por ejemplo un resto cicloalquilo que está incorporado en la cadena de polímero a través de dos átomos de carbono adyacentes. Los polietercarbonatos en el sentido de la invención pueden contener aparte de las unidades estructurales -O[(C₂R¹R²R³R⁴O)_x(CO₂)(C₂R¹R²R³R⁴O)_y]_z- otras unidades estructurales que se han empleado como compuestos iniciadores en la preparación de los polietercarbonatos. Tales otras unidades estructurales son, por ejemplo, alcoholes bifuncionales o de mayor funcionalidad tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, hexametildioliol, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, aceite de ricino, pentaeritritol o sorbitol, ácidos di- o policarboxílicos tales como ácido maleico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido 4-hidroxibutírico, ácido 4-hidroxipentanoico, ácido 6-hidroxihexanoico, así como poliéteres terminados con OH tales como polietilenglicol, polipropilenglicol, dado el caso en su forma en cada caso desprotonada. Preferentemente se preparan los polietercarbonatos a partir de las sustancias de partida compuesto iniciador, epóxido y dióxido de carbono.

La funcionalidad de los polietercarbonatos se establece a través de grupos funcionales terminales o dispuestos a lo largo de la cadena de polímero, que contienen heteroátomos desprotonables, tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino, grupos ácido carboxílico o derivados de ácido carboxílico tales como por ejemplo amidas.

Como disolventes se pueden emplear por ejemplo agua, metanol o alcoholes mono- o polihidroxílicos superiores, disolventes orgánicos no polares tales como por ejemplo alcanos lineales o ramificados o mezclas de alcanos, tolueno, los distintos isómeros de xileno o mezclas de los mismos, mesitileno, compuestos aromáticos mono- o polihalogenados o alcanos, tales como por ejemplo, clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, dicloroetano o tetracloroetano, éteres de cadena abierta o cíclicos tales como, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF) o *tert*-butiléter de metilo (MTBE), ésteres de cadena abierta o cíclicos o disolventes apróticos polares tales como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí con agua y/u otros disolventes. También es posible el empleo de dióxido de carbono líquido o súper crítico como disolvente en sustancia pura o como mezcla con uno de los disolventes que se han mencionado anteriormente. Se prefieren éteres de cadena abierta o cíclicos tales como por ejemplo tetrahidrofurano (THF), o *tert*-butiléter de metilo (MTBE), compuestos aromáticos mono- o policlorados o alcanos tales como por ejemplo clorobenceno, diclorobenceno, diclorometano, dicloroetano, tetracloroetano, ésteres de cadena abierta o cíclicos, disolventes apróticos polares tales como por ejemplo 1,4-dioxano, acetonitrilo, *N,N'*-dimetilformamida (DMF), *N,N*-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido (DMSO), carbonatos cíclicos, por ejemplo, carbonato de etileno o carbonato de propileno, *N*-metilpirrolidona (NMP), sulfolano, tetrametilurea, *N,N'*-dimetiletilenurea o mezclas de los mismos entre sí y/u otros disolventes así como dióxido de carbono líquido o súper crítico. Se prefiere en particular la reacción en ausencia de disolventes.

La reacción se realiza mediante polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad de Zerewitinoff. Preferentemente, el polietercarbonato presenta al menos dos átomos de H con actividad Zerewitinoff. Son ejemplos de átomos de H con actividad Zerewitinoff en grupos OH-, SH-, amino primarios o secundarios. Se denomina el hidrógeno unido a N, O o S hidrógeno con actividad Zerewitinoff (o "hidrógeno activo") cuando según un procedimiento hallado por Zerewitinoff mediante reacción con yoduro de metilmagnesio proporciona metano.

La reacción se puede llevar a cabo en un procedimiento discontinuo, en un procedimiento semi-discontinuo o en un procedimiento continuo. En el procedimiento semi-discontinuo preferente se dispone un polietercarbonato, dado el caso mezclado con un catalizador y/o un disolvente y se dosifica formaldehído o la fuente de formaldehído en sustancia puro como gas o líquido o en solución a la reacción. La cantidad dosificada de formaldehído o de

equivalentes de formaldehído contenidos en la fuente de formaldehído se selecciona de tal manera que se consigue el peso molecular deseado.

En un procedimiento continuo alternativo asimismo preferente se dispone un polietercarbonato, dado el caso mezclado con un catalizador y/o un disolvente y se dosifica formaldehído o la fuente de formaldehído en sustancia pura como gas o líquido o en solución a la reacción. Al alcanzar el máximo nivel de llenado de reactor se retira de forma continua una cantidad parcial de la mezcla de reacción, mientras que se dosifica de forma continua polietercarbonato y dado el caso catalizador y/o un disolvente, así como formaldehído o la fuente de formaldehído en sustancia pura como gas o líquido o en solución a la reacción. Las relaciones de cantidades entre la cantidad dosificada de forma continua de polietercarbonato y de formaldehído o equivalentes de formaldehído contenidos en la fuente de formaldehído se seleccionan de tal manera que se consigue el peso molecular deseado.

La reacción se lleva a cabo por ejemplo a una temperatura entre 20 y 200 °C, preferentemente entre 20 y 120 °C y de forma particularmente preferente entre 40 y 120 °C. En el caso del uso de una fuente de formaldehído que contiene formaldehído unido químicamente, la temperatura de reacción se encuentra por encima de la temperatura necesaria en las condiciones dadas para la liberación de formaldehído o su incorporación en forma de unidades de oximetileno. En caso de presencia de catalizadores adecuados que aceleran la liberación de formaldehído o su incorporación, la temperatura de reacción se puede encontrar por debajo de la temperatura adecuada para la liberación no catalizada de formaldehído o su incorporación. Dado el caso, los catalizadores para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de acuerdo con la invención pueden actuar asimismo como catalizadores para la liberación de formaldehído o su incorporación en forma de unidades de oximetileno.

La presión durante la polimerización de formaldehído o el equivalente de formaldehído en presencia del polietercarbonato por norma general asciende a de 1 a 200 bar. En el caso del uso de formaldehído gaseoso, la presión asciende preferentemente a de 3 a 100 bar, de forma particularmente preferente de 5 a 50 bar.

El tiempo de reacción para la polimerización asciende, por ejemplo, a de 0,05 a 120 horas, preferentemente de 0,5 a 48 horas, de forma particularmente preferente de 1 a 24 horas. Se considera el tiempo de reacción el intervalo de tiempo durante el cual el formaldehído y el polietercarbonato así como dado el caso catalizador a la temperatura de reacción se encuentran en contacto directo. En particular, en el caso de la realización en el procedimiento semi-discontinuo, tal como por ejemplo en la alimentación de formaldehído gaseoso a la mezcla de reacción, el tiempo de reacción se rige según la cantidad necesaria para alcanzar el peso molecular deseado de formaldehído dosificado o equivalentes de formaldehído dosificados.

A continuación se describen formas de realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Se pueden combinar de forma discrecional entre sí, siempre que no resulte inequívocamente lo contrario a partir del contexto.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la polimerización de formaldehído además en presencia de un catalizador. Preferentemente, el catalizador está seleccionado del grupo de los catalizadores básicos y/o de los catalizadores de ácido de Lewis. Como catalizador se emplean compuestos que catalizan la polimerización de formaldehído. Se prefieren en particular catalizadores de ácido de Lewis.

Son ejemplos de catalizadores básicos aminas básicas terciarias o aromáticas tales como, por ejemplo, trietilamina así como otras trialkilaminas, piridina así como derivados de piridina mono- o polisustituidos, *N*-alquil- o *N*-aril-imidazol, 1,4,-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), 4-(dimetilamino)-piridina (DMAP), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD).

Los catalizadores de ácido de Lewis contienen como centro de ácido de Lewis uno o varios átomos de metal insaturados de forma coordinativa tales como, por ejemplo, metales del grupo IIIa, IVa o Va, por ejemplo boro, aluminio, estaño, antimonio o bismuto, metales del grupo IIb y IVb, por ejemplo, escandio, itrio, lantano, titanio, circonio o hafnio, así como metales de la serie de las lantánidos, vanadio, molibdeno, tungsteno, metales del grupo VIIIb, IXb o Xb, en particular hierro, cobalto, níquel, rodio, iridio, paladio, platino, cobre o cinc. El centro de ácido de Lewis insaturado de forma coordinativa se caracteriza por que se pueden unir al mismo moléculas nucleófilas. El centro de ácido de Lewis insaturado de forma coordinativa ya puede estar presente en el compuesto empleado como catalizador o se forma en la mezcla de reacción, por ejemplo, mediante escisión de una molécula nucleófila débilmente unida. Se prefieren muy en particular catalizadores de ácido de Lewis que contienen como centro de ácido de Lewis uno o varios átomos de cinc, estaño y molibdeno, tales por ejemplo di-2-etilhexanoato de cinc, dilaurato de dibutilestaño (DBTL), óxido de dibutilestaño, di-2-etilhexanoato de estaño o molibdato de litio. Asimismo se prefieren muy en particular catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC) que contienen cinc y cobalto como centros de ácido de Lewis.

El catalizador se emplea habitualmente en una relación molar 1:10000 a 10:1, preferentemente 1:1000 a 1:1, de forma particularmente preferente 1:1000 a 1:10 con respecto a los grupos funcionales contenidos en el polietercarbonato.

Además es posible que la polimerización de formaldehído se realice en presencia de un catalizador que sea idéntico al catalizador que se usa para la preparación del polietercarbonato. En una forma de realización especial, el

catalizador usado para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno es idéntico al catalizador de DMC usado para la preparación de los polietercarbonatos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, las unidades de polioximetileno están enlazadas directa o indirectamente a través de uno o varios co-monómeros o espaciadores con los polietercarbonatos. También es posible un enlazador de varias unidades de polioximetileno entre sí a través de uno o varios co-monómeros. Por tanto, en otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la polimerización se realiza además en presencia de un co-monómero. Como co-monómeros se pueden emplear, por ejemplo, éteres cíclicos, en particular epóxidos tales como por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de ciclohexeno u óxido de estireno, oxetano, THF, dioxano, acetales cíclicos tales como por ejemplo 1,3-dioxolano o 1,3-dioxepano, ésteres cíclicos tales como por ejemplo γ -butirolactona, γ -valerolactona, ε -caprolactona o anhídridos de ácidos cíclicos tales como por ejemplo anhídrido ácido de maleico o anhídrido de ácido ftálico o mezclas de dos o varios de los co-monómeros que se han mencionado anteriormente en una composición discrecional. Son co-monómeros preferentes, epóxidos, acetales cíclicos y ésteres cíclicos, son co-monómeros particularmente preferentes óxido de etileno, óxido de propileno, 1,3-dioxolano, 1,3-dioxepano y ε -caprolactona.

La dosificación de los co-monómeros se puede realizar en sustancia pura o en solución. En una forma de realización alternativa, la dosificación de los co-monómeros se realiza en mezcla con formaldehído o la fuente de formaldehído. La dosificación de los co-monómeros se puede realizar antes de la dosificación, en paralelo a la dosificación o después de la dosificación de formaldehído o la fuente de formaldehído.

En una forma de realización especial, los co-monómeros son al menos en parte idénticos a los epóxidos usados para la preparación de los polietercarbonatos.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se introduce el formaldehído como formaldehído gaseoso en el recipiente de reacción.

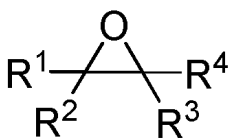
En una forma de realización especial, el polietercarbonato usado para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno se prepara mediante reacción de un compuesto iniciador que presenta átomos de hidrógeno activos con dióxido de carbono y con al menos un epóxido (óxido de alquileo), llevándose a cabo la reacción en presencia de un catalizador de cianuro o metálico doble (catalizador de DMC) y no experimentando preferentemente el producto en bruto de esta reacción purificación adicional alguna a excepción de una posible etapa de destilación.

Como compuestos iniciadores que presentan átomos de hidrógeno activos para la preparación de los polietercarbonatos (denominados también sustancia iniciadora con funcionalidad H) se emplean preferentemente compuestos con pesos moleculares (promedio en número) de ≥ 18 g/mol a ≤ 2000 g/mol, preferentemente ≥ 62 g/mol a ≤ 2000 g/mol y con una cantidad de grupos hidroxilo por molécula de ≥ 1 a ≤ 8 , preferentemente ≥ 2 a ≤ 4 . Son ejemplos de esto etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, glicerina, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, azúcar de caña, almidón degradado y/o agua.

De forma particularmente preferente se emplean como sustancias iniciadoras con funcionalidad H (compuestos iniciadores) compuestos con pesos moleculares promedios en número de ≥ 450 g/mol a ≤ 2000 g/mol o una mezcla de a) compuestos con pesos moleculares promedios en número de ≥ 62 g/mol a ≤ 450 g/mol (denominados en lo sucesivo también "compuestos iniciadores de bajo peso molecular") y b) compuestos con pesos moleculares promedios en número de ≥ 450 g/mol a ≤ 2000 g/mol (denominados en lo sucesivo también "polioles iniciadores") que contienen preferentemente en cada caso > 1 a ≤ 8 , preferentemente ≥ 2 a ≤ 5 grupos hidroxilo.

Son ejemplos de compuestos iniciadores de bajo peso molecular etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, hexametilenglicol, bisfenol A, bisfenol F, trimetilolpropano, glicerina, aceite de ricino, pentaeritritol, sorbitol, azúcar de caña. Son ejemplos de polioles iniciadores por ejemplo polioles de poliéter que se han preparado por ejemplo a partir de los compuestos iniciadores de bajo peso molecular que se han mencionado anteriormente y epóxidos o polioles de poli(oxialquilen)carbonato que se han preparado por ejemplo a partir de los compuestos iniciadores que se han mencionado anteriormente, epóxidos y CO_2 , presentando estos polioles iniciadores en cada caso pesos moleculares promedios en número de ≥ 450 g/mol a ≤ 2000 g/mol.

Como epóxido (óxido de alquileo) se emplean para la preparación de los polietercarbonatos compuestos de Fórmula general (I):



(I)

en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se refieren independientemente entre sí a hidrógeno o un resto alquilo o arilo que contiene dado el caso heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y que pueden estar dado el caso enlazados entre sí de tal manera que configuran estructuras cíclicas tales como por ejemplo un óxido de cicloalquileo.

Es posible que se puedan emplear también mezclas de distintos epóxidos en el procedimiento de acuerdo con la invención siempre que los constituyentes de la mezcla de epóxidos se incluyan en su totalidad en la fórmula general (I). En el caso del uso de mezclas de distintos epóxidos también es posible modificar la relación de mezcla de los epóxidos durante la dosificación paso a paso o de forma continua. En general se pueden emplear para el procedimiento de acuerdo con la invención epóxidos con 2-24 átomos de carbono. En el caso de los óxidos de alquileo con 2-24 átomos de carbono se trata, por ejemplo, de uno o varios compuestos seleccionados del grupo compuesto por óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 1-hepteno, óxido de 1-octeno, óxido de 1-noneno, óxido de 1-deceno, óxido de 1-undeceno, óxido de 1-dodeceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno, monóxido de butadieno, monóxido de isopreno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de ciclohepteno, óxido de cicloocteno, óxido de estireno, óxido de metilestireno, óxido de pineno, grasas mono- o poli-epoxiladas como mono- di- y triglicéridos, ácidos grasos epoxidados, ésteres C1-C24 de ácidos grasos epoxidados, epiclorhidrina, glicidol y derivados de glicidol tales como, por ejemplo, éter de metilglicidilo, éter de etilglicidilo, éter de 2-etilhexilglicidilo, éter de alilglicidilo, éter de fenilglicidilo, metacrilato de glicidilo así como alquiloxisilanos con funcionalidad epóxido tales como por ejemplo 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano, 3-glicidiloxipropiltripropoxisilano, 3-glicidiloxipropil-metil-dimetoxisilano, 3-glicidiloxipropil-etildietoxisilano y 3-glicidiloxipropiltrisopropoxisilano. Preferentemente, el epóxido de la fórmula general (I) es un epóxido terminal, en la que R^1 , R^2 y R^3 se refieren a hidrógeno y R^4 puede ser hidrógeno, un resto alquilo o arilo que contienen en el caso heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre o fósforo y se pueden diferenciar en distintas unidades de repetición. De forma particularmente se emplean como óxidos de alquileo $\geq 0\%$ en peso a $\leq 30\%$ en peso (en relación con la cantidad total del epóxido (I) empleado) de óxido de etileno y/o $\geq 30\%$ en peso a $\leq 100\%$ en peso (en relación con la cantidad total del epóxido (I) empleado) de óxido de propileno, de forma particularmente preferente óxido de propileno puro.

Los catalizadores de cianuro metálico doble (catalizadores de DMC) adecuados para la preparación de los polietercarbonatos se conocen en principio por el estado de la técnica (véase 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 de DMC que están descritos por ejemplo en los documentos US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-A 743 093, EP-A 761708, WO 97/40086, WO 98/16310 y WO 00/47649 poseen una actividad muy alta en la homopolimerización de epóxidos y posibilitan la preparación de poliéteres con concentraciones muy reducidas de catalizador (25 ppm o menos), de tal manera que ya no es necesario una separación en general del catalizador del producto final. Un ejemplo típico son los catalizadores de DMC con alta actividad descritos en el documento EP-A 700 949 que, aparte de un compuesto de cianuro metálico doble (por ejemplo hexaciano cobaltado de cinc (III)) y un ligando de complejo orgánico (por ejemplo *tert*-butanol), también contienen un poliéter con un peso molecular promedio en número mayor de 500 g/mol.

También es posible emplear los catalizadores de DMC alcalinos desvelados en la solicitud EP 10163170.3.

Las sales de metal sin cianuro adecuadas para la preparación de los compuestos de cianuro metálico doble poseen preferentemente la fórmula general (II)



en la que

M está seleccionado de los cationes de metal Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Sn^{2+} , Ob^{2+} y Cu^{2+} , se prefiere M Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} o Ni^{2+} ,

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

n = 1, cuando x = sulfato, carbonato u oxalato y

n = 2, cuando x = halogenuro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, o nitrato o las sales de metal sin cianuro adecuadas poseen la fórmula general (III),



5 en la que

M está seleccionado de los cationes de metal Fe^{3+} , Al^{3+} y Cr^{3+} ,

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

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

r = 1, cuando X = halogenuro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato;

o las sales de metal sin cianuro adecuadas poseen la fórmula general (IV)



en la que

15 M está seleccionado de los cationes de metal Mo^{4+} , V^{4+} y W^{4+}

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

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

20 s = 4, cuando X = halogenuro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato;

o las sales de metal sin cianuro adecuadas poseen la fórmula general (V)



en la que

M está seleccionado de los cationes de metal Mo^{6+} y W^{6+}

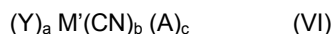
25 X indica uno o varios aniones (es decir distintos), preferentemente un anión seleccionado del grupo de los halogenuros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato y nitrato;

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

t = 6, cuando X = halogenuro, hidróxido, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato o nitrato.

30 Son ejemplos de sales de metal sin cianuro adecuadas cloruro de cinc, bromuro de cinc, yoduro de cinc, acetato de cinc, acetilacetato de cinc, benzoato de cinc, nitrato de cinc, sulfato de hierro (II), bromuro de hierro (II), cloruro de hierro (II), cloruro de cobalto (II), tiocianato de cobalto (II), cloruro de níquel (II) y nitrato de níquel (II). Se pueden emplear mezclas de distintas sales de metal.

35 Para las sales de cianuro de metal adecuadas para la preparación de los compuestos metálico doble de cianuro poseen preferentemente la fórmula general (VI)



en la que

40 M' está seleccionado de uno o varios cationes de metal de grupo compuesto 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 varios cationes del metal del grupo compuesto por Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) y Ni(II),

Y está seleccionado de uno o varios cationes de metal del grupo compuesto por metal alcalino (es decir Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) y metal alcalinotérreo (es decir, Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),

A está seleccionado de uno o varios aniones del grupo compuesto por halogenuros (es decir, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro), hidróxido, sulfato, carbonato, cianato, tiocianato, isocianato, isotiocianato, carboxilato, oxalato o nitrato y

- 5 a, b, y c son números enteros, estando seleccionados los valores para a, b, y c de tal manera que se da la electroneutralidad de la sal de cianuro metálico; a es preferentemente 1, 2, 3 o 4, b es preferentemente 4, 5, o 6; c posee preferentemente el valor 0.

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

- 10 Son compuestos de cianuro metálico doble preferentes que están contenidos en los catalizadores de DMC de acuerdo con la invención compuesto de fórmula general (VII)



en la que M está definido como la fórmula (II) a (V) y

M' está definido como la fórmula (VI), y

- 15 X, x' y y z son números enteros y están seleccionados de tal manera que se da la electroneutralidad de los compuestos de cianuro metálico doble.

Preferentemente

$$x = 3, x' = 1, y = 6 \text{ y } z = 2,$$

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

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

- 20 Son ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble adecuados hexacianocobaltato de cinc (III), hexacianoiridato de cinc (III), hexacianoferrato de cinc (III) y hexacianocobaltato (III) de cobalto (II). Se pueden obtener otros ejemplos de compuestos de cianuro metálico doble adecuados por ejemplo del documento US 5 158 922 (columna 8, líneas 29 – 66). De forma particularmente preferente se usa hexacianocobaltato de cinc (III).

- 25 Los ligandos de complejo orgánicos añadidos durante la preparación de los catalizadores de DMC se desvelan por ejemplo en el documento US 5 158 922 (véase en particular columna 6, líneas 9 a 65), US 3 404 109, US 3 829 505, US 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP 4 145 123, US 5 470 813, EP-A 743 093 y WO-A 97/40086. Por ejemplo, se emplean como ligandos de complejo orgánicos compuestos orgánicos solubles en agua con heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre que pueden formar complejos con el compuesto del cianuro metálico doble. Son ligandos de complejo orgánicos preferentes alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, amidas, ureas, nitrilos, sulfuros y sus mezclas. Son ligandos de complejo orgánicos particularmente preferentes éteres alifáticos (tales como dimetoxietano), alcoholes alifáticos solubles en agua (tales como etanol, isopropanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol y 2-metil-3-butin-2-ol), compuestos que contienen tanto grupos éter alifáticos o cicloalifáticos, grupos hidroxilo alifáticos (tales como por ejemplo, mono-*terc*-butiléter de etilenglicol, mono-*terc*-butiléter de dietilenglicol, mono-metiléter de tripropilenglicol y 3-metil-3-oxetan-metanol). Los ligandos de complejo orgánicos extremadamente preferentes están seleccionados de uno o
- 30 varios compuestos del grupo compuesto por dimetoxietano, *terc*-butanol, 2-metil-3-buten-2-ol, 2-metil-3-butin-2-ol, mono-*terc*-butiléter de etilenglicol y 3-metil-3-oxetan-metanol.
- 35

- Opcionalmente en la preparación de los catalizadores de DMC se emplea uno o varios componentes complejantes de las clases de compuestos de los poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de sorbitano de polialquilenglicol, éteres de glicidilo de polialquilenglicol, poli(acrilamida), poli(acrilamida-co-ácido acrílico), poli(ácido acrílico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico), poli(acrilonitrilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo), polivinilmetiléter, poliviniléter, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli-*N*-vinilpirrolidona, poli(*N*-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinilmetilcetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímero de oxazolina, polialquileniminas, copolímeros de ácido maleico y anhídrido de ácido maleico, hidroxietilcelulosa y poliacetales o de los éteres de glicidilo, glicósidos, ésteres de ácido carboxílico de alcoholes polihidroxílicos, ácidos biliares o sus sales, ésteres o amidas, ciclodextrinas, compuestos de fósforo, ésteres de ácido carboxílico α,β -insaturados o compuestos iónicos con actividad superficial o interfacial.
- 40
- 45

- Preferentemente, la preparación de los catalizadores de DMC se hacen reaccionar en la primera etapa las soluciones acuosas de la sal de metal (por ejemplo cloruro de cinc), empleadas en un exceso estequiométrico (al menos el 50 % en moles) en relación con la sal de cianuro metálico, (es decir, al menos una relación molar de sal de metal sin cianuro a sal de cianuro metálico de 2,25 a 1,00) y de la sal de cianuro metálico (por ejemplo, hexacianocobaltato de potasio) en presencia del ligando de complejo orgánico (por ejemplo *terc*-butanol), de tal manera que se forma una suspensión que contiene el compuesto de cianuro metálico doble (por ejemplo, hexacianocobaltato de cinc), agua, exceso de sal de metal sin cianuro y el ligando de complejo orgánico. A este
- 50

- respecto, el ligando de complejo orgánico puede estar presente en la solución acuosa de sal de metal sin cianuro y/o de la sal de cianuro metálico o se añade directamente a la suspensión obtenida después de la precipitación del compuesto de cianuro metálico doble. Ha resultado ventajoso mezclar las soluciones acuosas de la sal de metal sin cianuro y de sal de cianuro metálico y el ligando del complejo orgánico con agitación vigorosa. Opcionalmente, la suspensión formada en la primera etapa se trata a continuación con otro componente complejante. El componente complejante se emplea a este respecto preferentemente en una mezcla con agua y ligando de complejo orgánico. Se realiza un procedimiento preferente para llevar a cabo la primera etapa (es decir la preparación de la suspensión) empleando una tobera de mezcla, de forma particularmente preferente con empleo de un dispersador de chorro tal como se describe en el documento WO-A 01/39883.
- 10 En la segunda etapa se realiza el aislamiento del sólido (es decir, el precursor del catalizador de acuerdo con la invención) de la suspensión mediante técnicas conocidas tales como centrifugación o filtración.
- En una variante de realización preferente para la preparación del catalizador, el sólido aislado a continuación se lava en una tercera etapa de procedimiento con una solución acuosa del ligando del complejo orgánico (por ejemplo mediante resuspensión y nuevo aislamiento posterior mediante filtración o centrifugación). De este modo se pueden retirar por ejemplo productos secundarios solubles en agua tales como cloruro de potasio del catalizador. Preferentemente, la cantidad del ligando de complejo orgánico en la solución acuosa de lavado se encuentra entre el 40 y el 80 % en peso en relación con toda la solución.
- 15 Opcionalmente, en la tercera etapa se añade a la solución acuosa de lavado otro componente complejante adicional, preferentemente en el intervalo de entre 0,5 y 5 % en peso con respecto a toda la solución.
- 20 Además es ventajoso lavar el sólido aislado más de una vez. Para eso se puede repetir por ejemplo el primer procedimiento de lavado. Pero se prefiere no usar para otros procedimientos de lavado soluciones acuosas, por ejemplo, una mezcla de ligando de complejo orgánico y componente complejante adicional.
- El sólido aislado y dado el caso lavado se seca a continuación, dado el caso después de la pulverización, a temperaturas de, en general, 20 – 100 °C y presiones de, en general, 0,1 mbar a presión normal (1013 mbar).
- 25 En el documento WO-A 01/80994 se describe un procedimiento preferente para el aislamiento de los catalizadores de DMC de la suspensión mediante filtración, lavado de torta de filtro y secado.
- El catalizador de DMC se puede emplear por ejemplo en una parte, con respecto a la masa total de compuesto iniciador empleado y epóxido (I), de ≥ 1 ppm a ≤ 1000 ppm y preferentemente de ≥ 10 ppm a ≤ 500 ppm.
- 30 Para la preparación de los polietercarbonatos, la dosificación de uno o varios epóxidos y de dióxido de carbono se puede realizar simultánea o secuencialmente, pudiéndose añadir toda la cantidad de dióxido de carbono de una vez o de forma dosificada a lo largo del tiempo de reacción. Preferentemente se realiza una dosificación de dióxido de carbono. La dosificación de uno o varios epóxidos se realiza simultánea o secuencialmente con respecto a la dosificación de dióxido de carbono. En caso de que se empleen varios epóxidos para la síntesis de los polietercarbonatos, su dosificación se puede realizar simultánea o secuencialmente a través de dosificaciones en cada caso independientes o a través de una o varias dosificaciones, dosificándose al menos dos epóxidos como mezcla. A través del tipo de la dosificación de los epóxidos y del dióxido de carbono es posible sintetizar polietercarbonatos estadísticos, alternantes, a modo de bloques o a modo de gradiente. La concentración de epóxidos libres durante la reacción en la mezcla de reacción asciende preferentemente a > 0 a ≤ 40 % en peso, de forma particularmente preferente > 0 a ≤ 25 % en peso, de forma extremadamente preferente > 0 a ≤ 15 % en peso (en cada caso en relación con el peso de la mezcla de reacción).
- 35
- 40 Preferentemente se emplea un exceso de dióxido de carbono en relación con la cantidad calculada de dióxido de carbono incorporado en el polietercarbonato, ya que debido a la inercia de la reacción de dióxido de carbono es ventajoso un exceso de dióxido de carbono. La cantidad de dióxido de carbono se puede establecer a través de la presión total en las respectivas condiciones de reacción. Ha resultado ventajoso como presión total (absoluta) el intervalo de 0,01 a 120 bar, preferentemente 0,1 a 110 bar, de forma particularmente preferente de 1 a 100 bar para la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatos. Además se ha mostrado que la copolimerización para la preparación de los polietercarbonatos se lleva a cabo ventajosamente a de 50 a 150 °C, preferentemente de 60 a 145 °C, de forma particularmente preferente de 70 a 140 °C y de forma muy particularmente preferente de 90 a 130 °C. Si se ajustan temperaturas por debajo de 50 °C, la reacción se detiene. A temperaturas por encima de 150 °C aumenta mucho la cantidad de productos secundarios indeseados. Además se tiene que tener en cuenta que el CO₂ con la selección de presión y temperatura pase del estado gaseoso en la medida de lo posible al estado líquido y/o súper crítico líquido. Sin embargo, el CO₂ se puede poner también como sólido en el reactor y convertirse entonces en las condiciones de reacción seleccionadas en el estado líquido y/o súper crítico líquido.
- 45
- 50
- 55 En otra forma de realización (denominada en lo sucesivo también “aplicación semi-discontinua”), durante la preparación de los polietercarbonatos se disponen uno o varios polioles iniciadores, dióxido de carbono y el catalizador de DMC en el sistema de reactor y se suministran uno o varios compuestos iniciadores de bajo peso molecular de forma continua junto con uno o varios óxidos de alqueno. En este caso, la suma de las cantidades

empleadas de polioles iniciadores y compuestos iniciadores de bajo peso molecular se corresponde con la cantidad total de compuestos iniciadores empleados. Preferentemente se termina la dosificación de los compuestos iniciadores de bajo peso molecular y de uno o varios óxidos de alquileno simultáneamente o los compuestos iniciadores de bajo peso molecular y una primera cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileno se dosifican en primer lugar conjuntamente y a continuación se dosifica la segunda cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileno, correspondiéndose la suma de la primera y segunda cantidad parcial de uno o varios óxidos de alquileno con la cantidad total de la cantidad empleada de uno o varios óxidos de alquileno. La primera cantidad parcial asciende al del 60 al 90 % en peso y la segunda cantidad parcial asciende a del 40 al 10 % en peso de la cantidad total empleada de óxido de alquileno. La cantidad de los compuestos iniciadores que se dosifican durante la preparación del polietercarbonato de forma continua al reactor asciende preferentemente al 20 % en moles de equivalentes, de forma particularmente preferente del 70 al 95 % en moles equivalentes (en cada caso en relación con la cantidad total de compuestos iniciadores).

Después de la dosificación de las sustancias de partida empleadas para la preparación de los polietercarbonatos le puede seguir una fase de reacción posterior en la que se puede cuantificar el consumo de óxido de alquileno mediante supervisión de la presión. Después de alcanzar la constancia de presión se puede iniciar la polimerización con formaldehído (dado el caso después de aplicar vacío o mediante separación para la retirada de óxidos de alquileno que no han reaccionado), dado el caso después de la adición de otro catalizador.

Durante la preparación de los polietercarbonatos, por motivos de seguridad, el contenido en epóxido libre (óxido de alquileno) no debería superar el 15 % en peso en la mezcla de reacción del reactor de agitación (véase por ejemplo el documento WO-A 2004/081082; página 3; línea 14). En la preparación de los polietercarbonatos en la aplicación semi-discontinua al igual que en la aplicación continua, por tanto, se debería ajustar correspondientemente la velocidad de dosificación del epóxido, de tal manera que el epóxido reaccione con suficiente rapidez y debido a la dosificación de epóxido, el contenido en epóxido libre no supere el 15 % en peso en la mezcla de reacción del reactor de agitación. Es posible suministrar de forma continua o discontinua el dióxido de carbono. La presión del dióxido de carbono puede variar durante la copolimerización. Es posible aumentar o disminuir gradualmente o mantener constante la presión de CO₂ durante la adición del epóxido. También se puede realizar una parte de la adición del epóxido en ausencia de CO₂ para generar, por ejemplo, una sección parcial del copolímero que se genera a partir de epóxido puro.

A la preparación de los polietercarbonatos le pueden preceder etapas de activación (en presencia o ausencia de dióxido de carbono) para la activación del catalizador de DMC empleado. Durante la realización de la copolimerización en un reactor de agitación, la etapa antepuesta para la activación del catalizador de DMC se puede realizar, por ejemplo, en un reactor de agitación que se emplea a continuación para la copolimerización o, como alternativa, en un reactor antepuesto que puede ser el mismo, a su vez, un reactor de agitación o un reactor tubular.

Se denomina etapa de activación del catalizador de DMC una etapa en la que una cantidad parcial del epóxido (I), dado el caso en presencia de CO₂, se pone en el catalizador de DMC y después se interrumpe la adición del epóxido, observándose a causa de una posterior reacción química exotérmica un pico de temperatura ("punto caliente") y/o una caída de presión en el reactor (en la realización en el reactor de agitación). La etapa del procedimiento de la activación es el intervalo de tiempo desde la adición de la cantidad parcial de compuesto de óxido de alquileno, dado el caso en presencia de CO₂, al catalizador de DMC hasta el punto caliente. En general, a la etapa de activación puede estar antepuesta una etapa para el secado del catalizador de DMC y dado el caso del compuesto iniciador con funcionalidad H mediante temperatura elevada y/o presión reducida, no siendo esta etapa del secado parte de la etapa de activación en el sentido de la presente invención.

En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto iniciador empleado para la síntesis de los polietercarbonatos es un poli(oxialquilen)-poliol (es decir, un polioléter) o un poli(oxialquilen)carbonato-poliol (es decir, un producto obtenible partiendo de un compuesto iniciador con funcionalidad H mediante copolimerización de dióxido de carbono con epóxido) en cada caso con una funcionalidad promedio de $\geq 2,0$ a $\leq 5,0$, una media en número de la masa molecular de ≥ 450 g/mol a ≤ 1000 g/mol. La funcionalidad promedio puede ascender también a $\geq 2,3$ a $\leq 4,0$. Estos poli(oxialquilen)-polioles y poli(oxialquilen)carbonato-polioles pueden presentar también un número de OH de 200 mg KOH/g a ≤ 300 mg KOH/g. El número de OH se puede determinar mediante la norma DIN 53240.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, en el epóxido de la fórmula general (I) R¹, R² y R³ son hidrógeno y R⁴ hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, ciclohexilo y/o fenilo. En este sentido se prefiere que R⁴ sea metilo. Entonces, el epóxido empleado es óxido de propileno. Asimismo, se prefieren mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno, de tal manera que se obtienen bloques mixtos de poliéter. Se pueden emplear también sucesivamente varias mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno con diferentes relaciones de mezcla.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador del cianuro metálico doble comprende cinc, cobalto y *terc*-butanol. Preferentemente, este catalizador comprende adicionalmente > 5 % en peso a ≤ 80 % en peso en relación con la cantidad de catalizador de un poliéter con una media y número de la masa molecular de ≥ 500 g/mol. La parte del poliéter puede ascender también a ≥ 10 % en peso a ≤ 70 % en peso y de

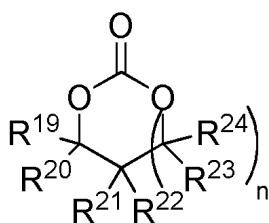
forma particularmente preferente ≥ 15 % en peso a ≤ 60 % en peso. Son poliéteres particularmente adecuados por ejemplo polioléteres con una funcionalidad OH promedio de 2 a 8 y una media en número de la masa molecular de ≥ 1000 g/mol a ≤ 10000 g/mol y preferentemente de ≥ 1000 g/mol a ≤ 5000 g/mol. Como ejemplos se mencionan poli(oxipropilen)polioles, en particular dioles y/o trioles con una media en número de la masa molecular de ≥ 1000 g/mol a ≤ 4000 g/mol.

En otra forma de realización, el polietercarbonato usado para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno (dado el caso directamente) antes de la polimerización del formaldehído se prepara en el mismo recipiente de reacción y se hace reaccionar sin etapas de purificación (a excepción dado el caso de una retirada por destilación de componentes volátiles).

Preferentemente, el polietercarbonato usado para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno se prepara a partir de las sustancias de partida compuesto iniciador, epóxido y dióxido de carbono.

En otra forma de realización, la mezcla de producto obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno (opcionalmente sin etapas de purificación adicionales) se hace reaccionar con ésteres de ácido carboxílico y/o carbónico cíclicos (hasta dar copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno hidroxifuncionalizados). La reacción posterior se puede realizar directamente en el presente reactor (*in situ*) o en un segundo reactor sin aislamiento previo de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno. Como alternativa, la mezcla de reacción se puede usar con desplazamiento en el tiempo, por ejemplo, después del trasvase o el almacenamiento para la reacción posterior. Preferentemente se emplean para la reacción posterior mezclas de productos en las que los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno se han obtenido en ausencia de disolventes.

Son ejemplos de ésteres de ácido carbónico cíclicos carbonatos cíclicos de fórmula (XI),



(XI)

en la que

R^{19} , R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} se refieren independientemente entre sí a hidrógeno, un resto alquilo C1 a C22 lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, un resto alqueno C1 a C22 lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado, que contiene dado el caso heteroátomos o un resto arilo C6 a C18 que contiene dado el caso heteroátomos, dado el caso mono- o polisustituido o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene dado el caso heteroátomos, de 4 a 7 miembros o sistema policíclico

n es un número entero mayor o igual 0, preferentemente 0, 1, 2 o 3,

y R^{23} y R^{24} en unidades de repetición ($n > 1$) en cada caso pueden ser diferentes,

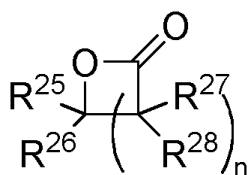
puediendo estar sustituidos los compuestos de fórmula (XI) también por cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

Son compuestos preferentes de fórmula (XI) carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de 2,3-butanodiol, carbonato de 2,3-pentanodiol, carbonato de 2-metil-1,2-propanodiol, carbonato de 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, carbonato de trimetileno, carbonato de neopentilglicol (5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona), carbonato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, carbonato de 2,2-dimetil-1,3-butanodiol, carbonato de 1,3-butanodiol, carbonato de 2-metil-1,3-propanodiol, carbonato de 2,4-pentanodiol, carbonato de 2-metil-butan-1,3-diol, carbonato de TMP-monoaliléter, carbonato de pentaeritritdialiléter, 5-(2-hidroxi)etil-1,3-dioxan-2-ona, 5-[2-(benziloxi)etil]-1,3-dioxan-2-ona, 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxolan-2-ona, 5-etil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-(fenilamino)-1,3-dioxan-2-ona, 5,5-dipropil-1,3-dioxan-2-ona.

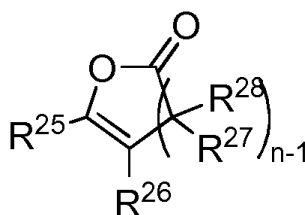
Se prefieren en particular carbonato de propileno, carbonato de trimetileno y carbonato de neopentilglicol.

En una forma de realización especial, los carbonatos cíclicos son al menos en parte idénticos a los co-monómeros.

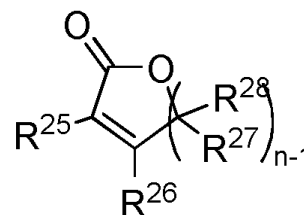
Son ejemplos de ésteres de ácido carboxílico cíclicos lactonas alifáticas o aromáticas que contienen un enlace éster en el anillo, preferentemente compuestos de fórmulas (XII), (XIII) o (XIV),



(XII)



(XIII)



(XIV)

en las que

R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} se refieren independientemente entre sí a hidrógeno, un resto alquilo C1 a C22 lineal o ramificado, que contiene dado el caso heteroátomos, un resto alquileo C1 a C22 lineal o ramificado, mono- o poliinsaturado, que contiene dado el caso heteroátomos o un resto arilo C6 a C18 dado el caso mono- o polisustituido, que contiene dado el caso heteroátomos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene dado el caso heteroátomos, de 4 a 7 miembros o sistema policíclico

pudiendo estar sustituidos los compuestos de fórmula XII también por cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi,

n es un número entero mayor o igual 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4,

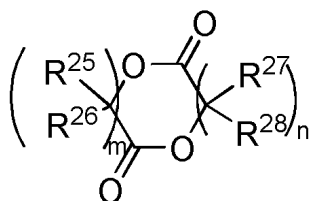
y R^{27} y R^{28} en unidades de repetición ($n > 1$) pueden ser en cada caso diferentes.

Son compuestos preferentes de fórmulas (XII), (XIII) o (XIV) lactonas de anillo de 4 miembros tales como β -propiolactona, β -butirolactona, β -isovalerolactona, β -caprolactona, β -isocaprolactona, β -metil- β -valerolactona, lactonas de anillo de 5 miembros tales como γ -butirolactona, γ -valerolactona, 5-metilfuran-2(3H)-ona, 5-metilendihidrofuran-2(3H)-ona, 5-hidroxifuran-2(5H)-ona, 2-benzofuran-1(3H)-ona y 6-metil-2-benzofuran-1(3H)-ona, lactonas de anillo de 6 miembros tales como ϵ -valerolactona, 1,4-dioxan-2-ona, dihidrocinolina, 1H-isocromen-1-ona, 8H-pirano[3,4-b]piridina-8-ona, 1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona, 7,8-dihidro-5H-pirano[4,3-b]piridina-5-ona, 4-metil-3,4-dihidro-1H-pirano[3,4-b]piridina-1-ona, 6-hidroxi-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, 7-hidroxi-3,4-dihidro-2H-cromen-2-ona, 3-etil-1H-isocromen-1-ona, 3-(hidroximetil)-1H-isocromen-1-ona, 9-hidroxi-1H,3H-benzo[de]isocromen-1-ona, 6,7-dimetoxi-1,4-dihidro-3H-isocromen-3-ona y 3-fenil-3,4-dihidro-1H-isocromen-1-ona, lactonas de anillo de 7 miembros tales como ϵ -caprolactona, p-dioxanona y 1,5-dioxepan-2-ona, 5-metiloxepan-2-ona, oxepan-2,7-diona, tiepan-2-ona, 5-clorooxepan-2-ona, (4S)-4-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 7-butiloxepan-2-ona, 5-(4-aminobutil)oxepan-2-ona, 5-feniloxepan-2-ona, 7-hexiloxepan-2-ona, (5S,7S)-5-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona, 4-metil-7-(propan-2-il)oxepan-2-ona, lactonas de anillo de más miembros tales como (7E)-oxacicloheptadec-7-en-2-ona.

Se prefiere en particular ϵ -caprolactona y dihidrocinolina.

En una forma de realización especial, las lactonas alifáticas o aromáticas son al menos en parte idénticas a los monómeros.

Otros ejemplos de ésteres de ácido carboxílico cíclicos son lactidas que contienen dos o más enlaces ésteres en el anillo, preferentemente compuestos de fórmula (XV),



(XV)

en la que R^{25} , R^{26} , R^{27} y R^{28} tienen el significado que se han mencionado anteriormente,

y m y n son independientemente entre sí un número entero mayor igual 1, preferentemente 1, 2, 3 o 4,

y R^{25} y R^{26} en unidades de repetición ($m > 1$) y R^{27} y R^{28} en unidades de repetición ($n > 1$) pueden ser diferentes en cada caso.

Son compuestos preferentes de fórmulas (XV) glicolida (1,4-dioxan-2,5-diona), L-lactida (L-3,6-dimetil-1,4-dioxan-2,5-diona), D-lactida, DL-lactida, mesolactida y 3-metil-1,4-dioxan-2,5-diona, 3-metil-6-(prop-2-en-1-il)-1,4-dioxan-2,5-diona, 3-hexil-6-metil-1,4-dioxan-2,5-diona, 3,6-Di(but-3-en-1-il)-1,4-dioxan-2,5-diona (en cada caso inclusive

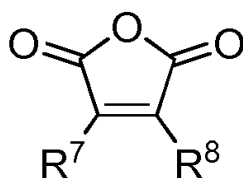
formas con actividad óptica).

Se prefiere en particular L-lactida.

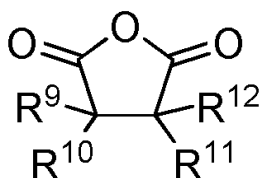
En una forma de realización especial, las lactidas son al menos en parte idénticas a los otros co-monómeros.

5 En otra forma de realización, la mezcla de productos obtenida la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno o después de la posterior reacción con ésteres de ácido carboxílico o ácido carbónico cíclicos (opcionalmente sin etapas adicionales de purificación) se convierte mediante reacción con anhídridos cíclicos hasta dar copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno funcionalizados con ácido carboxílico. La reacción posterior se puede realizar directamente en el presente reactor (*in situ*) o en un segundo reactor sin aislamiento previo de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno. Como alternativa, 10 la mezcla de reacción se puede usar con desplazamiento en el tiempo, por ejemplo, después del trasvase o el almacenamiento para la reacción posterior. Preferentemente, para la reacción posterior se emplean mezclas de productos en las que los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno se han obtenido en ausencia de disolventes.

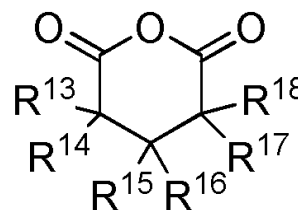
Como anhídridos cíclicos se emplean preferentemente compuestos de fórmula (VIII), (IX) o (X),



(VIII)



(IX)



(X)

en la que

15 R^7 y R^8 se refieren a hidrógeno, halógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados, que contienen dado el caso heteroátomos, alqueno C1-C22 lineales o ramificados, que contienen dado el caso heteroátomos, mono- o poliinsaturados o arilo C6-C18 que contienen dado el caso heteroátomos, dado el caso mono- o polisustituídos o R^7 y R^8 pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene dado el caso heteroátomos, de 4 a 7 miembros o sistema policíclico, preferentemente R^7 y R^8 conjuntamente dan un anillo de benceno,

20 R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} se refieren a hidrógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados, que contienen dado el caso heteroátomos, alqueno C1-C22 lineales o ramificados, que contienen dado el caso heteroátomos, mono- o poliinsaturados o arilo C6-C18 que contienen dado el caso heteroátomos, dado el caso mono- o polisustituídos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene dado el caso heteroátomos, de 4 a 7 miembros o sistema policíclico y

25 R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} y R^{18} se refieren a hidrógeno, sustituyentes alquilo C1-C22 lineales o ramificados, que contienen dado el caso heteroátomos, alqueno C1-C22 lineales o ramificados, que contienen dado el caso heteroátomos, mono- o poliinsaturados o arilo C6-C18 que contienen dado el caso heteroátomos, dado el caso mono- o polisustituídos o pueden ser miembros de un anillo saturado o insaturado, que contiene dado el caso heteroátomos, de 4 a 7 miembros o sistema policíclico,

30 pudiendo estar sustituidos los compuestos de fórmula (VIII) y (IX) y (X) también por cloro, bromo, grupos nitro o grupos alcoxi.

35 Son compuestos preferentes de fórmula (VIII), (IX) o (X) anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido difénico, anhídrido de ácido de tetrahidroftálico, anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico, anhídrido de ácido norbornendioico y sus productos de cloración, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido diglicólico, anhídrido de ácido 1,8-naftalénico, anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico, anhídrido de ácido tetradecenilsuccínico, anhídrido de ácido hexadecenilsuccínico, anhídrido de ácido octadecenilsuccínico, anhídrido de ácido 3- y 4-nitroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido tetrabromoftálico, anhídrido de ácido itacónico, anhídrido de ácido dimetilmaleico y anhídrido de ácido alilnorbornendioico, 3-metilfuran-2,5-diona, 3-metildihidrofuran-2,5-diona, dihidro-2H-piran-2,6(3H)-diona, 1,4-dioxano-2,6-diona, 2H-piran-2,4,6(3H,5H)-triona, 3-etildihidrofuran-2,5-diona, 3-metoxidihidrofuran-2,5-diona, 3-(prop-2-en-1-il)dihidrofuran-2,5-diona, *N*-(2,5-dioxotetrahidrofuran-3-il)formamida, 3[(2E)-but-2-en-1-il]dihidrofuran-2,5-diona. Se prefieren en particular anhídrido de ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido glutárico y anhídrido de ácido

ftálico.

En una forma de realización especial, los anhídridos cíclicos son al menos en parte idénticos a los co-monómeros.

En otra forma de realización, la mezcla de productos obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno o después de la reacción posterior con ésteres de ácido carboxílico o ácido carbónico cíclicos y/o anhídridos cíclicos (opcionalmente sin etapas de purificación adicionales) se hace reaccionar mediante reacción con epóxidos (preferentemente de acuerdo con la fórmula (I) que se ha descrito anteriormente) hasta dar copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno hidroxi-funcionalizados. De este modo se pueden hacer reaccionar cada uno de los copolímeros de bloques obtenidos (con o sin grupo terminal adicional) con epóxidos. La reacción posterior se puede realizar directamente en el presente reactor (*in situ*) o en un segundo reactor sin aislamiento previo de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno. Como alternativa se puede usar la mezcla de reacción con desplazamiento en el tiempo, por ejemplo, después del trasvase o el almacenamiento para la reacción posterior. Preferentemente, para la reacción posterior se emplean mezclas de productos en las que los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno se han obtenido en ausencia de disolventes. Para la reacción posterior con epóxidos se pueden añadir a la mezcla otros aditivos que, por ejemplo, catalizan la reacción de grupos carboxi con epóxidos. Son aditivos adecuados, por ejemplo, halogenuros de tetraalquilmonio NR_4X , en la que R se refiere a un resto alquilo y distintos sustituyentes R se pueden diferenciar unos de otros y X se refiere a un anión halogeruno de la serie flúor, cloro, bromo, yodo, aminas, en particular aminas terciarias tales como por ejemplo trietilamina o DABCO, DMAP, DBU, TBD, MTBD, imidazol o imidazoles *N*-alquilados tales como por ejemplo *N*-metilimidazol o triaril- o triarilfosfinas, en particular trifenilfosfina.

En otra forma de realización, el procedimiento comprende además la etapa de la reacción de la mezcla de productos obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno o después de la reacción posterior con ésteres de ácido carboxílico o ácido carbónico cíclicos y/o anhídridos cíclicos y/o epóxidos (opcionalmente sin etapas de purificación adicionales) con isocianatos. La reacción posterior se puede realizar directamente en el presente reactor (*in situ*) o en un segundo reactor sin aislamiento previo de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno. Como alternativa se puede usar la mezcla de reacción con desplazamiento en el tiempo, por ejemplo después del trasvase o el almacenamiento, para la reacción posterior. Preferentemente, para la reacción posterior se emplean mezclas de productos en las que los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno se han obtenido en ausencia de disolventes.

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el isocianato es un Di- o poliisocianato alifático o aromático y el producto obtenido es un poliuretano o una poliamida. Son ejemplos de Di- o poliisocianatos alifáticos o aromáticos 1,4-butilendiisocianato, 1,5-pentanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforonadiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano isoméricos o sus mezclas de contenido discrecional de isómeros, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), 1,5-naftilendiisocianato, 2,2'- y/o 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y/u homólogos superiores (MDI poliméricos), 1,3- y/o 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis-(isocianatometil)benceno (XDI), así como alquil-2,6-diisocianatohexanoatos (lisinadiisocianatos) con grupos alquilo C_1 a C_6 . En este caso se prefiere un isocianato de la serie difenilmetanodiisocianato.

Aparte de los poliisocianatos que se han mencionado anteriormente se pueden emplear en parte también diisocianatos modificados con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, carbodiimida, uretonimina, alofanato, biuret, amida, iminoxadiazindiona y/u oxadiaziltriona así como poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula tales como por ejemplo 4-isocianatometil-1, 8-octanodiisocianato (nonantriisocianato) o trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato.

Es posible que el isocianato sea un prepolímero que se puede obtener mediante reacción de un isocianato con una funcionalidad $NCO \geq 2$ y polioles con un peso molecular de ≥ 62 g/mol a ≤ 8000 g/mol y funcionalidades de OH de $\geq 1,5$ a ≤ 6 .

En la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de acuerdo con la invención en presencia de disolventes se puede realizar, antes de cada etapa adicional de reacción, una retirada de los componentes volátiles, por ejemplo, mediante destilación al vacío. Asimismo, quedan incluidas etapas adicionales de purificación tales como por ejemplo extracción o precipitación, por ejemplo para la retirada del catalizador.

Evidentemente, la invención se refiere a copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que se pueden preparar con un procedimiento de acuerdo con la invención.

En una forma de realización, los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno presentan un peso molecular promedio en número de ≤ 15.000 g/mol, preferentemente ≤ 7.500 g/mol, de forma particularmente preferente ≤ 5.000 g/mol. El peso molecular promedio en número se puede determinar, por ejemplo, mediante GPC frente a patrones de polipropilenglicol o, dependiendo del tipo de grupo terminal, a través del número OH o índice de acidez o mediante espectrometría de RMN, tal como se describe en la parte experimental.

En otra forma de realización, los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno presentan una viscosidad a 20 °C de ≤ 50.000 mPa·s, preferentemente ≤ 20.000 mPa·s, de forma particularmente preferente ≤ 5.000 mPa·s. La determinación de la viscosidad se describe en la parte experimental.

Los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención presentan un contenido reducido de productos secundarios y se pueden procesar sin problemas, en particular, mediante reacción con prolongadores de cadena hasta dar poliuretanos. Para aplicaciones de poliuretano se emplean preferentemente copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno con una funcionalidad de al menos 2. Además, los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden usar en aplicaciones tales como formulaciones de agentes de lavado y de limpieza, líquidos de perforación, aditivos para carburantes, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, agentes químicos de proceso para la producción de papel o de materiales textiles o en formulaciones cosméticas.

Por tanto, la invención se refiere asimismo al uso de copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de acuerdo con la invención para la preparación de polímeros de poliuretano. En una forma de realización de este uso, los polímeros de poliuretano son materiales esponjados blandos de poliuretano o materiales esponjados duros de poliuretano. En otra forma de realización de este uso, los polímeros de poliuretano son polímeros de poliuretano termoplásticos.

Evidentemente, la presente invención se refiere también a copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que se pueden obtener mediante un procedimiento de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la invención se incluye también el uso de copolímeros de bloques de polioximetileno funcionalizados de acuerdo con la presente invención para la preparación de poliamidas, poliuretanos, formulaciones de agente de lavado y limpieza, líquidos de perforación, aditivos para carburantes, tensioactivos iónicos y no iónicos, lubricantes, agentes químicos de proceso para la producción de papel o materiales, textiles o formulaciones cosméticas.

Ejemplos

La invención se explica con más detalle mediante las siguientes figuras y ejemplos, sin embargo, sin quedar limitada a los mismos. Muestran:

La Fig. 1 una disposición de reactor para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención

Polietercarbonatos empleados:

PEC-1: poli(oxipropilen)carbonatopoliol difuncional (Desmophen 95LC01 de la empresa Bayer) con un peso molecular nominal de 2000 g/mol, un contenido de CO₂ de 13,8 % en peso y un número de OH nominal de 56,3 mg_{KOH}/g. Se midió un número de OH de 60,3 mg_{KOH}/g, de lo cual resulta un peso molecular medio M.W. = 1857 g/mol. Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno se estableció un peso molecular promedio en número $M_n = 3057$ g/mol y un índice de polidispersidad PDI = 1,12. La desviación del peso molecular promedio del número establecido mediante GPC del peso molecular medio establecido a través del número de OH se debe a interacciones con el material de la columna así como al uso de patrones de calibración con estructura distinta del PEC-1 (poliestireno).

Iniciadores empleados para la síntesis de los polietercarbonatos:

PET-1: poli(oxipropilen)poliol difuncional con un número de OH de 190,6 mg_{KOH}/g, de lo que resulta el peso molecular medio M.W. = 1022 g/mol y la fórmula molecular promedio HO(CH(CH₃)CH₂)_{17,02}H. Mediante GPC frente a patrones de poliestireno se midió un peso molecular promedio en número $M_n = 1564$ g/mol y un índice de polidispersidad PDI = 1,09. La desviación del peso molecular promedio del número establecido mediante GPC del peso molecular medio establecido a través del número de OH se debe al uso de patrones de calibración con estructura distinta del PET-1 (poliestireno).

El catalizador de DMC se preparó según el Ejemplo 6 del documento WO-A 01/80994.

Isocianatos empleados:

Isocianato 1 con una funcionalidad promedio de 2,6 y un valor de NCO del 31,1-31,1 % que contenía el 42,4 % de 4,4'-MDI, el 12,6 % de 2,4'-MDI, el 2,2 % de 2,2'-MDI (Desmodur VP PU 0325 de la empresa Bayer).

Como fuente de formaldehído se empleó formaldehído (CAS [30525-89-4]) de la empresa Aldrich (número de catálogo 16005, n.º de lote SZBB0250V).

Descripción de los procedimientos:

Cromatografía de permeación en gel (GPC): las mediciones se realizaron en un Agilent 1200 Series (G1310A Iso bomba, G1329A ALS, G1316A TCC, G1362ARID, G1365D MWD) de la empresa Agilent, detección a través de RID;

eluyente: cloroformo (calidad GPC), caudal 1,0 ml/min; combinación de columna: precolumna PSS SDV 8X50 mm (5 µm), 2X PSS SDV linear S 8X300 ml (5 µm). Se usaron muestras de poliestireno de masa molar conocida de la empresa "PSS Polymer Standards Service" para la calibración. Como software de toma de medición y evaluación se usó un paquete de programa "PSS WinGPC Unity". El registro de los cromatogramas de GPC se realizó basándose en la norma DIN 55672-1.

Espectroscopía de RMN de ¹H: las mediciones se realizaron en un Bruker AV400 (400 MHz) de la empresa Bruker; la calibración de los desplazamientos químicos se realizó en relación con trimetilsilano como patrón interno (δ = 0,00 ppm) o con respecto a la señal de disolvente (CDCl₃ (δ = 7,26 ppm); s = singlete, m = multiplete, sa = singlete ancho, kb = zona compleja. La indicación del tamaño de la integral del área de las señales se realiza de forma relativa entre sí.

La parte relativa n_i de las unidades estructurales individuales se calcula con las integrales I_i según:

$$n_{PEC} = I_{PEC-CH_3} / 3$$

$$n_{PE} = \sum I_{PE-CH_3} / 3$$

$$n_{cPC} = I_{cPC-CH_3} / 3$$

$$n_{CH_2O} = \sum I_{CH_2O} / 2 = [\sum I_{CH_2O/PEC-CH/cPC-CH} - (I_{PEC-CH_3} / 3) - (I_{cPC} / 3)] / 2$$

(Las señales para CH₂O, PEC-CH y cPC-CH se solapan parcialmente. Por ello se suman todas las integrales de área de estas señales y se corrigen en la parte de PEC-CH y/o cPC-CH).

$$n_{TC} = I_{TC-CH_3} / 3,$$

$$n_{Gt} = I_{Gt-C(O)CH_2} / 4$$

refiriéndose PEC a una unidad de polietercarbonato -(CH₂CH(CH₃)OCOO)-, PEC-CH₃ al grupo CH₃ contenido en su interior y PEC-CH al grupo CH contenido en su interior, PE a una unidad de poliéter -(CH₂CH(CH₃)O)- que no está unida a una unidad de carbonato y PE-CH₃ al grupo CH₃ contenido en su interior, cPC a carbonato de propileno cíclico y cPC-CH₃ al grupo CH₃ contenido en su interior, CH₂O a una unidad de oximetileno, Gt a una unidad de glutarato -OC(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OH y Gt-C(O)CH₂ a los grupos metileno que están unidos en su interior directamente a un grupo carboxi y TC se refiere a una unidad de carbamato de 4-toluido CONH(C₆H₄)CH₃ y TC-CH₃ al grupo CH₃ contenido en su interior.

Después de la normalización a 2 grupos terminales EG (EG = Gt o TC) por molécula, la fórmula molecular promedio es

$$EG - O - PE_{2 \cdot n_{PE} / n_{EG}} - PEC_{2 \cdot n_{PEC} / n_{EG}} - CH_2O_{2 \cdot n_{CH_2O} / n_{EG}} - EG,$$

refiriéndose EG al grupo terminal, es decir Gt o TC.

En caso de ausencia de Gt o TC como grupo terminal (por ejemplo Ejemplo 6 y 7), para copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno con bihidroxí funcionales, la fórmula molecular promedio se puede calcular con ayuda del peso molecular M.W. promedio establecido mediante el número OH según:

$$f \cdot (n_{PE} \cdot 58,08 \text{ g/mol} + n_{PEC} \cdot 102,08 \text{ g/mol} + n_{CH_2O} \cdot 30,03 \text{ g/mol}) + 18,02 \text{ g/mol} = \text{M.W.}$$

$$f = \frac{\text{M.W.} - 18,02 \text{ g/mol}}{n_{PE} \cdot 58,08 \text{ g/mol} + n_{PEC} \cdot 102,08 \text{ g/mol} + n_{CH_2O} \cdot 30,03 \text{ g/mol}}$$

La multiplicación del factor f obtenido por las partes relativas n_i (i = PE, PEC, CH₂O) da la cantidad promedio x_i de las unidades i en la fórmula molecular promedio



Espectroscopia de RNM de ¹³C: las mediciones se realizaron en el aparato AV400 (100 MHz) de la empresa Bruker; la calibración de los desplazamientos químicos se realizó en relación con trimetilsilano como patrón interno (δ = 0,00 ppm) o con respecto a la señal de disolvente (CDCl₃, δ = 77,16 ppm); APT (*attached proton test*, ensayo de protones unidos): CH₂, C_{cuart.}: señal positiva (+); CH, CH₃: señal negativa (-); HMBC: *hetero multiple bond correlation*,

correlación heteronuclear a larga distancia; HSQC: *Heteronuclear single-quantum correlation*, correlación heteronuclear a un enlace de distancia.

Espectroscopia de infrarrojos (IR): las mediciones se realizaron en el aparato Alpha-P FT-IR-Spektrometer de la empresa Bruker; las mediciones se realizaron en sustancia pura; intensidades de señal: vs = *very strong*, muy fuerte, s = *strong*, fuerte, m = *medium*, medio, w = *weak*, débil, vw = *very weak*, muy débil; b = banda ensanchada.

Espectrometrías de masas de electronebulización (EM-IEN): las mediciones se realizaron en el aparato LTQ Orbitrap XL de la empresa Thermo Fisher Scientific; las muestras se diluyeron con MeOH.

El número de OH (número de hidroxilo) se determinó basándose en la norma DIN 53240-2, usándose sin embargo *N*-metilpirrolidona en lugar de THF/diclorometano como disolvente. Se valoró con una solución de KOH etanólico 0,5 molar (detección de punto final mediante potenciometría). Como sustancia de ensayo sirvió aceite de ricino con número de OH establecido mediante certificado. La indicación de la unidad de "mg_{KOH}/g" se refiere a mg[KOH]/g[poliol]. El peso molecular M.W. promedio se calculó a partir del número de OH según $M.W. = (56 \text{ g/mol} / \text{número de OH}) * 1000 \text{ mg/g} * F$, refiriéndose F a la funcionalidad OH promedio que está predefinida por la funcionalidad de OH de la molécula de iniciador.

El índice de la acidez se determinó basándose (norma DIN EN ISO 2114), valorándose sin embargo con una solución de hidróxido de potasio metanólica 0,5 molar en un lugar de una solución de hidróxido de potasio etanólica. La detección del punto final se realizó mediante potenciometría. La indicación de la unidad de "mg_{KOH}/g" se refiere a mg[KOH]/g[poliácido]. El peso molecular promedio M.W. se calcula a partir del número de índice de acidez según $M.W. = (56 \text{ g/mol} / \text{índice de acidez}) * 1000 \text{ mg/g} * F$, refiriéndose F a la funcionalidad de ácido promedio que está predefinida por la funcionalidad de OH de la molécula de iniciador.

La determinación de la viscosidad se realizó en el aparato Physica MCR 501 Rheometer de la empresa Anton Paar. Se eligió una configuración de cono-placa con una separación de 50 µm (sistema de medición DCP25). Se aplicó 0,1 g de la sustancia sobre la placa de reómetro y se sometió a 25 °C a una cizalla de 0,01 a 1000 1/s y se midió durante 10 min cada 10 s la viscosidad. Está indicada la viscosidad promedia a través de todos los puntos de medición.

Se llevaron a cabo TGA (análisis termogravimétricos) con el aparato TGA/DSC 1 de la empresa Mettler Toledo. Se calentaron entre 6 y 20 mg de la muestra que se iba a medir con una velocidad de calentamiento de 10 K/min de 25 °C a 600 °C y se estableció la pérdida relativa de peso dependiendo de la temperatura. Como software de evaluación se usó STAR[®] SW 11.00. Para establecer los distintos niveles de descomposición se aplicó, a menos que se mencione otra cosa, un procedimiento de evaluación tangencial. Como temperatura de descomposición se indica el "punto medio".

Para las reacciones se usó un aparato de ensayo que estaba compuesto de un autoclave de acero inoxidable de 970 ml ("reactor de despolimerización" R1) y un autoclave de acero inoxidable de 1700 ml ("reactor de polimerización" R2) que estaban unidos a través de un puente calentable y bloqueable con una válvula para la transferencia del gas de formaldehído generado en R1 entre sí. El puente consistía en dos capilares de 1/4 pulgadas calentables que estaban unidos a través de un recipiente de acero inoxidable de 200 ml calentable que estaba lleno de 100 g de tamiz molecular anhidro A3 como absorbente de agua. Ambos reactores estaban equipados con el agitador de árbol hueco y manómetro y se podían calentar independientemente entre sí. El aporte de gas a R1 se realizó a través de un tubo de inmersión. La velocidad de dosificación $m_{in,R1}$ con un regulador de caudal (MFC 1, capacidad: 6 l/min, para argón o nitrógeno como gas portador) o con un regulador de flujo de Coriolis (CFC1, capacidad: 700 g/h, para CO₂ como gas portador). La corriente de gas enriquecida en formaldehído se condujo a través del puente de R1 a R2. R2 disponía de un aporte de gas adicional para CO₂, cuya velocidad de dosificación m_{CFC2} se reguló a través de un regulador de flujo de Coriolis independiente (CFC2, capacidad: 700 g/min). Adicionalmente, R2 disponía de una conducción de entrada de líquido a través de la cual se dosificó epóxido. La dosificación del epóxido se realizó exponiendo en el recipiente de reserva de epóxido a gas de nitrógeno a una presión que se encontraba al menos 10 bar por encima de la presión de reacción p, regulándose la corriente másica m_{CFC3} a través de un regulador de flujo de Coriolis (CFC3, capacidad: 200 g/min). Una tercera conducción de entrada permitía la dosificación de otros reactivos líquidos a través de una bomba de HPLC. En R2 se encontraba un capilar de 1/4 pulgadas calentable como salida de gas que estaba provisto de un regulador de presión posterior (*back pressure regulator*, regulador de contrapresión BPR) calentable que garantizaba una presión p constante en el sistema de reactor.

Los reactores a presión empleados en los ejemplos tenían una altura (interna) de 21 cm (R1) o 15 cm (R2) y un diámetro interno de 10 cm (R1 y R2). Los reactores estaban equipados de una camisa calentadora eléctrica (150 vatios de potencia calorífica máxima). Además, los reactores estaban equipados con un tubo de introducción, así como en cada caso una sonda térmica de 6 mm de diámetro que sobresalía hasta 60 mm sobre el suelo adentrándose en el reactor.

En el caso del agitador de árbol hueco empleado en los ejemplos se trataba de un agitador de árbol hueco en el que se introducía el gas a través de un árbol hueco del agitador en la mezcla de reacción. El cuerpo agitador colocado

en el árbol hueco presentaba cuatro brazos, tenía un diámetro de 50 mm y una altura de 19 mm. En cada extremo del brazo estaba colocada una salida de gas que presentaba un diámetro de 3 mm. Mediante el giro del agitador se generaba una presión negativa de tal manera que se aspiraba el gas (CO₂ y/o argón o nitrógeno y dado el caso formaldehído) que se encontraba sobre la mezcla de reacción y se condujo a través del árbol hueco del agitador a la mezcla de reacción.

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno y reacción con 4-toluilisocianato

Se dispusieron en R1 60,61 g (2,02 mol) de paraformaldehído, 1,60 g (4,9 mmol) de ácido 4-dodecylbencenosulfónico, 1,34 g (4,7 mmol) de pentóxido de fósforo y 60 ml de undecano. La mezcla se agitó a 50 rpm. Se dispusieron en R2 50,90 g de PEC-1 (25,5 mmol) y 0,41 g (0,65 mmol) de dilaurato de dibutilestano (DBTL) y la mezcla se agitó a 400 rpm. La presión nominal de BPR se ajustó a $p = 20$ bar y todo el sistema se expuso con el puente abierto a través de CFC1 a CO₂ hasta la presión nominal. Después de alcanzar la presión nominal se ajustó $\dot{m}_{in,R1}$ a 300 g/h y la presión del sistema y $\dot{m}_{in,R1}$ se mantuvo constante a lo largo del tiempo de reacción. El puente delante del absorbedor se calentó a 140 °C, el absorbedor y el trasvase R2 a 120 °C. El espacio interior de R2 y los capilares de salida de gas se calentaron a 60 °C, el BPR a 140 °C. Después de alcanzar las temperaturas teóricas para puente, R2, salida de gas y BPR se calentó el espacio interior de R1 a 125 °C y se introdujo a lo largo de 7 h formaldehído gaseoso en R2. A continuación, $\dot{m}_{in,R1}$ se puso en 0 g/h, se bloqueó el puente y se enfriaron R1 y R2 a 25 °C. A continuación se introdujo con agitación una solución de 8,6 g (0,064 mol) de 4-toluilisocianato en 25 ml de diclorometano con un caudal de 5 ml/min a través de la bomba de HPLC en R2. A continuación, la mezcla de reacción en R2 se continuó agitando a 25 °C con 400 rpm durante 18 h. A continuación se evacuó la sobrepresión a través del BPR y se abrieron los recipientes de reacción. En R2 se halló un aceite viscoso incoloro con partículas sólidas incoloras. El aumento de peso en R2 durante la reacción ascendió a 52,11 g. Menos la masa dosificada de 4-toluilisocianato y diclorometano, esto se corresponde con una transferencia de 10,26 g (0,342 mol) de formaldehído. El producto se diluyó con 100 ml de cloroformo y se filtró a través de un filtro de papel. Después de retirar los componentes volátiles del filtrado a presión reducida se obtuvieron 44,04 g de un aceite incoloro claro.

Viscosidad: 2,24 Pa·s

Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se establecieron dos niveles de descomposición:

Nivel 1: temperatura de descomposición 144,83 °C, pérdida relativa de peso 11,06 %.

Nivel 2: temperatura de descomposición 341,54 °C, pérdida relativa de peso 79,64 %.

Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno se estableció un peso molecular promedio en número de $M_n = 2956$ g/mol y un índice de polidispersidad $PDI = 1,12$.

La disminución aparente del peso molecular promedio en número con respecto a PEC-1 se debe a la interacción modificada del producto con el material de la columna y no se corresponde con una disminución real del peso molecular medio, tal como se mostró mediante espectroscopía de RMN de ¹H.

Espectroscopía de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 0,82-0,92$ (m, 7,14 H), 1,04-1,20 (m, 97,36 H, PE-CH₃), 1,21-1,35 (m, 25,96 H, PEC-CH₃), 2,19-2,38 (m, 6,00 H, TC-CH₃), 3,18-4,31 (m, 116,70 H, PE-CH/PE-CH₂/PEC-CH₂), 4,69-5,05 (m, 32,93 H, OCH₂O/PEC-CH), 5,11-5,48 (m, 7,81 H, OCH₂O), 6,87-7,26 (m, 10,05 H, TC-CH_{ar}) ppm.

La fórmula molecular promedio según la espectroscopía de RMN de ¹H es TC-O-PE_{32,45}-PEC_{8,65}-(CH₂O)_{16,05}-TC. Por lo tanto, el producto contiene como promedio 16,05 grupos oximetileno por molécula.

El peso molecular promedio según espectroscopía de RMN de ¹H es 3534 g/mol.

Espectroscopía de RMN de ¹³C-APT (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 13,7$ (-), 14,7 (-), 15,7 (-), 16,2 (-), 16,8 (-), 19,9 (-, Tol-CH₃), 20,3 (-, Tol-CH₃), 22,2 (+), 28,9 (+), 29,2 (+), 31,4 (+), 62,2 (+), 63,0 (+), 69,8 (+), 69,9 (+), 70,8 (+), 70,9 (+), 71,2 (+), 71,3 (+), 72,5 (+), 72,9 (+), 73,1 (+), 73,3 (-), 73,5 (-), 74,5 (-), 74,6 (-), 74,7 (-), 74,9 (-), 75,0 (-), 75,2 (-), 75,3 (-), 77,3 (-), 82,1 (+, O-CH₂O), 85,4 (+, O-CH₂O), 85,6 (+, O-CH₂O), 86,0 (+, O-CH₂O), 88,3 (+, O-CH₂O), 86,1 (+, O-CH₂O), 87,5 (+, O-CH₂O), 87,6 (+, O-CH₂O), 87,9 (+, O-CH₂O), 88,1 (+, O-CH₂O), 88,6 (+, O-CH₂O), 90,1 (+, O-CH₂O), 90,3 (+, O-CH₂O), 91,0 (+, O-CH₂O), 91,4 (+, O-CH₂O), 91,5 (+, O-CH₂O), 91,7 (+, O-CH₂O), 93,0 (+, O-CH₂O), 94,5 (+, O-CH₂O), 114,2 (-, TC-CH_{ar}), 114,3 (-, TC-CH_{ar}), 118,5 (-, TC-CH_{ar}), 120,5 (-, TC-CH_{ar}), 128,9 (-, TC-CH_{ar}), 129,2 (-, TC-CH_{ar}), 131,7 (+), 130,7 (+), 132,2 (+), 135,1 (+, TC-C-NH-), 145,8 (+, TC-NH-C(O)-O), 152,2 (+, TC-NH-C(O)-O), 153,8 - 154,3 (+, TC-NH-C(O)-O) ppm.

La aparición de múltiples señales en el espectro de RMN de ¹H en el intervalo de 4,7 a 5,5 ppm, así como múltiples señales con polaridad positiva en el espectro de RMN de ¹³C-APT en el intervalo de 82,1 a 94,5 ppm muestra la presencia de grupos oximetileno químicamente no equivalentes en bloques (CH₂O)_n con diferentes longitudes de cadena.

Espectroscopía de IR: $\nu = 3349$ (b, vw, ν [NH]), 2971 (w), 2925 (w), 2870 (w), 1742 (m, ν [C=O]), 1617 (vw), 1600 (vw), 1522 (w), 1452 (w), 1374 (w), 1347 (vw), 1315 (vw), 1255 (s), 1160 (w), 1096 (s), 1014 (w), 968 (w), 928 (w), 854 (vw), 817 (w), 790 (w), 754 (w), 665 (vw), 511 (vw) cm⁻¹.

El espectro de IR no es idéntico ni con el espectro de IR de paraformaldehído ni con el espectro de IR de PEC-1. Las vibraciones de estiramiento de NH- y C=O- se pueden asignar a las unidades de carbamato. La aparición de estas bandas demuestra que la reacción de los grupos OH terminales con tolisocianato ha tenido éxito. La ausencia de una banda de NCO en 2261 cm^{-1} muestra que no está contenido 4-tolisocianato libre en el producto. La aparición de una nueva banda en 968 cm^{-1} señala la presencia de grupos oximetileno. El ejemplo 1 de acuerdo con la invención demuestra la preparación de un copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno y posterior reacción de los grupos hidroxilo funcionales con un isocianato.

Ejemplo 2: preparación de un poli(oxipropileno)carbonato-diol y reacción hasta dar un copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno bicarboxi funcional

Se dispusieron en R1 180,33 g (6,011 mol) de paraformaldehído, 4,18 g (0,013 mol) de ácido 4-dodecylbencenosulfónico, 3,2 g (0,011 mol) de pentóxido de fósforo y 100,06 g de parafina. Se dispusieron en R2 248,5 g de PET-1 y 0,105 g de catalizador de DMC (8322 PCA). El BPR se ajustó a una presión teórica de 1 bar y el reactor se lavó con argón durante 10 min con la salida de gas abierta. A continuación se expuso R2 a vacío con una bomba de membrana a 50 mbar a vacío de bomba y el reactor se calentó a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura interna. Después de alcanzar la temperatura se continuó con la exposición a vacío durante 30 min. A continuación se interrumpió la conexión con la bomba de vacío, el BPR se puso en 20 bar y se alimentó R2 hasta el alcanzar este valor con $\dot{m}_{\text{CFC}_2}$ 500 g/h de CO_2 . A continuación se introdujeron con agitación a 700 rpm con $\dot{m}_{\text{CFC}_3}$ = 60 g/h 3 pulsos de 25 g (0,43 mol) cada uno de óxido de propileno en R2, compensándose después de cada impulso la caída de presión mediante dosificación de CO_2 y esperándose antes de cada adición posterior de óxido de propileno hasta que no se observaba caída adicional de presión. Después de que hubiera terminado la reacción del tercer impulso de óxido de propileno (no se podía observar caída adicional de presión), se ajustó la presión en R2 con CO_2 a 20 bar y se dosificaron de forma continua con agitación a 700 rpm con $\dot{m}_{\text{CFC}_3}$ = 60 g/h en total 100 g (1,72 mol) de óxido de propileno. Después de finalizar la adición, R1 se sometió a 20,5 bar de CO_2 y se abrió el puente entre R1 y R2. El flujo másico $\dot{m}_{\text{in},\text{R1}}$ (CO_2) se ajustó en 300 g/h. El puente se calentó delante del absorbedor a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, el absorbedor y el trasvase a R2 a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, los capilares de salida de gas a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y BPR a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$. R2 se enfrió a una temperatura interna de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de alcanzar la temperatura, se introdujo a través de la bomba de HPLC con un caudal de 5 ml/min una solución de 7,22 g (0,011 mol) de dilaurato de dibutilestano (DBTL) en 25 ml de diclorometano en R2. Después se calentó R1 con agitación a 50 rpm a $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura interna y después de alcanzar la temperatura se introdujo a lo largo de 5 h formaldehído gaseoso en R2. A continuación se interrumpió el aporte de CO_2 , se bloqueó el puente y se enfrió R1 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. R2 se introdujo con agitación a 400 rpm con la bomba de HPLC con un caudal de 10 ml/min una solución de 57,05 g (0,05 mol) de anhídrido de ácido glutárico en 100 ml de diclorometano. Después de finalizar la adición, la temperatura interna en R2 se elevó a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 18 h a 400 rpm. A continuación se evacuó la presión y se enfriaron R1 y R2 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. La pérdida de peso en R1 ascendió a 89,16 g. En R2 se hallaron 655,42 g de un aceite viscoso amarillo con partículas sólidas incoloras. Este se diluyó con 100 ml de cloroformo y se filtró a través de un filtro de papel. Después de retirar los componentes volátiles del filtrado a presión reducida se obtuvieron 463,27 g de un aceite amarillo claro.

Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno se estableció un peso molecular promedio en número $M_n = 2091\text{ g/mol}$ y un índice de polidispersidad $\text{PDI} = 1,35$. Viscosidad: $0,52\text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se establecieron dos niveles de descomposición:

- Nivel 1: temperatura de descomposición $142,40\text{ }^{\circ}\text{C}$, pérdida relativa de peso 6,80 %.
- Nivel 2: temperatura de descomposición $379,64\text{ }^{\circ}\text{C}$, pérdida relativa de peso 80,28 %.

Para establecer el primer nivel de descomposición se aplicó un procedimiento de evaluación horizontal.

Índice de acidez: $52,6\text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$. A partir de esto resulta un peso molecular promedio $M.W. = 2129\text{ g/mol}$.

Espectroscopía de RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,82\text{--}0,99$ (m, 2,49 H), $0,99\text{--}1,23$ (m, 86,73 H, PE- CH_3), $1,23\text{--}1,39$ (m, 7,90 H, PEC- CH_3), $1,48$ (d, $J = 6,0\text{ Hz}$, 2,29 H, cPC- CH_3), $1,87\text{--}1,99$ (m, 3,91 H, Gt- CH_2), $2,32\text{--}2,47$ (m, 8,00 H, Gt-C(O) CH_2), $3,17\text{--}3,79$ (m, 87,29 H, PE-CH/PE- CH_2 /PEC- CH_2), $3,81\text{--}3,95$ (m, 1,97 H), $4,02$ (dd, $J = 8,2\text{ Hz}$, 1,01 H, cPC- CH_2), $4,57$ (dd, $J = 7,5\text{ Hz}$, 0,72 H, cPC- CH_2), $4,69\text{--}4,94$ (m, 5,62 H, OCH_2O /PEC-CH/cPC-CH), $5,13$ (s, 3,09 H, OCH_2O), $5,27$ (s, 0,11 H, OCH_2O), $5,27\text{--}5,39$ (m, 3,14 H, OCH_2O) ppm.

La fórmula molecular promedio según la espectroscopía de RMN de ^1H es Gt-OPE_{28,91}-PEC_{2,63}-(CH_2O)_{4,29}-Gt. Por tanto, el producto contiene como promedio 4,29 grupos oximetileno por molécula.

El peso molecular promedio según la espectroscopía de RMN de ^1H es 2323 g/mol .

Espectroscopía de RMN de ^{13}C -APT (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 13,0$ (-), $13,6$ (-), $16,2$ (-), $16,6$ (-), $16,7$ (-), $16,8$ (-), $17,1$ (-), $17,5$ (-), $17,6$ (-), $17,9$ (-), $18,1$ (-), $18,8$ (-), $19,2$ (+), $19,3$ (+), $19,4$ (+), $19,5$ (+), $19,6$ (+), $22,1$ (+), $24,3$ (+), $24,5$ (+), $25,7$ (+), $26,1$ (+), $28,6$ (+), $28,8$ (+), $29,0$ (+), $29,1$ (+), $31,3$ (+), $32,1$ (+), $32,3$ (+), $32,6$ (+), $32,8$ (+), $32,9$ (+), $33,3$ (+), $65,1$ (-), $66,6$ (-), $66,7$ (-), $70,1$ (+), $72,4$ (+), $72,6$ (+), $72,7$ (+), $72,9$ (-), $73,2$ (-), $73,3$ (-), $73,9$ (-), $73,9$ (-), $74,4$ (-), $74,5$ (-), $74,6$ (-), $74,8$ (-), $74,8$ (-), $74,9$ (-), $76,0$ (-), $76,0$ (-), $84,3$ (+, O- CH_2 -O), $84,9$ (+, O- CH_2 -O), $87,8$ (+, O- CH_2 -O), $88,5$ (+, O- CH_2 -O), $88,8$ (+, O- CH_2 -O), $89,3$ (+, O- CH_2 -O), $89,6$ (+, O- CH_2 -O), $90,0$ (+, O- CH_2 -O), $90,1$ (+,

O-CH₂-O), 91,7 (+, O-CH₂-O), 92,9 (+, O-CH₂-O), 153,7 (+, C=O, PEC), 153,8 (+, C=O, PEC), 154,2 (+, C=O, PEC), 154,3 (+, C=O, PEC), 171,6 (+), 171,7 (+), 171,8 (+), 175,0 (+), 175,2 (+) ppm.

Tanto en el espectro de RMN de ¹H como de ¹³C se observaron señales de grupos polietercarbonato (PEC) y grupos oximetileno (OCH₂O). La aparición de múltiples señales en el espectro de RMN de ¹H en el intervalo de 4,4 a 5,2 ppm así como múltiples señales con polaridad positiva en el espectro de RMN de ¹³C-APT en el intervalo de 84,3 a 92,9 ppm, muestran la presencia de grupos oximetileno químicamente no equivalentes en bloques (CH₂O)_n con diferentes longitudes de cadena. La aparición de señales de carbonato en el espectro de RMN de ¹³C-APT a de 153 a 155 ppm muestra la presencia de unidades de polietercarbonato.

Espectroscopía de IR: ν = 2971 (vw), 2930 (w), 2896 (w), 2869 (w), 1811 (w, ν [C=O; cPC]), 1737 (m, ν [C=O]; PEC), 1617 (vw), 1453 (w), 1373 (w), 1345 (vw), 1296 (vw), 1262 (w), 1094 (s), 1012 (w), 968 (w), 928 (vw), 865 (vw), 776 (vw), 734 (vw), 524 (vw) cm⁻¹.

El espectro de IR no es idéntico ni con el espectro de IR de paraformaldehído ni con el espectro de IR de PET-1. La banda en 1737 cm⁻¹ muestra la presencia de bloques de polietercarbonato. La aparición de una banda en 968 cm⁻¹ señala la presencia de grupos oximetileno.

Tanto los datos de espectroscopía de RMN como de IR demuestran sin duda la composición del producto de bloques de polietercarbonato y polioximetileno.

El Ejemplo 2 de acuerdo con la invención demuestra la preparación de un copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno carboxi funcional, habiéndose realizado la preparación del bloque de polietercarbonato y la preparación del bloque de polioximetileno sucesivamente en el mismo recipiente de reacción sin purificación intermedia del polietercarbonato.

Ejemplo comparativo 1: estabilidad térmica de homopolímeros de polioximetileno

Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se examinó la estabilidad térmica de paraformaldehído como representante de homopolímeros de polioximetileno oligoméricos. Se establecieron dos niveles de descomposición:

Nivel 1: temperatura de descomposición 128,87 °C, pérdida relativa de peso 61,83 %.

Nivel 2: temperatura de descomposición 155,38 °C, pérdida relativa de peso 16,38 %.

La comparación de los Ejemplos 1 y 2 con el Ejemplo comparativo 1 muestra que los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de acuerdo con la invención presentan con respecto a homopolímeros de polioximetileno oligoméricos una mayor estabilidad térmica. Así, los copolímeros de bloques de polietercarbonato de acuerdo con la invención obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 presentan tanto en el primer como en el segundo nivel de descomposición mayores temperaturas de descomposición que el homopolímero de polioximetileno oligomérico examinado en el Ejemplo comparativo 1 (144,83 o 142,40 °C frente a 128,87 °C en el primer nivel, así como 341,54 o 379,64 °C frente a 155,38 °C en el segundo nivel). Además, los copolímeros de bloques de polietercarbonato de acuerdo con la invención obtenidos en los Ejemplos 1 y 2 en el primer nivel de descomposición se ven afectados por una pérdida relativa de peso bastante menor que el homopolímero de polioximetileno examinado en el Ejemplo comparativo 1 (11,06 o 6,8 % frente a 61,83 % de pérdida de peso en el nivel 1).

Ejemplo 3: reacción del copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno bicarboxi funcional obtenido en el Ejemplo 2 con éter de fenilglicidilo

En un matraz de vidrio se pesaron 50 g del copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno bicarboxi funcional obtenido en el Ejemplo 2 con 14,06 g (97,2 mmol) de éter de fenilglicidilo y 0,25 g (0,94 mmol) de trifenilfosfina y se agitó a reflujo y durante 18 h a 80 °C, cambiando el color de la mezcla de amarillo a naranja. El producto se continuó empleando tal como se obtuvo.

Número de OH: 383, mg_{KOH}/g. A partir de esto resulta un peso molecular promedio en número de 2924 g/mol.

El número de OH muestra que la reacción del copolímero de bloques de poli(oxipropileno)carbonato-polioximetileno terminado con carboxi con éter de fenilglicidilo hasta dar un copolímero de bloques de polioximetileno terminado con hidroxilo tuvo éxito.

Espectroscopía de RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,79-0,98 (m, 2,59 H), 0,98-1,19 (m, 86,81 H, PE-CH₃), 1,92-1,30 (m, 6,60 H, PEC-CH₃), 1,45 (d, J = 6,4 Hz, 2,00 H, cPC-CH₃), 1,88-1,99 (m, 3,88 H, Gt-CH₂), 2,32-2,45 (m, 8,00 H, Gt-C(O)CH₂), 2,71-2,32 (m, 1,02 H), 2,87 (t, J = 4,4 Hz, 1,05 H), 3,23-3,75 (m, 87,93 H, PE-CH/PE-CH₂/PEC-CH₂), 3,75-3,78 (m, 2,07 H), 3,87-3,95 (kb, 4,95 H, PGE-CH₂/cPC-CH₂), 4,08-4,31 (kb, 5,39 H, PGE-CH/PGE-CH₂), 4,51 (dd, J = 8,1 Hz, 0,64 H, cPC-CH₂), 4,74-4,91 (m, 4,91 H, PEC-CH/cPC-CH/OCH₂O), 5,12 (s, 1,53 H, OCH₂O), 5,18-5,21 (m, 0,37 H, OCH₂O), 5,27 (s, 2,42 H, OCH₂O), 5,29-5,38 (m, 2,34 H, OCH₂O), 6,84-6,96 (m, 7,55 H, PGE-CH_{ar}), 7,21-7,28 (m, 5,49 H, PGE-CH_{ar}) ppm.

El espectro de RMN de ¹H muestra nuevas señales en el intervalo 3,87-4,31 ppm así como en el intervalo aromático (6,84-7,28) que señalan la incorporación de éter de fenilglicidilo en forma de grupos 2-hidroxi-3-fenoxipropiloxy PhOCH₂-CH(OH)-CH₂-O- (asignado como PGE-CH₂ o PGE-CH). Para la parte relativa de grupos PGE se aplica n_{PGE}

$= [I_{\text{PGE-CH}} + I_{\text{PGE-CH}_2} - I_{\text{CPC-CH}_3} / 3] / 5 = 1,93$. Así es $n_{\text{Gt}} : n_{\text{PGE}} = 1,04$. Esto muestra que ha reaccionado el 96 % de los grupos terminales glutarato con éter de fenilglidílico.

La fórmula molecular promedio según espectroscopía de RMN de ^1H es $\text{PGE-Gt-OPE}_{28,94}\text{-PEC}_{2,20}\text{-(CH}_2\text{O)}_{4,35}\text{-Gt-PGE}$. Frente a la fórmula molecular del producto del Ejemplo 2, por tanto no se observa ningún cambio sustancial de la parte de PEC y CH_2O .

El peso molecular promedio según la espectroscopía de RMN de ^1H es 2583 g/mol.

Espectroscopía de RMN de ^{13}C -APT (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 17,2$ (-), 17,4 (-), 17,5 (-), 17,7 (-), 18,1 (-), 18,3 (-), 18,5 (-), 19,5 (-), 19,8 (+), 19,9 (+), 20,1 (+), 20,1 (+), 22,7 (+), 25,0 (+), 25,1 (+), 29,4 (+), 29,6 (+), 31,9 (+), 32,8 (+), 33,0 (+), 33,1 (+), 33,3 (+), 44,7 (+), 50,2 (-), 65,5 (+), 66,2 (+), 68,4 (-), 68,6 (+), 68,7 (+), 70,6 (+), 72,9 (+), 72,9 (+), 73,0 (+), 73,4 (+), 74,5 (+), 74,9 (-), 75,0 (-), 75,1 (-), 75,4 (-), 75,4 (-), 75,8 (+), 75,9 (+), 84,5 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 84,9 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 85,6 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 88,5 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 88,7 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 89,7 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 90,9 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 92,3 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 93,0 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 93,1 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 93,6 (+, O- $\text{CH}_2\text{-O}$), 114,6 (-), 114,7 (-), 121,2 (-), 121,3 (-), 129,5 (-), 129,6 (-), 158,3 (+, C=O, PEC) ppm.

Espectroscopía de IR: $\nu = 3449$ (b, w $\nu[\text{OH}]$), 2970 (w), 2931 (w), 2869 (w), 1808 (w, $\nu[\text{C=O}]$; cPC), 1737 (m, $\nu[\text{C=O}]$; PEC), 1600 (w), 1496 (vw), 1453 (w), 1373 (w), 1343 (vw), 1296 (vw), 1244 (w), 1096 (s), 1014 (w), 928 (vw), 862 (vw), 814 (vw), 755 (w), 735 (vw), 692 (vw) cm^{-1} .

Ejemplo 4: reacción del copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno bicarboxi funcional obtenido en el Ejemplo 2 con isocianato 1

En un vaso de precipitados se dispusieron 10 g del copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno bicarboxi funcional obtenido en el Ejemplo 2, 0,5 ml de agua y 20 mg (0,032 mmol) de DBTL y la mezcla se calentó a 60 °C. A continuación se añadió con agitación 1,21 g de isocianato 1 y la mezcla se agitó de forma intensa durante 15 s, endureciendo la mezcla. Se obtuvo un sólido incoloro, no transparente, de tipo vítreo.

Los Ejemplos 3 y 4 demuestran la reacción de un copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno carboxi funcional con epóxidos o isocianatos.

Ejemplo 5: reacción del copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno bihidroxi funcional obtenido en el Ejemplo 3 con isocianato 1

En un vaso de precipitados se dispusieron 10 g del copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno bihidroxi funcional obtenido en el Ejemplo 2, 0,5 ml de agua y 20 mg (0,032 mmol) de DBTL y la mezcla se calentó a 60 °C. A continuación se añadió con agitación 1,21 g de isocianato 1 y la mezcla se agitó de forma intensa durante 15 s, endureciendo la mezcla. Se obtuvo un sólido amarillento, no transparente, de tipo vítreo.

El Ejemplo 5 demuestra la reacción de un copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno hidroxifuncionalizado con isocianatos.

Ejemplo 6: preparación de un poli(oxipropilen)carbonato-diol y reacción hasta dar un copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno bihidroxi funcional

Se dispusieron en R1 179,39 g (5,98 mol) de paraformaldehído, 3,93 g (0,012 mol) de ácido 4-dodecilsulfónico, 3,32 g (0,011 mol) de pentóxido de fósforo y 101,09 g de parafina. En R2 se dispusieron 252,30 g de PET-1 y 0,103 g de catalizador de DMC. En BPR se ajustó a una presión teórica de 1 bar y el reactor se lavó con nitrógeno durante 10 min con la salida de gas abierta. A continuación, R2 se sometió a vacío con una bomba de membrana a 50 mbar de vacío de bomba y el reactor se calentó a una temperatura interna de 130 °C. Después de alcanzar la temperatura se continuó con la exposición a vacío durante 30 min. A continuación se interrumpió la conexión con la bomba de vacío, BPR se puso en 20 bar y se alimentó R2 hasta alcanzar este valor con $\dot{m}_{\text{CFC}_2} = 500$ g/h de CO_2 . A continuación se introdujeron con agitación a 700 rpm con $\dot{m}_{\text{CFC}_3} = 60$ g/h 3 impulsos cada uno de 25 g (0,43 mol) de óxido de propileno en R2, compensándose después de cada impulso la caída de presión mediante dosificación de CO_2 y esperándose antes de cada adición posterior de óxido de propileno hasta que no se podía observar una caída adicional de presión. Después de que hubiera terminado la reacción del tercer impulso de óxido de propileno (no se podía observar caída adicional de presión), la presión en R2 se ajustó con CO_2 a 20 bar y se redujo la temperatura interna en R2 a 100 °C. El puente se calentó delante del absorbedor a 140 °C, el absorbedor y el trasvase R2 a 120 °C, los capilares de salida de gas a 60 °C y BPR a 140 °C. Después se sometió R1 con $\dot{m}_{\text{in,R1}} = 500$ g/h de CO_2 a una presión de 20,5 bar. Después de alcanzar la presión se redujo el flujo másico $\dot{m}_{\text{in,R1}}$ a 300 g/h, se abrió el puente entre R1 y R2 y se calentó R1 con agitación a 200 rpm a 125 °C de temperatura interna. Con agitación a 1000 rpm se introdujo ahora a lo largo de 2 horas formaldehído gaseoso en R2. A continuación se interrumpió el aporte de CO_2 , se bloqueó el puente y R1 se refrigeró 25 °C. En R2 se introdujeron a 100 °C con $\dot{m}_{\text{CFC}_3} = 60$ g/h en total 25 g (0,43 mol) de óxido de propileno. Después de finalizar la adición, la mezcla de reacción se continuó agitando a 100 °C durante 18 horas con 400 rpm. A continuación se evacuó la presión en R2. La pérdida de peso en R1 durante la reacción ascendió a 42,97 g, el aumento de peso en R2 en total a 111,16 g. Menos el óxido de propileno dosificado, esto da un aporte de formaldehído de 11,16 g (0,37 mol) de formaldehído. En R2 se halló un aceite coloreado débilmente en rosa con partículas sólidas incoloras. Este se diluyó con 100 ml de cloroformo y se filtró a través de un filtro de papel. Después de retirar los componentes volátiles del filtrado a presión

reducida se obtuvieron 335,75 g de un aceite coloreado débilmente en rosa, claro.

Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno se estableció un peso molecular promedio en número $M_n = 1282$ g/mol y un índice de polidispersidad $PDI = 1,17$.

Número de OH = 80,6 mg_{KOH}/g. A partir de esto resulta un peso molecular promedio de 1390 g/mol.

- 5 Espectroscopía de RMN de ^1H : (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,91\text{--}0,97$ (m, 0,53 H), 0,98–1,20 (m, 97,13 H, PE-CH₃), 1,20–1,31 (m, 3,37 H, PEC-CH₃), 1,46 (d, $J = 6,2$ Hz, 4,83 H, cPC-CH₃), 2,27 (s, 1,00 H), 3,07–3,94 (m, 101,33 H, PE-CH/PE-CH₂/PEC-CH₂), 3,99 (t, $J = 7,7$ Hz, 1,65 H, cPC-CH₂), 4,52 (t, $J = 7,7$ Hz, 1,50 H, cPC-CH₂), 4,65–4,91 (m, 3,85 H, OCH₂O/PEC-CH/cPC-CH), 5,12 (s, 1,47 H, OCH₂O) ppm.

- 10 Según espectroscopía de RMN de ^1H , la relación PE : PEC : (CH₂O) en el producto asciende a 28,91 : 1,00 : 1,16. Con un peso molecular de 1390 g/mol (determinado a través del número OH) esto da una fórmula molecular promedio HO-PE_{21,97}-PEC_{0,76}-(CH₂O)_{0,88}-H.

En la mezcla de productos están contenidos por tanto copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno.

- 15 Espectroscopía de RMN de ^{13}C -APT (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 16,4$ (-), 16,5 (-), 16,6 (-), 17,3 (-), 17,4 (-), 17,7 (-), 17,9 (-), 18,2 (-), 18,5 (-), 64,7 (-), 65,2 (-), 65,9 (-), 69,7 (+), 72,1 (+), 72,4 (+), 72,6 (-), 72,8 (+), 73,0 (+), 73,7 (+), 73,8 (+), 73,9 (-), 74,0 (-), 74,1 (-), 74,2 (-), 74,4 (-), 74,5 (-), 74,6 (+), 74,7 (+), 74,9 (+), 75,0 (+), 75,3 (-), 75,4 (-), 76,3 (+), 76,4 (+), 88,9 (+, O-CH₂-O), 89,5 (+, O-CH₂-O), 90,9 (+, O-CH₂-O), 90,9 (+, O-CH₂-O), 91,0 (+, O-CH₂-O), 92,5 (+, O-CH₂-O), 93,3 (+, O-CH₂-O), 93,5 (+, O-CH₂-O), 153,8 (+, C=O, PEC), 153,9 (+, C=O, PEC) ppm.

- 20 La aparición de múltiples señales en el espectro de RMN de ^1H en el intervalo de 4,2 a 5,7 ppm, así como múltiples señales con polaridad positiva en el espectro de RMN de ^{13}C -APT en el intervalo de 85,3 a 92,6 ppm muestra la presencia de grupos oximetileno químicamente no equivalentes en bloques (CH₂O)_n con diferentes longitudes de cadena. La aparición de señales de carbonato en el espectro de RMN de ^{13}C -APT en 153,8 o 153,9 ppm muestra la presencia de unidades de polietercarbonato.

- 25 Espectroscopía de IR: $\nu = 3484$ (b, w $\nu(\text{OH})$), 2970 (vw), 2930 (w), 2896 (w), 2869 (w), 1804 (m, $\nu(\text{C}=\text{O}; \text{cPC})$), 1743 (w, $\nu(\text{C}=\text{O}); \text{PEC}$), 1451 (w), 1373 (w), 1345 (m), 1297 (vw), 1262 (w), 1093 (s), 967 (vw), 926 (w), 839 (vw), 775 (vw), 712 (vw), 662 (vw), 638 (vw), 524 (vw) cm^{-1} .

El espectro de IR no es ni idéntico con el espectro de IR de paraformaldehído ni con el espectro de IR de PET-1. La banda en 1743 cm^{-1} muestra la presencia de bloques de polietercarbonato. La aparición de una banda en 967 cm^{-1} señala la presencia de unidades de oximetileno.

- 30 **Ejemplo 7: preparación de un poli(oxipropilen)carbonato-diol y reacción hasta dar un copolímero de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno bihidroxi funcional**

- Se dispusieron en R1 169,41 g (5,65 mol) de paraformaldehído, 4,00 g (0,012 mol) de ácido 4-dodecilmecenosulfónico, 3,31 g (0,011 mol) de pentóxido de fósforo y 103,41 g de parafina. Se dispusieron en R2 251,00 g de PET-1 y 0,157 g de catalizador de DMC. El BPR se ajustó a presión teórica de 1 bar y el reactor se lavó con nitrógeno durante 10 min con la salida de gas abierta. A continuación, R2 se sometió a vacío con una bomba de membrana con 50 mbar de vacío de bomba y el reactor se calentó a una temperatura interna de 130 °C. Después de alcanzar la temperatura se continuó con la exposición a vacío durante 30 min. A continuación se interrumpió la conexión con la bomba de vacío, el BPR se puso en 20 bar y se alimentó R2 hasta alcanzar este valor con $\dot{m}_{\text{CF}_2} = 500$ g/h de CO₂. A continuación se introdujeron con agitación a 1000 rpm con $\dot{m}_{\text{CF}_3} = 60$ g/h 3 impulsos cada uno de 25 g (0,43 mol) de óxido de propileno en R2, compensándose después de cada impulso la caída de presión mediante dosificación de CO₂ y esperándose antes de cada adición posterior de óxido de propileno hasta que no se podía observar caída adicional de presión. Después de que hubiera terminado la reacción del tercer impulso de óxido de propileno (no se podía observar caída adicional de presión), la presión en R2 se ajustó con CO₂ a 20 bar y se redujo la temperatura interna en R2 a 100 °C. El puente antes del absorbedor se calentó a 140 °C, el absorbedor y el trasvase a R2 a 120 °C, los capilares de salida de gas a 60 °C y de BPR a 140 °C. Después se expuso R1 con $\dot{m}_{\text{in},\text{R1}} = 500$ g/h de CO₂ a una presión de 20,5 bar. Después de alcanzar la presión, el flujo másico $\dot{m}_{\text{in},\text{R1}}$ se redujo a 300 g/h, se abrió el puente entre R1 y R2 y se calentó R1 con agitación a 200 rpm a 125 °C de temperatura interna. Con agitación a 1000 rpm se introdujo ahora a lo largo de 2 horas formaldehído gaseoso en R2. A continuación se interrumpió el aporte de CO₂, se bloqueó el puente y se refrigeró R1 a 25 °C. En R2 se introdujeron a 100 °C con $\dot{m}_{\text{CF}_3} = 60$ g/h en total 25 g (0,43 mol) de óxido de propileno. Después de la finalización de la adición se continuó agitando la mezcla de reacción a 100 °C durante 18 horas. A continuación se evacuó la presión en R2. La pérdida de peso en R1 durante la reacción ascendió a 43,51 g, el aumento de peso en R2 en total a 113,18 g. Menos el óxido de propileno dosificado, esto da un aporte de formaldehído de 13,8 g (0,46 ml) de formaldehído. En R2 se halló un aceite coloreado débilmente en rosa con partículas sólidas incoloras. Este se diluyó con 100 ml de cloroformo y se filtró a través de un filtro de papel. Después de retirar los componentes volátiles del filtrado a presión reducida se obtuvieron 345,63 g de un aceite coloreado débilmente en rosa, claro.

Mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno se estableció un peso a Espectroscopía de RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,90\text{--}0,99$ (m, 0,43 H), 0,99–1,22 (m, 57,66 H, PE-CH₃), 0,1,22–1,39 (m, 3,95 H, PEC-CH₃), 1,46 (d, $J = 6,3$ Hz, 1,11 H, cPC-CH₃), 2,34–2,40 (m, 0,39 H), 2,65–2,72 (m, 0,40 H), 2,88–

2,99 (m, 0,52 H), 3,07-3,96 (m, 61,50 H, PE-CH/PE-CH₂/PEC-CH₂), 4,01 (t, $J = 7,5$ Hz, 0,44 H, cPC-CH₂), 4,57 (t, $J = 8,1$ Hz, 0,26 H, cPC-CH₂), 4,66-4,78 (m, 0,51 H, OCH₂O), 4,78-4,94 (m, 1,52 H, OCH₂O/PEC-CH/cPC-CH), 5,01-5,08 (m, 0,15 H, OCH₂O), 5,11 (s, 1,00 H, OCH₂O) ppm.

- 5 Según espectroscopía de RMN de ¹H, la relación PE : PEC : (CH₂O) en el producto asciende a 25,63 : 1,76 : 1,00. Con un peso molecular de 1397 g/mol (determinado a través del número OH) esto da una fórmula molecular promedio HO-PE_{22,55}-PEC_{1,55}-(CH₂O)_{0,88}-H.

En la mezcla de productos están contenidos por tanto copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno.

- 10 Espectroscopía de RMN de ¹³C-APT (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 16,3$ (-), 16,4 (-), 16,6 (-), 16,7 (-), 17,3 (-), 17,5 (-), 17,8 (-), 17,9 (-), 18,2 (-), 18,6 (-), 46,8 (+), 47,0 (-), 64,7 (-), 64,8 (-), 66,0 (-), 66,0 (-), 69,7 (+), 72,2 (+), 72,5 (+), 72,8 (-), 73,1 (+), 73,9 (+), 73,9 (+), 74,2 (-), 74,3 (-), 74,4 (-), 74,6 (-), 74,7 (+), 74,9 (+), 75,0 (+), 75,1 (+), 75,4 (-), 75,5 (-), 76,3 (+), 76,5 (+), 85,3 (+, O-CH₂-O), 86,1 (+, O-CH₂-O), 86,7 (+, O-CH₂-O), 86,8 (+, O-CH₂-O), 88,3 (+, O-CH₂-O), 88,8 (+, O-CH₂-O), 89,2 (+, O-CH₂-O), 89,8 (+, O-CH₂-O), 90,5 (+, O-CH₂-O), 92,6 (+, O-CH₂-O), 153,8 (+, C=O, PEC), 153,9 (+, C=O, PEC) ppm.

- 15 La aparición de múltiples señales en el espectro de RMN de ¹H en el intervalo de 4,2 a 5,7 ppm, así como múltiples señales con polaridad positiva en el espectro de RMN de ¹³C-APT en el intervalo de 85,3 a 92,6 ppm muestra la presencia de grupos oximetileno químicamente no equivalentes en bloques (CH₂O)_n con diferentes longitudes de cadena. La aparición de señales de carbonato en el espectro de RMN de ¹³C-APT en 153,8 o 153,9 ppm muestra la presencia de unidades de polietercarbonato.

- 20 Espectroscopía de IR: $\nu = 3466$ (b, w ν [OH]), 2969 (vw), 2930 (w), 2869 (w), 1813 (m, ν [C=O; cPC]), 1743 (w, ν [C=O; PEC]), 1451 (w), 1372 (w), 1343 (m), 1296 (vw), 1262 (w), 1094 (s), 1014 (w), 968 (vw), 925 (w), 863 (w), 825 (vw) cm⁻¹.

El espectro de IR no es idéntico ni con el espectro de IR de paraformaldehído ni con el espectro de IR de PET-1. La banda en 1743 cm⁻¹ muestra la presencia de bloques de polietercarbonato. La aparición de una banda en 968 cm⁻¹ señala la presencia de unidades de oximetileno.

- 25 Los Ejemplos 6 y 7 de acuerdo con la invención demuestran la preparación de mezclas de productos que contienen copolímeros de bloques de poli(oxipropilen)carbonato-polioximetileno, habiéndose realizado la preparación del bloque de polietercarbonato y la preparación del bloque de polioximetileno sucesivamente en el mismo recipiente de reacción sin purificación intermedia del polietercarbonato y siendo idéntico el catalizador para la preparación del bloque de polietercarbonato al catalizador para la preparación del bloque de polioximetileno.

30

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que comprende la etapa de la polimerización de formaldehído, **caracterizado porque** la polimerización de formaldehído se realiza en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad Zerewitinoff.
- 5 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, realizándose la polimerización de formaldehído además en presencia de un catalizador.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, realizándose la polimerización además en presencia de un co-monómero.
- 10 4. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, aportándose el formaldehído como formaldehído gaseoso en el recipiente de reacción.
5. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, preparándose el polietercarbonato usado para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno antes de la polimerización del formaldehído en el mismo recipiente de reacción y haciéndose reaccionar sin etapas de purificación.
- 15 6. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, preparándose el polietercarbonato usado para la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno a partir de las sustancias de partida compuesto iniciador, epóxido y dióxido de carbono.
7. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, haciéndose reaccionar con ésteres de ácido carboxílico o carbónico cíclicos la mezcla de productos obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de la polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad Zerewitinoff.
- 20 8. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, haciéndose reaccionar la mezcla de productos obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de la polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad Zerewitinoff, o la mezcla de productos obtenida mediante reacción posterior con ésteres de ácido carboxílico o carbónico cíclicos de acuerdo con la reivindicación 7, mediante reacción con anhídridos cíclicos hasta dar copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno funcionalizados con ácido carboxílico.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, haciéndose reaccionar la mezcla de productos obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de la polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad Zerewitinoff, o la mezcla de productos obtenida mediante reacción posterior con ésteres de ácido carboxílico o carbónico cíclicos de acuerdo con la reivindicación 7 y/o mediante reacción posterior con anhídridos cíclicos de acuerdo con la reivindicación 8, mediante reacción con epóxidos hasta dar copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno hidroxifuncionalizados.
- 30 10. Procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además la etapa de reacción con isocianatos de la mezcla de productos obtenida en la preparación de los copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de la polimerización de formaldehído en presencia de un polietercarbonato con al menos un átomo de H con actividad Zerewitinoff, o de la mezcla de productos obtenida mediante reacción posterior con ésteres de ácido carboxílico o carbónico cíclicos de acuerdo con la reivindicación 7 y/o mediante reacción con anhídridos cíclicos de acuerdo con la reivindicación 8 y/o mediante reacción con epóxidos de acuerdo con la reivindicación 9.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, siendo el isocianato un di- o poliisocianato alifático o aromático y obteniéndose a partir de la reacción un poliuretano o una poliamida como producto.
- 40 12. Uso de copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11 para la preparación de polímeros de poliuretano.
- 45 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, siendo los polímeros de poliuretano materiales esponjados blandos de poliuretano o materiales esponjados duros de poliuretano.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, siendo los polímeros de poliuretano polímeros termoplásticos.
- 50 15. Copolímeros de bloques de polietercarbonato-polioximetileno que se pueden obtener mediante un procedimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11.

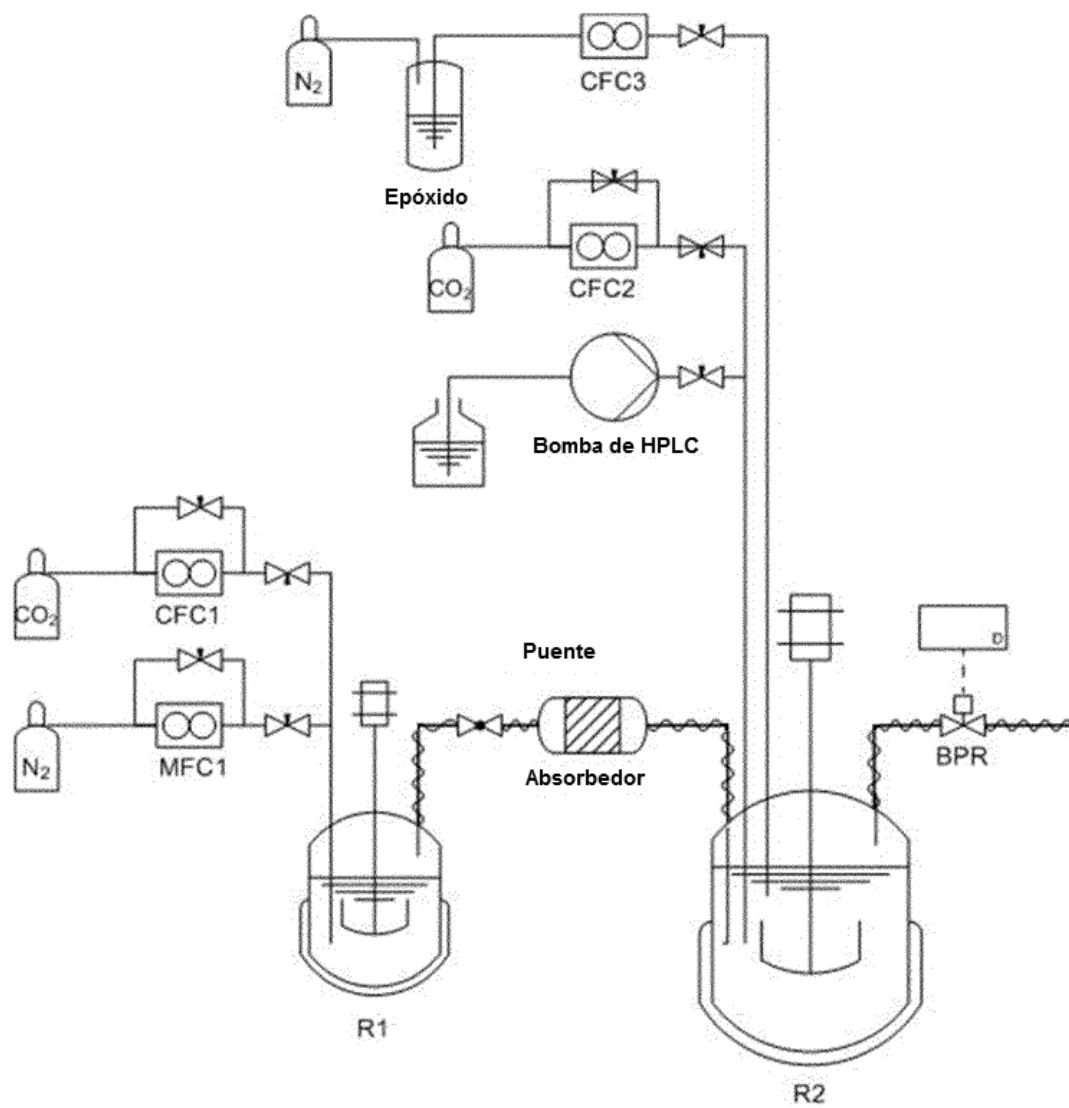


FIG. 1